## Э. Лукевиц, О. А. Пудова

# ФУРАНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

### (OE3OP)

Обобщены методы синтеза, физико-химические и химические свойства фурановых производных железа, кобальта, никеля, родия, палладия, осмия, иридия и платины.

## 1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Соединения со связью Сфурил—М (М — металл VIII группы) известны для железа [1—3], никеля [4], родия [5], палладия [6—12], осмия [13—16], иридия [17—19] и платины [6]. Для их синтеза использовались самые разнообразные методы: прямое металлирование фуранового кольца [5—7, 9—11, 13, 19], литиевый [4, 17] и ртутный [1, 12] синтез, декарбонилирование фуроильных соединений металлов [2, 14], циклизация [8] и некоторые другие.

Прямым металлированием фуранового цикла ряда фурилсодержащих соединений получены производеые родия [5], палладия [6, 7, 9—11], осмия [13], иридия [19] и платины [6]. Так, при термолизе родиевого комплекса (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(PMe<sub>3</sub>)Ph(H) в присутствии фурана при температуре 60 °C в среде гексана с выходом 84% выделен единственный продукт — 2-фурилзамещенный родиевый комплекс. Аналогичная реакция с 2,5-диметилфураном протекает по положению 3 фуранового цикла, а в случае 2,3-дигидрофурана образуется  $\pi$ -комплекс с  $\eta$ <sup>2</sup>-координацией [5].

Фурилсодержащие палладийацетаты получаются при обработке фурана, 2-метилфурана, фурфурола, 2-ацетилфурана и бензофурана [9—11] ацетатом палладия в уксусной кислоте; далее без выделения они использовались в реакциях с ароматическими и винильными соединениями.

R = H, Me, CHO, MeCO

С высокой степенью стерео- и региоселективности проарилировать 2,3-дигидрофуран удалось при действии арилтрифлатов в присутствии аминов и комплексов палладия с (R)-2,2'-бис (дифенилфосфино)-1,1'-бинафтилом [(R)-BINAP]. Основным продуктом данной реакции был (R)-2-арил-2,3-дигидрофуран с высокой оптической чистотой (96%), а (S)-2-арил-2,5-дигидрофуран образуется с низким выходом. Авторы [20] считают, что асимметричное арилирование осуществляется благодаря образованию дигидрофуранового арилиалладиевого промежуточного продукта.

Проведено циклопалладирование и циклоплатинирование фуранового кольца N,N-диметил-2-фуранкарботиоамида соответственно тетрахлорпалладатом лития и тетрахлорплатинатом калия. В результате этой реакции образуются хелатные комплексы, в которых атом металла связан с атомом серы и атомом углерода в положении 2 фуранового кольца. Эти комплексы, в свою очередь, легко и с высоким выходом реагируют с донорными лигандами: Bu<sub>2</sub>S, Bu<sub>3</sub>P, (o-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>As. Кроме соединений с атомом хлора у палладия синтезированы также их бром- и йоданалоги [6].

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \mathbf{Pd}; \ \mathbf{L} = \mathbf{Bu_2S}, \ \mathbf{Bu_3P}, \ \mathbf{Ph_3As}, \ (o\text{-}\mathbf{MeC_6H_4})_3\mathbf{P} \\ \mathbf{M} &= \mathbf{Pt}; \ \mathbf{L} = \mathbf{Bu_2S}, \ \mathbf{Bu_3P} \end{aligned}$$

Тетрахлорпалладат лития реагирует также с N,N-диметил-2(или 3)-фуранкарбоселенамидом [7]. Циклопалладирование протекает по свободному 3- или 2-положению фуранового цикла.

Взаимодействие фурана с триосмиевым комплексом  $[Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2][13]$  и иридиевым  $[Ir(COD)(PMe_3)_3]Cl[19]$  идет через активацию С—Н связи и окислительное присоединение гетероцикла к металлоорганическому фрагменту. По данным рентгеноструктурного анализа, в полученном триосмиевом кластере два атома осмия связаны водородным мостиком и фурановым лигандом, причем фурановый цикл с одним атомом осмия образует  $\sigma$ -связь, а со вторым  $\pi$ -связан за счет двойной С=С связи [13]. В иридиевом комплексе водород находится в mpanc-положении относительно хлора, а 2-фурильная в mpanc-положении относительно PMe3 [19].

Восстановлением осмиевого комплекса (NH<sub>3</sub>)  $_5$ Os (OTf)  $_3$  при действии Mg или Zn/Hg в присутствии избытка фурана или сильвана получены соединения, в которых атом осмия  $_7$ -связан с одной из двойных C=C связей гетероцикла [15, 16].

Замещение атома хлора в mpaнc-хлор [бис (диметилфенилфосфин) ]пентахлорфенилникеле [4] и хлор [бис ( $\eta^4$ -циклогекса-1,3-диен) ]иридии [17] на фурильную и 5-метил-2-фурильную осуществлено обработкой данных комплексов литиевыми производными фурана при охлаждении до 0 °C.

$$R = H(58\%), Me(81\%)$$

$$R = H(58\%), Me(81\%)$$

$$R = H(58\%) + IrCl$$

Фурановые производные ртути использовались для получения соединений железа [1] и палладия [12]. Ди(2-фурил) ртуть и 2-фурилртутьхлорид реагируют с комплексом железа [Et<sub>3</sub>NH]<sup>†</sup>[( $\mu$ -CO)( $\mu$ -RS) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] с образованием биядерного комплекса, в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, один атом железа  $\sigma$ -связан с атомом углерода фуранового кольца в положении 2, а второй  $\pi$ -связан с двойной C=C связью [1]. Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме:

$$+ [Et_3NH][(\mu-CO)(\mu-RS)Fe_2(CO)_6] - Et_3NHCI$$

$$- U_{Hg} - Fe_{Fe} - Fe(CO)_3 - Hg - Fe_{CO} - CO$$

$$- R_{S} - Fe(CO)_3 - CO$$

$$- R_{S} - Fe(CO)_3$$

$$- R_{S} - Fe(CO)_3$$

R = Et, t-Bu, Ph,  $Me_3C_6H_2$ 

2-Фурилпалладийхлорид [12], полученный *in situ* из 2-фурилртутьхлорида и тетрахлорпалладата лития, далее реагирует с олефинами с образованием фурилалкенов и 2,2'-бифурила в качестве примеси.

При исследовании реакционной способности ацильных σ-комплексов циклопентадиенилдикарбонилжелеза с дифенилацетиленом установлено, что 2-фуроильное производное при облучении в среде бензола полностью декарбонилируется [2], а производные сильвана и бензофурана в аналогичных условиях кроме продукта декарбонилирования дают гетероциклические аналоги 2,3-дифенилинденона.

Продукт окислительного присоединения триосмиевого комплекса  $[Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2]$  к фурфуролу легко подвергается термическому декарбонилированию с образованием  $\mu_3$ -гетероциклической системы [14].

$$CHO$$
 +  $[Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2]$   $Os_3(CO)_3$   $Os_3(CO)_3$ 

N-Фурфурилиденметиламин также реагирует с комплексом  $Os_3(CO)_{10}(CH_3CN)_2$  при комнатной температуре в дихлорметане. Однако кроме продукта окислительного присоединения (23%), полученного при расщеплении C—H связи альдиминной группы, получены продукты со

связями  $C_{\phi y p u \pi}$ —Os (17 и 35%), выводы о строении этих комплексов основаны лишь на данных спектров ПМР [14].

$$\begin{array}{c} \text{CO}_{4} \\ \text{CH=NMe} \\ \text{CH=NMe} \\ \text{CO}_{10}(\text{MeCN})_{2}] \\ \text{CH=NMe} \\ \text{CO}_{10}(\text{MeCN})_{2}] \\ \text{Me} \\ \text{CO}_{3} \\ \text{CH=NMe} \\ \text{NMe} \\ \text{NMe} \\ \end{array}$$

1,2-Диметил-3-дицианометиленциклопропан при взаимодействии с комплексом железа  $Fe_3(CO)_{12}$  в толуоле образует продукт внедрения  $Fe(CO)_4$  группы в трехчленный цикл. Одновременно происходит восстановление одной цианогруппы [3].

Строение полученного продукта доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Взаимодействие 3,3-диметил-4-метилтио-1-бутина с  $PdCl_2 \cdot 2PhCN$  в сухом хлористом метилене протекает сложно с образованием смеси пяти продуктов (общий выход 60%), один из которых, по данным рентгеноструктурного анализа, содержит фурановый цикл, связанный с атомом палладия (выход 10%) [8].

Соединения, в которых металл VIII группы связан с дигидро- или тетрагидрофурановым кольцом, немногочисленны и получены, как правило, путем циклизации [21—24]. Для синтеза тетракарбонил( $\eta^2$ -2,5-дигидрофуран) железа использовалась также термическая и фотохимическая конденсация 2,5-дигидрофурана с карбонильными комплексами железа Fe(CO)5 и Fe<sub>2</sub>(CO)9 [25].

Изучена конденсация гидроксиметилалленов с катионом дикарбонил ( $\eta^5$ -циклопентадиенил) ( $\eta^2$ -изобутилен) железа в среде 1,2-диклорэтана при небольшом нагревании [21]. Из алленов с  $R^1=R^2=R^3=R^4=H$  и  $R^1=R^3=H$ ,  $R^2=R^4=Me$  за 15 мин с выходом 84 и 44% соответственно получены катионные комплексы, в которых атом железа  $\eta^2$ -координирован с двойной связью 2,3-дигидрофурана. В аналогичных условиях аллены с  $R^1=R^2=Me$ ,  $R^3=R^4=H$  и  $R^1=R^2=H$ ,  $R^3=R^4=Me$  из-за перегруппировки образуют смесь катионов, а добавление 1 эквивалента N,N-диметиланилина приводит к нейтральным 2,5-дигидрофурановым комплексам железа:

$$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$$
;  $R^1 = R^3 = H$ ;  $R^2 = R^4 = Me$ 

Синтез производного ферроцена, в котором одно из циклопентадиенильных колец конденсировано с тетрагидрофурановым, осуществлен с помощью внутримолекулярной конденсации йодметилата 1-диметиламинометил-2-дифенилгидроксиметилферроцена в моноглиме под действием амида калия. За 6 сут реакция протекает на 79% [22].

$$\begin{array}{c|c} CH_2N^+Me_3I^- \\ \hline \\ CPh_2 \\ Fe & OH \end{array} \begin{array}{c} KNH_2 \\ \hline \\ Fe & Ph \end{array}$$

2-Оксациклопентилиденовые комплексы иридия [23] и платины [24] получены по классическому методу циклизации бут-3-ин-1-ола. При <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопическом исследовании реакции 2-оксациклопентилиденового комплекса иридия с пиридином первоначально наблюдалось образование промежуточного 2-(4,5-дигидрофурил) иридиевого соединения, из которого путем раскрытия дигидрофуранового кольца получен ацильный комплекс [23].

$$\begin{bmatrix} R \\ R \\ Ph_{3}P \\ NCMe \end{bmatrix}^{+} BF_{4}^{-} \xrightarrow{HC \equiv CCH_{2}CH_{2}OH} \begin{bmatrix} R \\ R \\ Ph_{3}P \\ NCMe \end{bmatrix}^{+} BF_{4}^{-} \xrightarrow{R} \begin{bmatrix} R \\ R \\ Ph_{3}P \\ O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R \\ R \\ Ph_{3}P \\ O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R \\ R \\ Ph_{3}P \\ O \end{bmatrix}$$

R = COOMe

При синтезе соединения платины циклизация протекает с образованием двух изомерных (*цис-* и *транс-*) оксациклопентилиденовых комплексов в равном соотношении [24].

Из соединений, в которых атом металла не связан непосредственно с фурановым кольцом, а отделен от него каким-либо углеродным фрагментом, фактически исследованы лишь производные железа (как правило, соединения ферроценового ряда) и кобальта.

Различными методами синтезированы циклодиенильные комплексы железа, содержащие фурановый цикл [26—28]. Так, при нуклеофильном замещении атома водорода в положении 2 фуранового кольца катионом  $\eta^5$ -циклогексадиенильного комплекса железа получено трикарбонил [5-(2-фурил) циклогексади-1,3-енил) ]железо. Реакция протекает через образование промежуточного  $\sigma$ -комплекса. 2-Метилфуран тоже вступает в реакцию, однако в данном случае не удалось определить положение железосодержащего заместителя в фурановом кольце [26].

$$+ \left[ \begin{array}{c} Fe(CO)_3 \\ Fe(CO)_3 \end{array} \right]^+ BF_4^- \qquad \left[ \begin{array}{c} Fe(CO)_3 \\ Fe(CO)_3 \end{array} \right]$$

Изучена комплексация фурилтропилиевой системы с пентакарбонилжелезом. При комнатной температуре в токе азота за 12 ч с низким выходом (11%) получен диенильный комплекс железа, строение которого установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [27].

Второе соединение данного ряда получено конденсацией фенилдиазоацетофенона и трикарбонил (циклогептатриен) железа в присутствии меди при 45 °С. Однако и в данном случае выход невысок (9%), так как в основном образуется димерный комплекс — ди [трикарбонил (циклогептатриен) железо] [28]. Авторы [28] предполагают два возможных пути синтеза трикарбонил [ $(\eta$ -5,6,7,8)-2,3-дифенил-4H-циклогепта [b]фуран] железа: 1,3-диполярное присоединение к двойной связи циклогептатриена с последующим дегидрогенированием или циклопропанирование и перегруппировка образовавшегося кетона через цвиттерионную структуру.

Ферроценовые производные фурана — наиболее широко изученный тип соединений, в которых атом металла не связан с фурановым кольцом. Для их получения использовались классические методы синтеза [29—41]. Легко протекает ацилирование ферроцена 2-фуроилхлоридом по Фриделю—Крафтсу в присутствии безводного алюминийхлорида [29, 30], а полученный 2-фуроилферроцен может быть, в свою очередь, восстановлен под действием LiAlH4/AlCl3 в фурфурилферроцен [31].

Fc = ферроценил

В условиях щелочного катализа (NaOH) ацетилферроцен вступает в реакцию конденсации с фурфуролом [32—35], выход 1-ферроценил-3-(2-фурил)проп-2-ен-1-она составил 58%. Введение бензоильной группы во второе циклопентадиенильное кольцо несколько уменьшает выход продукта [33], а из 1,1'-диацетилферроцена получено соединение, в котором два циклопентадиенильных кольца соединены С5-углеродной цепочкой [34].

Ацетилферроцен реагирует также с метиловым эфиром 2-фуранкарбоновой кислоты с образованием дикетона, который под действием гидразина циклизуется в производное пиразола [37].

1-Ферроценил-2-нитроэтилен вступает в реакцию конденсации с фурфуролом в присутствии метилата натрия. Последний генерирует из нитроэтиленового соединения карбанион, который атакует карбонильную группу фурфурола. Далее при обработке интермедиата соляной кислотой с выходом 35% получен нитроалкенол [38].

При нагревании аминоферроцена с фурфуролом или 5-нитрофурфуролом в течение 1 ч с выходом 82 и 85% соответственно синтезированы азометиновые основания [39].

FcNH<sub>2</sub> + 
$$R \rightarrow CHO$$
  $R = H, NO_2$ 

Синтез ферроцена, содержащего фурановый цикл в мостиковой цепи, осуществлен при взаимодействии 2,5-ди (хлорметил) фурана с 1,1-ферроценилдитиолатом натрия в условиях сильного разбавления. Однако даже в этих условиях выход продукта составил лишь 4% [40].

Для синтеза 2,5-диферроценилфурана [41] и 2-ферроценилбензофурана [42] использовалась реакция циклизации. В первом случае 1,4-диферроценилбутан-1,4-дион был превращен в циклическое соединение при обработке свежеприготовленной полифосфорной кислотой (выход 24%) [39].

Нагреванием o-йодфенола с ферроценилэтинилмедью в пиридине за 8 ч с выходом 85% был получен 2-ферроценилбензофуран [42].

Особенно широкое применение реакция циклизации нашла в синтезе производных дигидро- и тетрагидрофурана, содержащих у гетероцикла ферроценовый заместитель [41, 43—53].

При взаимодействии винилферроцена с трис (3-йодопентан-2,3-дионато) кобальтом в присутствии трифенилфосфина и каталитического количества ацетата двухвалентного палладия получены два структурных изомера ферроценилдигидрофурана, образование которых можно объяснить следующими процессами [43]:

Ферроцен ацилируется ангидридом  $\alpha,\alpha$ -дифенилянтарной кислоты в присутствии хлористого алюминия, а образующаяся в результате реакции  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\gamma$ -ферроценил- $\gamma$ -оксомасляная кислота под действием трифторуксусной кислоты в хлористом метилене циклизуется в 3,3-дифенил-5-ферроценил-2(3H)-фуранон [44].

4-Ферроценилбут-3-ен-1-олы в трифторуксусной кислоте превращаются в карбкатионы, стабилизированные ферроценильным заместителем. Если их обработать избытком насыщенного водного раствора карбоната натрия, то с выходом 84...88% образуются 2-ферроценилтетрагидрофураны [45].

R = H, Me

Наиболее удобным и изученным методом синтеза 2-ферроценил- и 2,5-диферроценилтетрагидрофуранов является циклизация γ-гликолей ферроценового ряда [41, 46—49]. Реакция протекает как в присутствии дегидратирующего агента (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [41, 49], так и при вакуумной перегонке гликоля [42—48] с высоким, часто почти количественным, выходом.

FcCRCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> 
$$\overline{\phantom{a}}$$
  $\overline{\phantom{a}}$   $\overline{\phantom{a}}$ 

При обработке 1-гидрокси-1-фенилэтилферроцена в гексане молекулярным кислородом над силикагелем или кислой окисью алюминия образуется ряд продуктов окислительной димеризации, среди которых обнаружены  $\mu$ си  $\mu$ 

R = H, Me

Почти аналогично протекает окисление 1,1'-дивинилферроцена в присутствии Си-хлорофиллина натрия при облучении [52].

Катализируемая кислотами Льюиса (AlCl3, BF3 $\cdot$ Et2O) реакция 1,6-диоксаспиро [4.4] нонана с ферроценом идет преимущественно с раскрытием одного тетрагидрофуранового цикла [54], и основным продуктом является 2-ферроценил-2-(3-гидроксипропил) тетрагидрофуран (89%).

Тетрагидрофурильные производные кобалоксимов были получены несколькими методами: циклизацией  $\sigma$ -связанного с атомом кобальта 2,5-диоксипентильного заместителя [55], замещением гидроксиэтильной группы на тетрагидрофурфурильную [56] и алкилированием неорганических бисдиметилглиоксиматных хелатов кобальта некоторыми олефинами [57].

2,5-Диоксипентил(пиридин) кобалоксим легко циклизуется при пропускании его хлороформного раствора через колонку с силикагелем в тетрагидрофурфурильное производное кобалоксима, образование которого подтверждено также встречным синтезом [55].

$$\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH} \\
\text{Co}(\text{dmgH})_2 \\
\text{Py}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_2\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Py} \\
\text{O}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_2\text{Br} \\
\text{O}
\end{array}$$

В присутствии кислых катализаторов (HClO4, BF3 · Et<sub>2</sub>O) тетрагидрофурильные кобалоксимы образуются с очень низким выходом в реакции 2-оксиэтил(пиридин) кобалоксима с пент-4-ен-1-олом или пент-4-еновой кислотой, основными же продуктами этого процесса являются линейные эфиры [56].

 $Y = CH_2, O$ 

Алкилирование комплексов и солей кобальта проводилось несколькими методами [57]. Так, клор(пиридин) кобалоксим при обработке пент-4-ен-1-олом или пент-4-еновой кислотой в среде клористого метилена со спиртом в присутствии стехиометрического количества углекислого серебра и клорной кислоты образуют тетрагидрофурфурил(пиридин) кобалоксим (25...30%)

или соответствующий лактон. Такие же продукты удалось выделить с выходом не более 16% после окисления смеси соли двухвалентного кобальта, диметилглиоксима, пиридина и избытка олефина кислородом воздуха в спиртовой среде. Катионные дипиридиновые кобалоксимы не реагировали с олефинами в нейтральной и кислой среде, но в присутствии гексацианоферрита калия они все же с небольшим выходом дают продукты алкилирования.

CICo(dmgH)<sub>2</sub>Py + 1/2 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + HCIO<sub>4</sub>  
CoX<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O + (dmgH)<sub>2</sub>H + 2 Py + 1/4 O<sub>2</sub>  
[Co(dmgH)<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>]X 
$$Y = CH_2$$
 O  $Y = CH_2$  O  $Y = CH_2$ 

Из соединений с фрагментом  $C_{\Phi y p u \pi}$ —(C) $_n X M$ , в которых атом металла связан с различными гетероатомами (O, S, N, P), наиболее исследованы 2,2'-фурилдиоксимные комплексы кобальта [58], никеля [59—63], рутения [64], палладия [59, 65—68] и осмия [69]. Это связано с тем, что 2,2'-фурилдиоксим является более чувствительным реагентом на ионы данных металлов, чем обычно применяющийся диметилглиоксим. Например, в оптимальных условиях 1 мг никеля может быть легко детектирован в 6 л водного раствора, а 1 мг палладия в 20 л при использовании 2,2'-фурилдиоксима [59]. Особенно удобен этот реагент при анализе на палладий, так как полное осаждение достигается даже из растворов сильных минеральных кислот. Ионы кобальта [58] и никеля [59] более чувствительны к рН среды и их количественное высаждение происходит лишь в щелочной среде. Количественное определение содержания металлов в комплексах с 2,2'-фурилдиоксимом было проведено с помощью гравиметрического метода [60, 64] путем сжигания осажденных комплексов до оксидов металлов и спектрофотометрического [60, 61, 69]. Кроме того, 2,2'-фурилдиоксим использовался как титрант при кондуктометрическом титровании солей никеля [63] и палладия [65].

2,2'-Фурилмонооксим также образует хелатные комплексы с солями трехвалентного рутения [64] и двухвалентного палладия [70].

Изучено комплексообразование двухвалентного никеля с анти-изомером оксима фурфурола [71].

$$\begin{array}{c|c} & NiCl_2 \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} NiCl_2 \\ \hline EtOH, 0 \ ^{\circ}C \end{array} & \begin{array}{c} O & CH=NOH \end{array} \end{array} \\ \hline Ni(OAc)_2 \\ \hline NH_4Cl & H_2O \end{array} & \begin{array}{c} Ni(OAc)_2 \\ \hline H_2O \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} & \begin{array}{c} Ni \\ \hline O & CH=NOH \end{array} \\ \hline O & CH=NOH \end{array}$$

По мнению авторов [71], лиганды в этих комплексах моно- и(или) бидентатны и координированы с металлом атомами кислорода оксима и фуранового кольца. Атом никеля во всех соединениях, за исключением (2-фурил—СН=NO)<sub>2</sub>Ni, октаэдричен.

При обработке фуроилацетона хлоридами кобальта (II), никеля (II) и железа (III) в среде диметилформамида в присутствии углекислого натрия образуются соответствующие фуроилацетонаты. Фуроилацетонат трехвалентного кобальта получен взаимодействием фуроилацетона с карбонильным комплексом  $Na_3[Co(CO)_3]_3 \cdot 3H_3O$  [72].

M = Ni(94%), Co(93%), Fe(28%)

Аналогично с ионами  $\mathrm{Fe}^{3+}$  реагирует в этаноле 2-фенил-2-(2-фуроил) ацетальдегид [73].

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ &$$

2-Фуранкарбодитиоатные комплексы никеля(II), кобальта(III) и железа(III) получены замещением цинка в бис(2-фуранкарбодитиоате) цинка действием соответственно NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>3</sub> и FeCl<sub>3</sub> [74].

M = Ni, n = 2; M = Co, n = 3; M = Fe, n = 3

2-Фуроилазид реагирует при 0 °C в водно-этанольном растворе с ионом пентацианокобальтата. Взаимодействие протекает через промежуточный триазидный комплекс с выделением азота [75].

С хлорди (трифенилфосфин) карбонилиридием 2-фуроилазид образует различные продукты реакции в зависимости от чистоты хлороформа. В хлороформе, содержащем примесь спирта, получен иридиевый комплекс молекулярного азота, а в своободном от этанола — изоцианатный иридиевый комплекс [76].

При нагревании солей кобальта [77] и никеля [78, 79] с фурилсодержащими гидразонами, тиокарбогидразидами, азометиновыми основаниями образуются комплексы следующих типов:

2,5-Бисдифенилфосфинофуран реагирует в хлороформе с тетрафторборатом бисбицикло [2.2.1] гептадиенродия. В результате этой реакции образуется биядерный комплекс [80]. Аналогично получено иридиевое соединение [81].

$$\begin{bmatrix} Ph_2P & O & PPh_2 \\ Ph_2P & O & PPh_2 \\ Ph_2P & O & PPh_2 \\ Ph_2P & O & PPh_2 \end{bmatrix} 2 BF_4$$

#### 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакции, в которые вступают фурановые производные элементов VIII группы, можно подразделять на несколько типов: превращения, протекающие с расщеплением связи С—М, трансформации, затрагивающие фурановый цикл, и реакции групп, связанных с металлом.

Из реакций первого типа в органическом синтезе часто использовалась реакция арилирования и винилирования фурана, протекающая *in situ* через образование промежуточных фурилпалладийхлоридов и -ацетатов [9—12]. Так, ацетаты фурилпалладия, содержащие альдегидную и ацетильную группы в фурановом кольце, реагируют с ароматическими соединениями с образованием арилзамещенных фуранов [10]. Винилирование ацетата 5-метил-2-фурилпалладия метилакрилатом происходит не столь селективно и кроме винильного производного фурана (выход 27%) с достаточно высоким выходом получены 1,1-бис(5-метил-2-фурил)этан (22%) и метиловый эфир 3,3-бис(5-метил-2-фурил)пропионовой кислоты (10%) [11].

$$R = COMe, CHO$$

2-Фурилпалладийхлорид также реагирует с олефинами с образованием фурилалкенов, этот процесс сопровождался образованием в небольшом количестве 2,2'-бифурила [12]. Арилировать бензолом палладиевое производное бензофурана не удалось, так как единственным продуктом реакции был 2,2'-бибензофурил [9].

Проведено сравнение реакционной способности 2- и 3-фурилметилкобалоксимов при галогенировании [82, 83]. Взаимодействие фурфурилкобалоксима с Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Br<sub>1</sub> в молярном соотношении 1 : 1 в хлороформе или уксусной кислоте в атмосфере азота протекает быстро с полным расщеплением связи Co—C. В аналогичных условиях 3-замещенный изомер дает продукты галогенирования фуранового кольца по положению 5 кольца фурана, лишь при использовании двукратного количества галогенирующего агента происходил разрыв Co—C связи. В реакции с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты 3-фурилметилкобалоксим выступает в качестве диена [84], в среде хлористого метилена циклоконденсация протекает при комнатной температуре с количественным выходом.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Py} \\ \hline X_2 \\ \hline 1:1 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Py} \\ \hline X_2 \\ \hline 1:2 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{X} \\ \hline \end{array}$$

При взаимодействии фурилиридиевого комплекса (2-фурил) (Ir) (PMe3) 3 (Cl) с *трет*-бутилацетиленом и Tl(PF6) в хлористом метилене с выходом 58% образуется винилиридиевый комплекс, который формально можно рассматривать как продукт внедрения *трет*-бутилацетилена по связи Ir—Сфурил. Следует отметить, что фурильная группа атакует  $\beta$ -, а не  $\alpha$ -углеродный атом винильной группы [85].

*Цис*- и *также* в виде смеси при нагревании количественно превращаются в фосфониевую соль путем внедрения карбенового лиганда по связи Pt—С [24].

$$\begin{bmatrix} PPh_{3} & + & PPh_{3} \\ Pt & PPh_{3} \end{bmatrix} 2 BF_{4}^{-} + \begin{bmatrix} Pt & PPh_{3} \\ Pt & PPh_{3} \end{bmatrix} 2 BF_{4}^{-} + PPh_{3} \end{bmatrix} 2 BF_{4}^{-}$$

При обработке фосфиновых комплексов хлорида 2-фурилплатины малеиновым ангидридом (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, кипячение), тетрацианоэтиленом или 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, комнатная температура) происходит не реакция диенового синтеза, а с высоким выходом образуются продукты внедрения олефинов по связи С—Н положения 5 кольца фурана. Продукт внедрения тетрацианоэтилена нестабилен и постепенно разлагается с выделением HCN, причем полного отщепления HCN удалось достигнуть при хроматографировании на окиси алюминия. Комплекс 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана претерпевает подобное превращение при нагревании. Если в положение 5 гетероцикла ввести метильную группу, то молекула тетрацианоэтилена внедряется по С—Н связи положения 3 [86].

 $2,3-\eta^2$ -Фурановые комплексы осмия(II) реагируют с различными альдегидами в присутствии кислот Льюиса [Sn(OTf)2, BF3·OEt2] с образованием 4-ацилзамещенных 4,5-дигидрофурановых комплексов, в которых атом кислорода альдегидной группы внедрен в дигидрофурановое кольцо. Детальный анализ продуктов реакции показал, что первоначально происходит альдольная конденсация по положению 4 фурана, а затем смещение кислорода гетеропикла кислородом алкоксидной группы. Если реакционную смесь осмиевого комплекса с альдегидами и кислотой выдержать при -40 °C 17 ч, а затем кислоту Льюиса нейтрализовать пиридином, то реакция протекает стереоселективно, уменьшение времени выдерживания до 15 мин приводит к смеси стереоизомеров [16].

Из реакций, протекающих по фурановому циклу, исследовано также ацилирование различных фурановых производных ферроцена [31, 87]. Основным продуктом взаимодействия фурфурилферроцена с уксусным ангидридом в среде бензола под действием фосфорной кислоты при комнатной температуре является 5-ацетилфурфурилферроцен (выход 40%), кроме того с небольшим выходом (4%) образуется продукт его ацилирования по незамещенному циклопентадиенильному кольцу [31].

Ацилирование 2-фурилвинилферроцена как уксусным ангидридом (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), так и хлорангидридом уксусной кислоты (SnCl<sub>4</sub>) протекает с невысоким выходом лишь по фурановому циклу [31]. Более сложно реагируют (2-фурилвинил)ферроценилкетоны и 2-фурилвинилферроцен с хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия [87].

Нитрование нитратом меди (II) и бромирование N-бромсукцинимидом фуроилацетатного комплекса кобальта проведено для сравнения ароматичности фуранового и хелатного циклов [72]. Оказалось, что атом водорода хелатного кольца легко замещается на бром и нитрогруппу с образованием трибром- (выход 60%) и тринитропроизводного (выход 55%), а замещения водорода в фурановом кольце не наблюдалось вообще.

Фотоокисление 2,5-диферроценилфурана проводилось в среде ацетона при охлаждении до -60...-80 °С. Первоначально наблюдалось образование промежуточного озонида, который при комнатной температуре превращается в *транс*-1,2-диферроценоилэтилен (выход 18,5%) [88].

Различным образом протекает гидрирование 2,5-диферроценилфурана на нанесенном на уголь родии и на никеле Ренея. В первом случае при комнатной температуре в этаноле происходит гидрирование фуранового кольца до тетрагидрофуранового и образование с выходом 9% *транс*-2,5-диферроценилтетрагидрофурана. Гидрирование на никеле Ренея при 110 °C в этаноле приводит к продуктам раскрытия фуранового цикла [41].

Изучены некоторые химические превращения 2-фурилакроилферроцена. Так, при его взаимодействии с ферроценом под действием тетрафторбората трифенилметана получен с выходом 28% (2-фурилвинил) метильный катион [89].

Гомополимеризовать 2-фурилакроилферроцен не удалось, однако он вступает в реакцию сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом [90].

Конденсация 2-бензофурилциклопентадиенилдикарбонилжелеза с гексакарбонилом хрома протекает легко и с высоким выходом образуется соединение, в котором атом хрома  $\pi$ -координирован с бензольным кольцом бензофурана [91].

$$\begin{array}{c|c} & & & & & \\ \hline \\ O & & & & \\ \hline \\ Fe(CO)_2Cp & & & \\ \hline \\ Cr(CO)_3 & & \\ \hline \\ Cr(CO)_3 & & \\ \hline \end{array}$$

## 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для изучения фурановых производных элементов VIII группы чаще всего использовался метод рентгеноструктурного анализа [1, 3, 8, 13, 18, 19, 24, 27, 28, 86, 92—95]. Этот метод в ряде случаев оказался единственным, с помощью которого удалось однозначно доказать строение комплексов металлов. Кроме того, различные фурановые производные ферроцена исследовались ИК спектроскопически [96, 97], но в основном эти исследования касались особенностей полос поглощения ферроценового

фрагмента, а E/Z изомеризация платиновых комплексов с фурилиденаминами изучена ЯМР спектроскопически [98].

Некоторые геометрические параметры комплексов железа (1-5), родия (6), палладия (7), осмия (8, 9), иридия (10-12) и платины (13-15) приведены на рисунках.

На геометрию фурильного лиганда в комплексах 1, 2, 8 и 9 сильное влияние оказывает  $\pi$ -взаимодействие  $C_{(2)}$ = $C_{(3)}$  двойной связи гетероцикла с атомом металла, координированная связь  $C_{(2)}$ = $C_{(3)}$  в комплексах значительно длиннее некоординированной  $C_{(4)}$ = $C_{(5)}$ , удлинение характерно

и для связи  $C_{(2)}$ —О по сравнению с  $C_{(5)}$ —О связью. Длина  $\sigma$ -связей  $C_{(2)}$ —М составляет 1,954 и 1,912 Å для производных железа 1 и 2, а для осмиевого комплекса 8 — 2,11 Å. Расстояния  $C_{(2)}$ —М и  $C_{(3)}$ —М для  $\pi$ -связанного металла неравноценны.

В комплексе 2 фурановое кольцо конденсировано с феррациклопентадиеновой системой, которая, в свою очередь, координирована с группой Fe(CO)<sub>3</sub>. Гетероциклы почти копланарны, двугранный угол составляет 178.9°.

Соединения 3 и 4 имеют во многом подобные структурные особенности. Атом железа координирован с четырьмя атомами углерода семичленного кольца, причем расстояния  $C_{(5)}$ —Fe и  $C_{(8)}$ —Fe больше, чем  $C_{(6)}$ —Fe и  $C_{(7)}$ —Fe. В комплексе 4 связь  $C_{(2)}$ — $C_{Ph}$  значительно короче (1,459 Å), чем  $C_{(3)}$ — $C_{Ph}$  (1,480 Å). Вероятно, фенильная группа в положении 2, лежащая в одной плоскости с фурановым кольцом, более коньюгирована с гетероциклом, чем повернутая фенильная группа в положении 3.

Молекулы рацемического ферроценил(2-фурил) фенилметанола 5 образуют центросимметричный димер за счет водородных связей гидроксильных групп. Для хирального фосфинового лиганда — (R,R)-(S,S)-2,2"-бис [ди (2-фурил) фосфиноэтил ]-1,1"-биферроцена — в родиевом комплексе 6 характерно mpanc-расположение.

Атом палладия в комплексе 7 имеет геометрию плоского квадрата, отклонения атомов от плоскости  $PdS_1S_2ClC$  составляют 0.023, 0.113, 0.115 и 0.114 Å для Pd,  $S_1$ ,  $S_2$  и атома углерода фуранового кольца соответственно. Геометрические параметры для фурильной группы в работе [8] не приведены.

Длина связей  $C_{фурил}$ —Іг в иридиевых комплексах 10 и 11 равна 1,999 и 2,065 Å соответственно. Как и в соединениях 1, 2, 8 и 9 длины связей  $C_{(2)}$ = $C_{(3)}$  и  $C_{(4)}$ = $C_{(5)}$ , а также  $C_{(2)}$ —О и  $C_{(5)}$ —О фуранового кольца комплекса 10 неравноценны.

По данным рентгеноструктурного анализа, плоскость фуранового кольца в фурилплатинате 13 перпендикулярна координационной плоскости у атома платины и средней плоскости 2-оксациклопентан-1,3-дион-4-ильного заместителя. В комплексе 14 олефиновая  $C(CN)=C(CN)_2$  часть почти

копланарна с 2-фурильной группой. Заместители у атома платины в 2-оксациклопентилиденовом производном 15 образуют квадрат, а плоскость, проходящая через атомы  $C_{(2)}$ ,  $C_{(3)}$ , O, Pt, пересекает плоскость  $PtPC(CH_2)C(CH_2)$  под углом  $61,75^\circ$ .

\* \*

Представленные обзоры завершают серию публикаций [99—104], в которых обобщены литературные данные и результаты собственных исследований в области синтеза, химических превращений, физико-химических свойств и биологической активности элементоорганических производных фурана за период с конца 40-х годов по настоящее время.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Seyferth D., Anderson L. L., Villafañe F., Cowie M., Hilts R. W. // Organometallics. 1992. Vol. 11. — P. 3262.
- 2. Колобова Н. Е., Гончаренко Л. В. // XГС. 1979. N 11. С. 1461.
- Dettlaf G., Behrens U., Eicher T., Weiss E. // Organomet. Chem. 1978. Vol. 152. P. 203.
- 4. Wada M., Kusabe K., Oguro K. // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16. P. 446.
- 5. Jones W. D., Dong L., Myers A. W. // Organometallics. 1995. Vol. 14. P. 855.
- 6. Nonoyama M. // Inorg. Chim. Acta. 1989. Vol. 157. P. 9.
- 7. Nonoyama M., Nonoyama K. // Polyhedron. 1989. Vol. 8. P. 2517.
- McGrindle R., Ferguson G., Arsenault G. J., McAlees A. J., Parvez M. // J. Organomet. Chem. — 1983. — Vol. 246. — P. C19.
- Kasahara A., Isumi T., Yodono M., Saito R., Takeda T., Sugawara T. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1973. — Vol. 46. — P. 1220.
- 10. Itahara T. // J. Org. Chem. 1985. Vol. 50. P. 5272.
- Maruyama O., Fujiwara Y., Taniguchi H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. Vol. 54. P. 2851.
- Kasahara A., Isumi T., Saito R., Takeda T. / Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku. — 1973. — Vol. 22. — P. 95; C. A. — 1974. — Vol. 81. — 135859.
- 13. Himmelreich D., Müller G. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 297. P. 341.
- Arce A. J., De Sanctis Y., Hernandez L., Marquez M., Deeming A. J. // J. Organomet. Chem. 1992. — Vol. 436. — P. 351.
- 15. Cordone R., Harman W. D., Taube H. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 5969.
- 16. Liu R., Chen H., Harman W. D. // Ogranometallics. 1995. Vol. 14. P. 2861.
- 17. Müller J., Friedrich C. // J. Organomet. Chem. 1989. Vol. 377. P. C27.
- Müller J., Friedrich C., Akhnoukh T., Qiao K. // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 476. P. 93.
- 19. Selnau H. E., Merola J. S. // Organometallics. 1993. Vol. 12. P. 1583.
- Ozawa F., Kubo A., Matsumoto Y., Hayashi T., Nishioka E., Yanagi K., Moriguchi K.// Organometallics. — 1993. — Vol. 12. — P. 4188.

- 21. Marten D. F. // J. Org. Chem. 1981. Vol. 46. P. 5422.
- Slocum D. W., Rockett B. W., Hauser C. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 1241.
- 23. O'Connor J. M., Pu L., Rheingold A. L. // Organometallics. 1988. Vol. 7. P. 2060.
- 24. Hoover J. F., Stryker J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. P. 464.
- 25. Cosandey M., Von Bueren M., Hansen H. J. // Helv. Chim. Acta. 1983. Vol. 66. P. 1.
- John G. R., Mansfield C. A., Kane-Maguire L. A. P. // J. Chem. Soc. Dalton. 1977. N 6. P. 574.
- El Borai M., Guilard R., Fournari P., Dusausoy Y., Protas J. // J. Organomet. Chem. 1978. —
   Vol. 148. P. 285.
- 28. Goldschmidt Z., Antebi S., Goldberg I. // J. Organomet. Chem. 1984. Vol. 260. P. 105.
- 29. Tirouflet J., Dabard R., Laviron E. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1963. N 8—9. P. 1655.
- 30. Dabard R., Gautheron B. // C. r. 1962. T. 254. P. 2014.
- 31. Toma Š., Kalužayová E. // Chem. Zvesti. 1969. T. 23. P. 540.
- 32. Furdik M., Elečko P., Toma Š., Suchý J. // Chem. Zvesti. 1960. T. 14. P. 501.
- Toma Š. // Chem. Zvesti. 1965. T. 19. P. 703.
- 34. Tirouflet J., Boichard J. // C. r. 1960. T. 250. P. 1861.
- Villemin D., Martin B., Puciova M., Toma Š. // J. Organomet. Chem. 1994. Vol. 484. P. 27.
- 36. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P. // Chem. Zvesti. 1961. T. 15. P. 45.
- 37. Wolf L, Henning H. // Z. Chem. 1963. Bd 3. S. 469.
- Shiga M., Kono H., Motoyama I., Hata K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. Vol. 42. P. 798.
- 39. Ященко Г. Н., Шамшурина А. А., Петров Л. А., Латош Н. И. // ЖОХ. 1976. Т. 46. С. 2631.
- Sato M., Tanaka S., Ebine S., Morinaga K., Akabori S. // J. Organomet. Chem. 1985. Vol. 289. — P. 91.
- 41. Yamakawa K., Moroe M. // Tetrahedron. 1968. Vol. 24. P. 3615.
- 42. Rausch M. D., Siegel A. // J. Org. Chem. 1969. Vol. 34. P. 1974.
- 43. Lewis N. A., Patel B., White P. S. // J. Chem. Soc. Dalton. 1983. N 7. P. 1367.
- 44. Tirouflet J., Gautheron B., Dabard R. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1965. N 1. P. 96.
- 45. Watts W. E. // J. Chem. Soc. Perkin I. 1976. N 7. P. 804.
- 46.  $\Gamma$ вердиители И. М., Асатиани Л. П. // Сообщ. АН ГрузССР. 1969. Т. 53. С. 97.
- 47.  $\Gamma$ вердители И. М., Асатиани Л. П. // Сообщ. АН ГрузССР. 1968. Т. 51. С. 585.
- 48. Асатиани Л. П., Гвердиители И. М. // Сообщ. АН ГрузССР. 1977. Т. 85. С. 369.
- Sugiyama N., Suzuki H., Shioura Y., Teitei T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. Vol. 35. P. 767.
- 50. Hisatome M., Koshikawa S., Yamakawa K. // Chem. Lett. 1975. N 7. P. 789.
- 51. Hisatome M., Koshikawa S., Chimura K., Hashimoto H., Yamakawa K. // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 145. P. 225.
- 52. Hisatome M., Hashiyama T., Yamakawa K. // Tetrah. Lett. 1978. N 39. P. 3759.
- 53. Jiang S., Chen T., Turos E. // Organometallics. 1995. Vol. 14. P. 4710.
- 54. Norris W. P. // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43. P. 2200.
- 55. Парфенов Э. А., Юркевич А. М. // ЖОХ. 1972. T. 42. C. 2350.
- 56. Червякова Т. Г., Парфенов Э. А., Еделев М. Г., Юркевич А. М. // ЖОХ. 1974. Т. 44. — С. 466.
- 57. Парфенов Э. А., Червякова Т. Г. // ЖОХ. 1975. Т. 45. С. 1200.
- 58. Nambiar O. G. B., Subbaraman P. R. // Aust. J. Chem. 1971. Vol. 24. P. 2089.
- Reed S. A., Banks C. V. // Proc. Iowa Acad. Sci. 1948. Vol. 55. P. 267; C. A. 1950. Vol. 44. 973f.
- 60. Кириллова 3. П., Мерисов Ю. И., Петров Е. И. // Завод. лаб. 1977. Т. 43. С. 1308.
- 61. Gahler A. R., Mitchell A. M., Mellon M. G. // Anal. Chem. 1951. Vol. 23. P. 500.
- Tsumaki T., Yamaguchi M. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. 1949. Vol. 70. P. 10.
- Ishikawa K. // Nippon Kagaku Zasshi. 1960. Vol. 81. P. 460; C. A. 1962. Vol. 56. 437i.
- 64. Савостина В. М., Шпигун О. А., Климова Н. В., Колотыркина И. Я., Пешкова В. М. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2 хим. 1978. Т. 19. С. 692.
- 65. Ishikawa K. // Nippon Kagaku Zasshi. 1965. N 11. P. 1166.
- 66. Takiguchi T., Kurosaki K., Abe M. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1969. Vol. 72. P. 1549.
- 67. Feigl F., Feigl H. E. // Anal. Chim. Acta. 1949. Vol. 3. P. 300.
- 68. Banks C. V., Barnum D. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 3579.
- 69. Bhowal S. K. // Indian J. Chem. 1975. Vol. 13. P. 1225.
- 70. Шленская В. И., Бирюков А. А., Тихвинская Т. И., Воронина Л. Н. // Ж. неорг. хим. 1969. Т. 14. С. 3331.
- 71. Gupta V. K., Bhat A. N. // Monatsh. Chem. 1978. Bd 109. S. 303.
- 72. Sasaki T., Kanematsu K., Kinoshita G. // J. Org. Chem. 1968. Vol. 33. P. 680.
- 73. Takagi S., Yasuda H., Kono M. // Yakugaku Zasshi. 1961. Vol. 81. P. 1559.

- 74. Fackler J. P., Coucouvanis D., Fetchin J. A., Seidel W. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 2784.
- 75. Kaska W. C., Sutton C., Serros E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. N 2. P. 100.
- Collman J. P., Kubota M., Vastine F. D., Sun J. Y., Kang J.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. — Vol. 90. — P. 5430.
- 77. Хакимов Х. Х., Шабилалов А. А., Азизов М. А. // Ж. неорг. хим. 1970. Т. 15. С. 1022.
- 78. Jain M. C., Jain P. C. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1977. T. 94. P. 209.
- 79. Dhakarey R., Saxena G. // J. Indian Chen. Soc. 1987. Vol. 64. P. 685.
- 80. Brown J. M., Canning L. R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 8. P. 460.
- Brown J. M., Canning L. R., Lucy A.R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. N 14. P. 915.
- 82. Gupta B. D., Roy S. // Tetrah. Lett. 1984. Vol. 25. P. 3255.
- 83. Gupta B. D., Kumar M., Roy S. // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. P. 11.
- 84. Tada M., Nutoh N., Shimizu T. // J. Org. Chem. 1995. Vol. 60. P. 550.
- 85. Selnau H. E., Merola J. S. // Organometallics. 1993. Vol. 12. P. 3800.
- 86. Onitsuka K., Urayama H., Sonogashira K., Ozawa F. // Chem. Lett. 1995. N 7. P. 1019.
- 87. Toma Š. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1969. Vol. 34. P. 2235.
- 88. Yamakawa K., Moroe M. // Chem. Pharm. Bull. Tokyo. 1974. Vol. 22. P. 709.
- 89. Боев В. И., Домбровский А. В. // ЖОХ. 1984. Т. 54. С. 970.
- 90. Ma T.-T., Yeh P.-C., Lu C.-C., Wu L.-F. / Ko Fen Tzu T'ung Hsun. 1964. Vol. 6. P. 148; C. A. 1965. Vol. 63. 11708f.
- 91. Колобова Н. Е., Гончаренко Л. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. N 4. С. 900.
- 92. Groy T. L., Hartman R. F., Rose S. D. // Acta Crystallogr. C. 1991. Vol. 47C. P. 273.
- Chen H., Hodges L. M., Liu R., Stevens W. C., Jr, Sabat M., Harman W. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1994. — Vol. 116. — P. 5499.
- 94. Ferguson G., Glidewell C., Opromolla G., Zakaira C. M., Zanello P. // J. Organomet. Chem. 1996. Vol. 506. P. 129.
- Sawamura M., Hamashima H., Sugawara M., Kuwano R., Ito Y. // Organometallics. 1995. Vol. 14. — P. 4549.
- 96. Perjéssy A., Toma Š. // Chem. Zvesti. 1969. T. 23. P. 533.
- 97. Алексеева И. А., Ященко Г. Н., Синицына Т. А., Петров Л. А. // ЖОХ. 1977. Т. 47. — С. 1874.
- Al-Shalaan A. M., Al-Showiman S. S., Al-Najjar I. M. // J. Chem. Res. Synop. 1986. N 2. — P. 76.
- 99. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. 1995. —№ 4. С. 435.
- 100. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. 1995. —№ 4. С. 474.
- 101. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. 1995. —№ 7. С. 867.
- 102. Лукевиц Э., Пудова О. А. // ХГС. 1995. —№ 12. С. 1587.
- 103. Лукевиц Э., Пудова О. А. // XГС. 1996.  $\mathbb{N}^{0}$  5. С. 579.
- 104. Лукевиц Э., Пудова О. А. // XГС. 1996.  $\mathbb{N}^{0}$  7. С. 867.

Латвийский институт органического синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 23. 09. 96