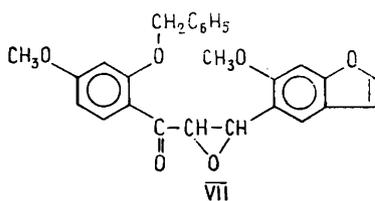
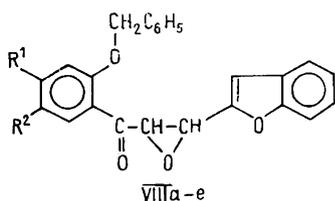
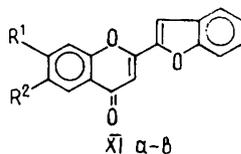
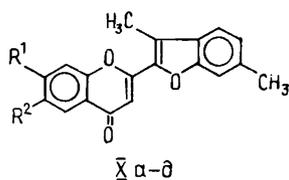
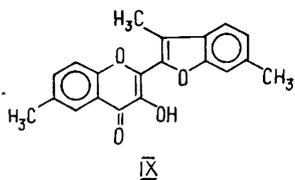


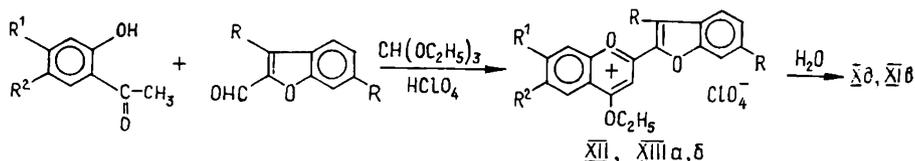
VIIIa—e. Спектры ПМР полученных эпоксидов отличаются от спектров исходных халконов тем, что вместо системы АВ oleфиновых протонов появляются два дублета (с константой спин-спинового взаимодействия 2—2,5 Гц), относящихся к протонам эпоксидного цикла (табл. 1). Отнесение этих сигналов сделано по аналогии с соответствующими триазольными производными эпоксидов [2]:



В результате действия щелочной перекиси водорода на пропенон Iг с незащищенной 2-оксигруппой по методу [8] с небольшим выходом был получен 3-оксихромон IX:



Бензофурилпропеноны Ia—г, 1-(2-окси-4-метоксифенил)- и 1-(2-окси-4,5-диметилфенил)-3-(2-бензофурил)пропенон-1 путем окислительной циклизации диоксидом селена в амиловом спирте [1] были превращены в бензофурановые аналоги флавона Xa—г, XIa, б. Поскольку окислительная циклизация проходит в течение длительного времени (40—60 ч) и с довольно низкими выходами, была сделана попытка синтезировать хромон Xд через соль хромилia [9] по схеме



XII — R = CH₃, R¹ = OCH₃, R² = H; XIII: а — R¹ = R² = CH₃, R = H; б — R = R¹ = H, R² = OCH₃.

Перхлорат XII оказался достаточно устойчивым соединением, гидролизом которого был получен хромон Xд. Синтез же соединения XIa через соответствующую соль 2-(2-бензофурил)хромилia XIIIa не удался, так как эта соль разлагалась при попытке выделить ее из раствора. Также не удалось синтезировать соль хромилia, исходя из 2-окси-4-метоксиацетофенона и 2-формилбензофурана, по аналогичной реакции. Однако перхлорат 2-(2-бензофурил)-4-этокси-6-метоксихромилia XIIIб устойчив, и при гидролизе последнего был получен 2-(2-бензофурил)-6-метоксихромон XIв с выходом 96 %, полученный нами ранее [1] другим путем.

В результате перегруппировки [7] эпоксидов VIIIa, г, д, ж под действием эфирата трехфтористого бора были получены бензофурановые аналоги изофлавонов XIVa—г:

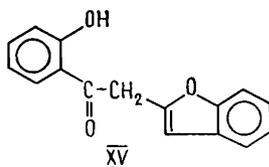
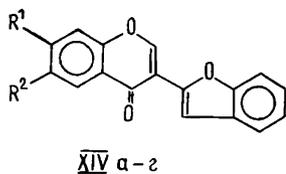


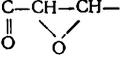
Таблица 1

Бензофурановые аналоги халкона и их эпоксиды

Соединение	R ¹	R ²	Выход, %	T _{пл.} , °C	Спектр ПМР δ, м. д.					
					Протоны фенольной части					
					2-ОН	3-Н	4-R	5-R	6-Н	
Ia	H	Br	98	180	12,82					
Iб	H	Cl	97	170	12,80					
Iв	CH ₃	H	64	138	12,97		CH ₃ 2,32			
Iг	H	CH ₃	67	145	12,68			CH ₃ 2,34		
Id	H	OCH ₃	62	152	12,50			OCH ₃ 3,84		
IIa	CH ₃	H	83	186	12,70		CH ₃ 2,37			
IIб	H	CH ₃	91	135	12,54			CH ₃ 2,36		
IIв	H	OCH ₃	96	145	12,34			OCH ₃ 3,86		
III	CH ₃	CH ₃	58	151						
IV	OCH ₃	H	82	146	2-OCH ₂ — 5,16		OCH ₃ 3,92			
Va	H	CH ₃	46	98	5,09			CH ₃ 2,38	7,51	
Vб	CH ₃	CH ₃	95	117	5,10	6,73	CH ₃ 2,38	CH ₃ 2,30	7,53	
Vв	CH ₃	H	67	133	5,11		CH ₃ 2,46			
Vг	OCH ₃	H	80	126	5,22		OCH ₃ 3,92			7,84
Vд	H	Cl	98	142	5,20	6,92				7,64
Ve	H	Br	78	138	5,21	6,88				7,77
VIa	H	CH ₃	92	129						
VIб	CH ₃	CH ₃	73	114	5,25	6,90	CH ₃ 2,37	CH ₃ 2,31		
VII	OCH ₃	H	71	103	5,13		OCH ₃ 3,86			
VIIIa	CH ₃	CH ₃	68	99	5,04	6,82	CH ₃ 2,32	CH ₃ 2,38	7,59	
VIIIб	CH ₃	H	74	67	5,01		CH ₃ 2,41			7,74
VIIIв	OCH ₃	H	69	101	4,93	6,47	OCH ₃ 3,77			7,83
VIIIг	H	OCH ₃	73	120	5,04			OCH ₃ 3,88		
VIIIд	H	Cl	58	173	5,07					7,79
VIIIe	H	Br	61	180	5,03	6,91	H 7,53			7,87

* OCH₃; ** H. Соединения Iб, г, д; IIб, в; III; IV; Va—e; VIa, б кристаллизуют из спирта—из смеси этилацетата и петролейного эфира.

Для подтверждения строения соединений XIV на примере хромона XIVг было проведено щелочное расщепление до α-(2-бензофурил)-2-оксиацетофенона XV. Последний в результате реакции с этилортоформиатом был превращен снова в хромон, полностью идентичный соединению XIVг.

-CH=CH- или 	Протоны бензофурана		Формула	Найдено, %	Вычислено, %
	3-CH ₃	6-CH ₃			
7,99; 7,86	2,47	2,35	C ₁₉ H ₁₅ BrO ₃	Br 21,5	Br 21,6
	2,47 ₁	2,37	C ₁₈ H ₁₅ ClO ₃	Cl 10,8	Cl 10,9
7,72; 7,52	2,46	2,32	C ₂₀ H ₁₈ O ₃	C 78,9	C 78,4
				H 5,5	H 5,9
7,74; 7,57	2,45	2,34	C ₂₀ H ₁₈ O ₃	C 78,1	C 78,4
				H 6,1	H 5,9
7,77; 7,52	2,46	2,34	C ₂₀ H ₁₈ O ₄	C 74,9	C 74,5
				H 5,7	H 5,6
			C ₁₈ H ₁₃ ClO ₃	Cl 11,2	Cl 11,3
7,81; 7,67			C ₁₈ H ₁₃ ClO ₃	Cl 11,6	Cl 11,3
7,84; 7,64			C ₁₈ H ₁₃ ClO ₄	Cl 10,9	Cl 10,8
			C ₂₀ O ₁₈ O ₄	C 74,3	C 74,5
				H 5,8	H 5,6
		3,91*	C ₂₆ H ₂₂ O ₅	C 74,5	C 75,3
				H 5,5	H 5,4
	2,50	2,38	C ₂₇ H ₂₄ O ₃	C 81,3	C 81,8
				H 6,2	H 6,1
	2,52	2,35	C ₂₈ H ₂₆ O ₃	C 82,4	C 81,9
				H 6,5	H 6,4
	2,52	2,38	C ₂₇ H ₂₄ O ₃	C 81,9	C 81,8
				H 6,0	H 6,1
	2,57	2,42	C ₂₇ H ₂₄ O ₄	C 78,7	C 78,6
				H 5,9	H 5,9
	2,57	2,41	C ₂₈ H ₂₁ ClO ₃	Cl 8,7	Cl 8,5
	2,56	2,40	C ₂₈ H ₂₁ BrO ₃	Br 17,0	Br 17,3
			C ₂₅ H ₂₀ O ₃	C 80,8	C 81,5
				H 5,5	H 5,5
		6,90**	C ₂₆ H ₂₂ O ₃	C 81,5	C 81,7
				H 5,6	H 5,8
4,33; 4,28		3,58*	C ₂₆ H ₂₂ O ₆	C 71,9	C 72,6
				H 5,1	H 5,2
4,99; 4,15		6,63**	C ₂₆ H ₂₂ O ₄	C 77,9	C 78,4
				H 5,6	H 5,6
4,96; 4,14		6,62**	C ₂₅ H ₂₁ O ₄	C 78,3	C 78,1
				H 5,4	H 5,2
4,89; 4,08		6,57**	C ₂₅ H ₂₀ O ₅	C 75,2	C 75,0
				H 5,0	H 5,0
5,06; 4,20		6,72**	C ₂₅ H ₂₀ H ₅	C 75,4	C 75,0
				H 5,1	H 5,0
4,96; 4,16		6,72**	C ₂₄ H ₁₇ ClO ₄	Cl 8,9	Cl 8,8
4,93; 4,16		6,68**	C ₂₄ H ₁₇ BrO ₄	Br 17,9	Br 17,8

з; IIa—из пропилового спирта; VII—из гексана, VIIIa, в—из петролевого эфира; VIIIб, г—

Строение хромонов IX—XI, XIV было подтверждено данными УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии (табл. 2). В УФ-спектрах полученных хромонов имеются коротко- и длинноволновый максимумы поглощения в области 240—250 и 336—355 нм, что согласуется с литературными данными [10]. В ИК-спектрах этих соединений имеются полосы погло-

Таблица 2

Бензофурановые аналоги флавона и изофлавона

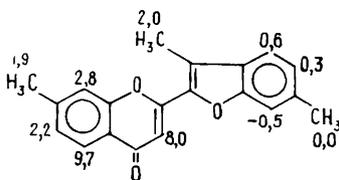
Соединение	R ¹	R ²	Выход, %	T _{пл.} , °C	Спектр ПМР δ, м. д.*										Формула	Найдено, %	Вычислено, %	Растворитель для кристаллизации		
					Протоны хромона					Протоны бензофурана										
					(2)3-Н	5-Н	6-R	7-R	8-Н	3-CH ₃ или 3-Н	4-Н	5-Н	6-CH ₃	7-Н						
IX	H	CH ₃	26	209		8,04	CH ₃	2,52				2,58			2,52	C ₂₀ H ₁₆ O ₄	C 75,1 H 5,4	C 75,0 H 5,0	Этанол	
Xa	H	Br	58	281	7,78	8,55	Br	—	H 8,31	7,88		3,01	7,75	7,33	2,64	7,38	C ₁₉ H ₁₃ BrO ₃	Br 21,4	Br 21,6	Бутанол
Xб	H	Cl	62	280	7,78	8,36	Cl	—	H 8,15	7,90		3,01	7,72	7,33	2,64	7,39	C ₁₉ H ₁₃ ClO ₃	Cl 10,8	Cl 10,9	Этилацетат
Xв	H	CH ₃	35	255	7,77	8,28	CH ₃	2,77	H 8,14	7,89		2,99	7,72	7,31	2,61	7,40	C ₂₀ H ₁₆ O ₃	C 78,7 H 4,9	C 78,9 H 5,3	Бутанол
Xг	CH ₃	H	43	224	6,70	7,99	H	7,11	CH ₃	2,46	7,14	2,54	7,37	6,99	2,40	7,14	C ₂₀ H ₁₆ O ₃	C 79,0 H 5,0	C 78,9 H 5,3	Бутанол
Xд	OCH ₃	H	98	200	6,72	8,05	H	7,04	OCH ₃	3,92	7,20	2,59	7,40	6,78	2,46	6,80	C ₂₀ H ₁₆ O ₄	C 74,8 H 5,2	C 75,0 H 5,0	Этанол
XIa	CH ₃	CH ₃	48	208	6,85	7,88	CH ₃	2,42	CH ₃	2,35	7,26	7,38					C ₁₉ H ₁₄ O ₃	C 78,8 H 5,0	C 78,6 H 4,9	Бензол
XIб	OCH ₃	H	74	178	6,90	8,14			OCH ₃	3,99		7,44					C ₁₈ H ₁₂ O ₄	C 73,6 H 4,2	C 74,0 H 4,1	Этанол
XIVa	CH ₃	CH ₃	57	223	8,60	8,03	CH ₃	2,42	CH ₃	2,42	7,76						C ₁₉ H ₁₄ O ₃	C 78,6 H 5,1	C 78,6 H 4,9	Петролей- ный эфир
XIVб	H	OCH ₃	55	163	8,60	7,64	OCH ₃	3,95									C ₁₈ H ₁₂ O ₄	C 74,0 H 4,3	C 74,0 H 4,1	Гексан
XIVв	H	Cl	37	219													C ₁₇ H ₉ ClO ₃	Cl 12,0	Cl 12,0	Этанол
XIVг	H	H	65	214	8,69	8,35						7,49					C ₁₇ H ₁₀ O ₃	C 77,9 H 4,0	C 77,8 H 3,8	Гептан

* Спектры ПМР Xa—в измерены в трифторуксусной кислоте.

щения в области 1610—1659 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы кольца γ -пирона, кроме того, в спектре соединения IX в области 3290 см⁻¹ есть характеристическая полоса поглощения валентных колебаний оксигруппы.

В ПМР-спектрах хромонов Xг—д в наиболее слабом поле наблюдается сигнал протона 5-Н (7,99—8,05 м. д.). Сигналы остальных ароматических протонов образуют сложный мультиплет в области 7,30—8,0 м. д. При съемке спектров в трифторуксусной кислоте (см. табл. 2, продукты Xа, б) вследствие протонирования происходит сдвиг большинства сигналов в слабое поле: так, синглет 3-Н смещается на 0,5 м. д., сигнал 5-Н — на 0,2—0,3 м. д. и т. д.

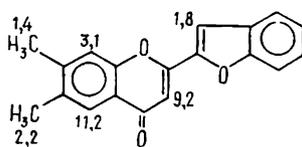
При интерпретации сигналов в спектрах продуктов Xг—д возникают трудности, связанные с тем, что вид спектра хромоновой части молекулы тот же, что и у бензофуранового фрагмента. Для надежного отнесения пиков мы провели съемку одного из продуктов (Xг) в присутствии ЛСР — Eu(ФОД)₃. При действии этого реагента происходит сдвиги сигналов в слабое поле, при этом величины таких лантаноидных индуцированных сдвигов (ЛИС) оказались следующими*:



Xг

Из величин ЛИС следует, что единственным эффективным центром комплексообразования ЛСР с Xг является карбонильный атом кислорода. В результате расчета геометрической структуры аддукта Xг—Eu(ФОД)₃ по методу [12] установлено, что ион европия в аддукте расположен на расстоянии 2,8 Å от карбонильного атома кислорода и отклоняется от оси карбонильной группы на угол $\theta=23^\circ$ в сторону протона 3-Н.

Использование ЛСР позволило идентифицировать сигналы ряда ароматических протонов в продуктах XIа—в. При этом мы предположили, что величины ЛИС для сигналов протонов этих соединений изменяются так же, как и у продукта Xг. Таким образом, для сигналов протонов соединения XIа удалось получить следующие величины ЛИС:



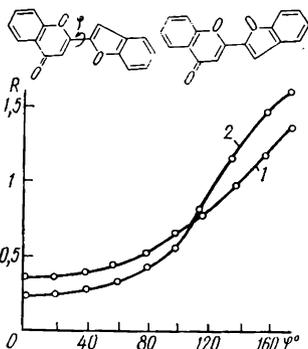
XIа

Экстраполяция ЛИС на соотношение ЛСР: субстрат=0 дала для продукта XIа химические сдвиги (табл. 2). Подтверждением правильности сделанных нами отнесений является расчет геометрической структуры аддукта XIа—Eu(ФОД)₃. На основании найденных ЛИС для аддукта ЛСР—XIа была получена длина связи O—Eu=2,9 Å при $\theta=32^\circ$. Таким образом, строение обоих рассчитанных аддуктов ЛСР—субстрат практически одинаково. Химические сдвиги сигналов протонов соединений XIб, в были получены путем сравнения со спектром XIа.

Молекулы изученных хромонов в зависимости от взаимной ориентации пиранового и бензофуранового фрагментов могут иметь две энергетически выгодные плоские конформации. Чтобы установить, какая конформация реализуется для хромонов типа X—XI, мы также применили метод ЛСР, воспользовавшись видеоизмененной методи-

* Приведены удельные ЛИС [11] в м. д.

кой [13]. По индуцированным сдвигам пиринового фрагмента молекул Xг и XIa находили точку локализации иона лантаноида в аддукте, а затем для найденной структуры аддукта производили вычисление ЛИС для сигналов протонов бензофуранового фрагмента при его различной ориентации. Критерием корреляции вычисленных ($\Delta i_{\text{выч}}$) и экспериментальных ($\Delta i_{\text{эксп}}$) ЛИС служил фактор Гамильтона R [14]. На рисунке показана зависимость R от угла поворота ϕ бензофуранового



фрагмента относительно хромоновой части молекул. Видно, что наилучшая корреляция $\Delta i_{\text{выч}}$ и $\Delta i_{\text{эксп}}$ наблюдается при такой плоской ориентации Xг и XIa, когда пириновый и бензофурановый гетероциклические атомы кислорода расположены в трансoidalной конформации.

Зависимость фактора Гамильтона R от угла поворота бензофуранового фрагмента молекул Xг (1) и XIa (2) относительно хромонового ядра (минимум R отвечает лучшей корреляции вычисленных и экспериментальных ЛИС).

Чистоту полученных соединений и течение реакций контролировали методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системах растворителей бензол — этанол (9 : 1) или (95 : 5). ИК-спектры сняты на приборе UR1-20 в таблетках бромистого калия. УФ-спектры сняты на спектрометре «Specord UV-VIS» в $0,3 \cdot 10^4$ моль спиртовых растворах. Спектры ПМР измерены на спектрометре ZKR-60 в дейтерохлороформе относительно ТМС (внутренний стандарт).

1-(2-Оксифенил)-3-(2-бензофурил)пропеноны I—III и 1-(2-бензилоксифенил)-3-(2-бензофурил)пропеноны IV—VI, 1-(2-бензилоксифенил)-3-(2-бензофурил)-2,3-эпоксипропаноны VII, VIIa—e и хромоны Xa—г, XIa, б и 3-оксихромон IX получали в условиях, описанных в работе [1].

Перхлорат 2-(2-бензофурил)-4-этокси-6-метоксихромилия (XIIIб). К смеси 0,99 г (6 ммоль) 2-окси-5-метоксиацетофенона, 2,61 г (18 ммоль) 2-формилбензофурана и 8,4 мл ортомуравьиного эфира при комнатной температуре прибавляли по каплям 0,6 мл 70 %-ной хлорной кислоты. Через 3 ч отфильтровывали выпавшие кристаллы перхлората, промыв их на фильтре эфиром. Выход 1,93 г (74 %), черные кристаллы с т. пл. 219° (из уксусной кислоты).

Найдено, %: Cl 8,10. $C_{20}H_{17}ClO_8$. Вычислено, %: Cl 8,42.

2-(2-Бензофурил)-6-метоксихромон (XIв). Суспензию 0,86 г (2 ммоль) XIIIб в 50 мл воды кипятили 10 мин. Выпавший хромон отфильтровывали. Выход 0,5 г (96 %), бесцветные иглы с т. пл. 189° (из спирта).

Перхлорат 2-(3,6-диметил-2-бензофурил)-4-этокси-7-метоксихромилия (XII) получен аналогично соединению XIIIб. Выход 67 %, черные иглы с т. пл. 235° (с разложением).

Найдено, %: Cl 7,91. $C_{22}H_{21}ClO_8$. Вычислено, %: Cl 7,92.

2-(3,6-Диметил-2-бензофурил)-7-метоксихромон (Xд) получен аналогично XIв с выходом 98 %.

3-(2-Бензофурил)хромоны (XIVa—г). К раствору 1 ммоль эпоксида VIIa, г, д, ж* в минимальном количестве сухого бензола по каплям прибавляли 0,35 мл эфирата трехфтористого бора. Смесь кипятили 2 ч, прибавляли 10 мл эфира и промывали водой до удаления следов кислоты. Органическую фазу сушили сульфатом магния, упаривали растворитель и остаток перекристаллизовывали.

α -(2-Бензофурил)-2-оксиацетофенон (XV). Раствор 0,26 г (1 ммоль) соединения XIVг в 35 мл спирта и 20 мл воды кипятили 0,5 ч с 3,2 мл 5 %-ного раствора едкого натра, разбавляли водой и отфильтровывали выпавший осадок. Выход 0,16 г (64 %), бесцветные иглы с т. пл. 113° (из водного спирта). Спектр ПМР (δ , м. д. в $CDCl_3$): 12,14 (2-OH), 7,07 (3-H), 7,94 (6-H), 4,44 (CH_2), 6,74 (3-H бензофурана).

Найдено, %: C 76,1; H 4,6. $C_{16}H_{12}O_3$. Вычислено, %: C 76,2; H 4,8.

3-(2-Бензофурил)хромон (XIVг). Смесь 0,16 г (0,64 ммоль) кетона XV, 0,64 мл пиридина, 0,64 мл этилортоформиата и 2 капли пиперидина нагревали при 120° 4 ч. Выход 0,09 г (52 %), бесцветные иглы с т. пл. 214° (из гептана или хлороформа).

* Соединение VIIIж ($R^1=R^2=H$) синтезировано в [1].

1. Бензофурановые аналоги флавона / Л. Г. Гришко, В. В. Грабовская, Л. А. Марчук, В. П. Хиля.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1978, № 5, с. 428—433.
2. Тиазольные аналоги халкона и флавона / Л. Г. Гришко, А. В. Туров, М. Г. Спасенов, В. П. Хиля.— Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 9, с. 1202—1208.
3. Royer R., Rene L. Recherches sur le benzofuranne. XXXIX. Determination der sites de nitration sur dures benzofurannes alcoylés.— Bull. Soc. Chim. France, 1970, N 3, p. 1029—1036.
4. Брень В. А., Брень Ж. В., Минкин В. И. Синтез и строение анилов 3-оксибензофуран-2-альдегида.— Химия гетероцикл. соединений, 1973, № 2, с. 154—157.
5. Synthetic furocoumarins. IX. A new synthetic route to psoralen / L. R. Worden, K. D. Kaufman, J. A. Weis, T. K. Schaaf.— J. Org. Chem., 1969, 34, N 8, p. 2311—2313.
6. Пат. 1537260 (Франция). Benz ofurans and 2-formylbenzofurans / S. M. Descamp, F. Henaux.— С. А., 1969, 71, 61198.
7. Litkei Gy., Bognar R., Dinya Z. Flavonoids. XX. Reactions of substituted 2'-benzylloxuchalcone epoxides.— Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1972, 71. N 4, p. 403—421.
8. Algar J., Flynn J. P. Eine neue Synthese von Flavonolen.— Proc. Roy. Irish. Acad., 1934, 42B, p. 1—8.
9. Яковенко В. И., Оганесян Э. Т., Дорофеев Г. Н. Одностадийный синтез 4-этокси-6-бром-7-оксифлавилиевых солей и соответствующих флавонлов.— Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 2, с. 170—173.
10. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas T. B. The systematic identification of flavonoids.— Berlin etc: Springer—Verlag, 1970.— 335 p.
11. Briggs J., Hart F. A., Moss G. P. The application of lanthanide—induced shifts to the complete analysis of the borneol nuclear magnetic resonance spectrum.— Chem. Commun., 1970, N 22, p. 1506—1507.
12. Корнилов М. Ю., Туров А. В., Замковой В. И. Методы расчета геометрии аддуктов лантаноидных сдвигающих реагентов с органическими донорными молекулами.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 7, с. 769—773.
13. Корнилов М. Ю., Туров А. В., Стеценко А. В. Конформационный анализ в ряду производных бензимидазола методом ПМР.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 10, с. 1059—1064.
14. Willcott M. R., Lenkinski R. E., Pavis R. E. Interpretation of the pseudocontact model for nuclear magnetic resonance shift reagents. 1. The agreement factor R.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 5, p. 1742—1744.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 1 июля 1981 г.;
вторично — 19 июля 1982 г.

УДК 661.719

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ О,О-ДИАЛКИЛСЕЛЕНОФOSФОРНЫХ КИСЛОТ

Я. И. Мельник

Среди органических производных кислот фосфора наименее изучены производные селенофосфорной кислоты. Причиной, вероятно, является труднодоступность исходных веществ. Большинство производных селенофосфорной кислоты получены присоединением селена к соответствующим производным трехвалентного фосфора. Этот метод является удобным в препаративном отношении, однако он позволяет получать соединения лишь селенового строения.

Важное место в синтезе производных селенофосфорной кислоты в качестве исходных продуктов могли бы занять соли О,О-диалкилселенофосфорных кислот, однако эти соединения мало изучены [1, 2], а существующие методы их получения не лишены недостатков, заключающихся в основном в использовании металлического калия или натрия. Впервые натриевая соль О,О-диэтилселенофосфорной кислоты получена взаимодействием этилмеркаптида натрия с О,О,О-триэтилселенофосфатом [1]. Позже был разработан более простой метод, заключающийся во взаимодействии селена с калиевыми и натриевыми солями диалкилфосфористых кислот [2]. Этим методом в основном пользуются в настоящее время [3].

В поисках более простого способа получения этих соединений, исключаящего применение свободных щелочных металлов, и в развитие