

# СИНТЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ РЕАКЦІЙ СУЛЬФЕНІЛХЛОРУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ АЛКЕНІВ ТА АЛКІНІВ

А.І.Васькевич, В.І.Станінець, М.В.Вовк

Інститут органічної хімії НАН України  
02094, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: vaskevich@ioch.kiev.ua

*Ключові слова:* сульфенілхлориди; функціоналізовані алкени та алкіни; механізм  $Ad_E$  приєднання; «допінг-ефект», внутрішньомолекулярна циклізація

**В огляді узагальнені та систематизовані літературні дані, які стосуються механізму сульфенілхлорювання алкенів і алкінів та синтетичних аспектів препаративного використання цієї реакції.**

**THE SYNTHETIC POTENTIAL OF SULFENYLCHLORINATION REACTIONS OF FUNCTIONALISED ALKENES AND ALKYNES**

**A.I.Vaskevich, V.I.Staninets, M.V.Vovk**

*The literature data about the mechanism of sulfenylchlorination reaction of alkenes and alkynes and synthetic aspects of its preparative use have been systematized and generalized.*

**СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РЕАКЦИЙ СУЛЬФЕНИЛХЛОРИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ**

**А.И.Васькевич, В.И.Станинец, М.В.Вовк**

*В обзоре обобщены и систематизированы литературные данные, касающиеся механизма сульфенилхлорирования алкенов и алкинов, а также синтетических аспектов препаративного использования этой реакции.*

Хімія сульфенілхлоридів інтенсивно розвивається в останні десятиріччя і на даний момент нагромаджено великий обсяг літературних джерел, присвячених їх використанню в ролі реагентів у різноманітних типах реакцій [1-10]. Синтезовано широкий масив сульфенілхлоридів, в яких атом сірки зв'язаний не тільки з вуглецем, але й з гетероатомами: азотом, фосфором, сіркою [9, 10]. Внаслідок високої полярності і невеликої міцності зв'язку S–Cl сульфенілхлориди легко реагують як з нуклеофільними, так і з електрофільними реагентами. Особливо характерними для них є реакції зі сполуками, які містять активний атом водню або метал. Сульфенілхлориди також легко приєднуються до кратних C=C, C≡C, C=N, C≡N, C=S зв'язків. В 70-80 роки минулого сторіччя набув розвитку ще один перспективний напрямок, пов'язаний з використанням їх у реакціях електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації (ЕВЦ) ненасичених сполук. По суті він є одним із варіантів електрофільного приєднання, в якому завершальна стадія процесу здійснюється внут-

рішньомолекулярно атакою одного з атомів вуглецю кратного зв'язку нуклеофільною групою, наявною в структурі молекули [11].

## 1. Сучасні уявлення про механізм $Ad_E$ приєднання сульфенілхлоридів

### 1.1. «Допінг-ефект» у реакції сульфенілхлоридів з олефінами

Для ґрунтового аналізу реакції ЕВЦ за участю сульфенілхлоридів доцільним з нашого погляду є первинний розгляд матеріалу, який стосується механізму сульфенілгалогенування олефінів.

У відповідності до запропонованого Карашем [12] механізму  $Ad_E$  приєднання сульфенілхлоридів до ненасичених сполук, на першій лімітуючій стадії процесу утворюється циклічний інтермедіат – епісульфонієвий іон, а на другій дія аніона хлору приводить до утворення кінцевого продукту (схема 1).

Однак таке твердження не пройшло експериментальної перевірки. По-перше, приєднання

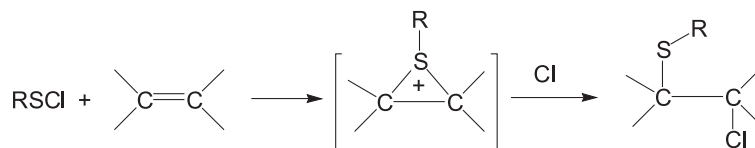


Схема 1

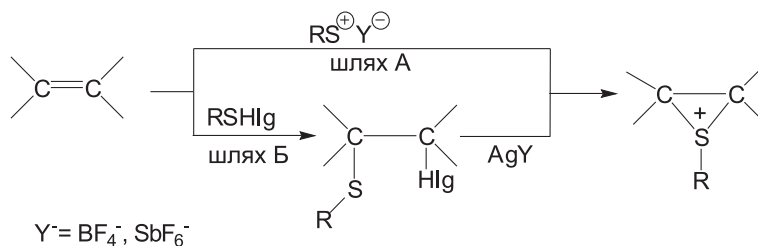


Схема 2

RSCl відбувалось переважно проти правила Марковнікова, а по-друге, практично не спостерігалось реакцій за участю зовнішніх нуклеofilів, зокрема, спряженого приєднання. Крім того, майже не зустрічалось утворення циклічних або перегрупованих продуктів, хоча не виключено, що це було пов'язано з невдалим вибором модельних реакцій. В подальшому був синтезований стабільний епісульфонієвий іон (ЕСІ), вивчення реакційної здатності якого показало, що він надзвичайно легко реагує з широким колом нуклеofilів. При цьому регіоселективність розкриття ЕСІ відповідає правилу Марковнікова, тобто перебігає виключно як *транс*-атака. При нагріванні за відсутності нуклеofilів ЕСІ схильний до стереоконверсії, а також перегруповань типу 1,2-зсувів та Вагнера-Мейервейна [13, 14] (схема 2).

У зв'язку з наведеними вище фактами були внесені суттєві корективи в розуміння механізму приєднання RSCl. Зокрема, було запропоновано два граничних випадки структур інтермедіатів, що утворюються в цій реакції: неполярний інтермедіат типу  $\sigma$ -сульфурану з ковалентним зв'язком S–Cl (I) і епісульфонієвий іон (V), в якому зв'язок S–Cl дисоційований (схема 3). Між цими структурами знаходяться частинки з різним ступенем поляризації зв'язку S–Cl, серед яких варто виділити тісну (II) і сольватнорозділену (III) іонні пари та сольватовані іони (IV) [9]. В залежності від природи RSCl і умов реакції різні типи інтермедіатів з різним ступенем дисоціації зв'язку S–Cl реально беруть участь у процесі приєднання до кратних вуглець-вуглецевих зв'язків [15-17].

Сульфенілхлориди достатньо слабкі електрофіли, і в неполярних розчинниках реакція, ймовірно, перебігає через сульфуран або тісну іонну пару без побічних процесів. Натомість сильні електрофіли генерують більш полярні інтермедіати, а їх приєднання часто супроводжується скелетними перегрупованнями, міграціями замісників, гідридними переміщеннями, викидом протона, участю в реакціях зовнішніх нуклеofilів у реакції тощо.

Таким чином, для ініціювання неактивного напрямку взаємодії ненасичених сполук з RSHlg необхідно реалізувати умови, які б забезпечили утворення інтермедіатів з відносно високим ступенем розділення заряду [18].

В.А.Сміт та співроб. запропонували ефективний спосіб посилення електрофільності слабких електрофілів, який ґрунтується на збільшенні полярності зв'язку в електрофільному реагенті X–Y за рахунок комплексоутворення з кислотами Льюїса або за рахунок переходу до іншого типу електрофілів X<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> (наприклад: RS<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ac<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), які містять дуже слабку нуклеofilну групу Z<sup>-</sup> (схема 4, шлях а) [19-21].

У 1974 р. Н.С.Зефіров і співроб. вперше використали інший метод збільшення ефективної електрофільності RSCl в реакціях Ad<sub>E</sub> приєднання, який отримав назву «допінг-ефекту» [15, 16, 22, 23]. Було показано, що введення в реакційне середовище солей сильних електролітів, наприклад, LiClO<sub>4</sub> різко змінює звичайний хід приєднання RSCl до olefinів, а продуктами в цьому випадку можуть бути сольвоадукти, продукти гідридних зсувів, гомоалільної участі подвійного зв'язку (схема 4). Подібне явище спостерігається при переході від слабо полярних розчинників, які широко застосовуються для проведення даного процесу, до сильно полярних, які характеризуються високою іонізуючою здатністю [24].

Запропонований авторами механізм такого процесу (схема 5) передбачає наявність у реакційній суміші певної рівноваги між інтермедіатами; склад і співвідношення продуктів реакції визначається станом цієї рівноваги та реакційною здатністю інтермедіатів [23, 25].

Встановлено, що введення LiClO<sub>4</sub> в розчин не викликає збільшення полярності зв'язку RS–Cl в вихідному реагенті, а обумовлюється його роллю на проміжній стадії, механізм якої подібний до механізму спеціального сольового ефекту: додавання перхлорату пригнічує «внутрішнє повернення» в сольватно-розділеній парі III за рахунок

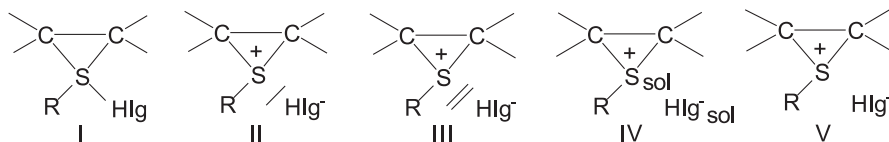


Схема 3

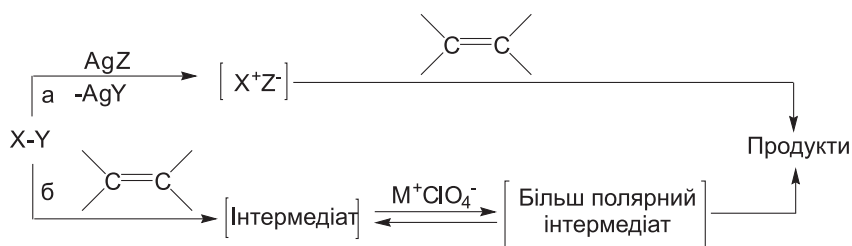


Схема 4

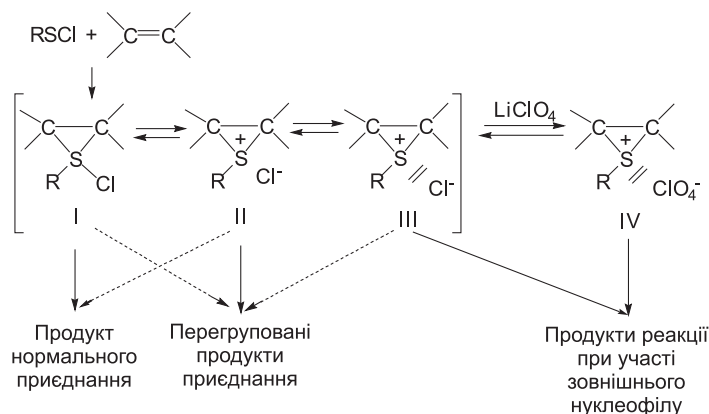


Схема 5

обмінної реакції між нею і  $\text{LiClO}_4$ . Спеціальний сольовий ефект  $\text{LiClO}_4$  в обмінних сольватаційних реакціях полягає в перехваті іонних пар перхлорат-аніоном, що перешкоджає «внутрішньому поверненню» до вихідного реагента, і додавання навіть невеликих кількостей солі різко змінює швидкість реакції. Участь солі в «допінг-приєднанні» відбувається в швидкій, продуктовозначальній стадії при практичній відсутності зворотності інтермедіату у вихідні реагенти. При цьому додавання  $\text{LiClO}_4$  позначається на співвідношенні продуктів реакції, а його вплив на швидкість перетворення пов'язаний тільки зі зміною характеристик середовища. Окрім цього необхідне введення значних кількостей солі для того, щоб перхлорат-аніон зміг перехопити реакційноздатний інтермедіат III в конкуренції з аніоном хлору [22].

### 1.2. Аспекти синтетичного застосування «допінг-ефекту»

Теоретична концепція «допінг-ефекту» знайшла своє підтвердження в експериментальних роботах Н.С.Зефірова та співр. [22-35]. Вони встановили, що взаємодія алкену **1** з 2,4-динітрофе-

нілсульфенілгалогенідами в оцтовій кислоті при  $25^\circ\text{C}$  приводить до суміші продуктів приєднання за і проти правила Марковнікова **2** та **3** [25] (схема 6). При додаванні до реакційного середовища  $\text{LiClO}_4$  в реакцію включається зовнішній нуклеофіл (оцтова кислота), що приводить до утворення продукту спряженого приєднання **4**. Встановлено, що добавки  $\text{LiClO}_4$  істотно впливають на перебіг реакції при використанні  $\text{RSCl}$ , а не  $\text{RSBr}$ , що, ймовірно, пов'язано з більшою поляризованістю зв'язку  $\text{S-Br}$  в порівнянні зі зв'язком  $\text{S-Cl}$ .

Приєднання  $\text{PhSCl}$  до алкену **5** в оцтовій кислоті при  $25^\circ\text{C}$  приводить до суміші нормальних адуктів **6a, 6** і слідів перегрупованого кетону **7** (схема 7). В тих самих умовах у присутності перхлорату тетраетиламонію вихід кетону **7** становив 37%, а в присутності перхлорату літію – 51% [17, 26].

Дослідження продуктів 2,4-динітрофенілсульфенілхлориду з норборненом **8** в оцтовій кислоті показало, що окрім хлориду **9** і нортрициклону **10** (сумарний вихід 75%), також утворюється перегрупований хлорид **11** (20%) та ацетат **12** (3%) [23, 27] (схема 8).

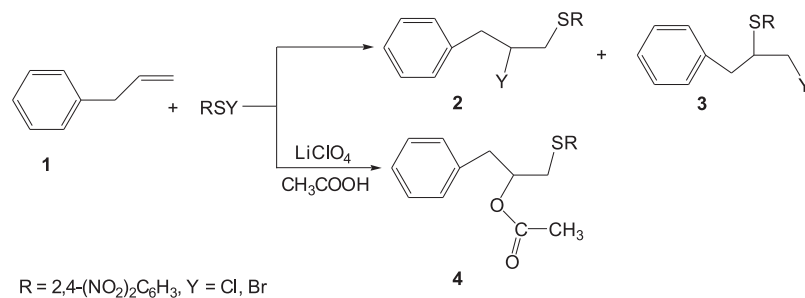


Схема 6

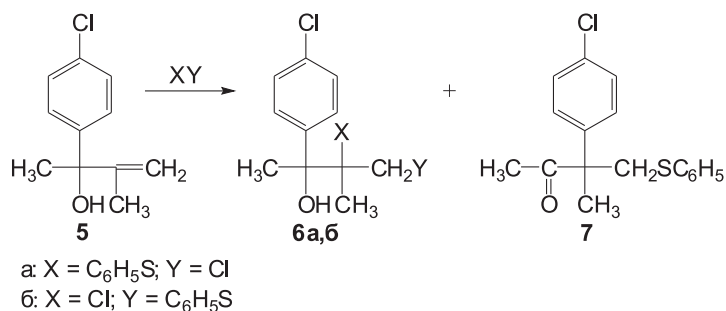


Схема 7

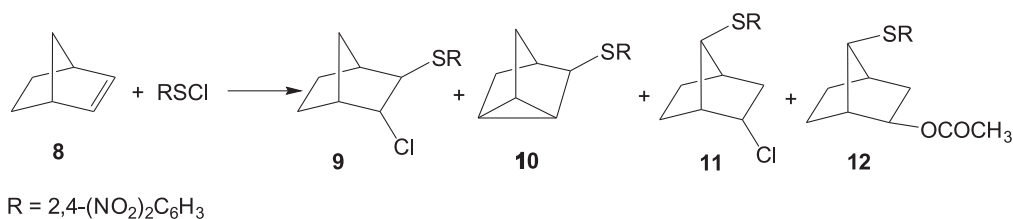


Схема 8

Натомість при введенні в реакційну суміш  $\text{LiClO}_4$  (співвідношення  $\text{RSCl: LiClO}_4 = 1 : 1$ ) основним продуктом перетворення є перегрупований ацетат **12** (вихід – 80%), що засвідчує, що сумарним ефектом застосування іонних добавок є участь у реакції «зовнішнього нуклеофілу» (аніона оцтової кислоти), а також скелетне перегрупування Вагнера-Мейервейна.

На прикладі реакції  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl}$  з циклогексеном, циклооктеном і норборненом у розчині мурашиної кислоти було вивчено вплив на хід реакції добавок фторидів металів ( $\text{KF}$ ,  $\text{CsF}$ ) і показано, що використання мурашиної кислоти замість оцтової сприяє збільшенню ефективної електрофільності  $\text{RSCl}$ , в результаті чого утворюються як перегруповані продукти, так і продукти змішаного приєднання. Окрім цього добавки неорганічних солей можуть приводити до суттєвих змін у напрямку реакції в залежності від типу добавки і структури олефіну [24].

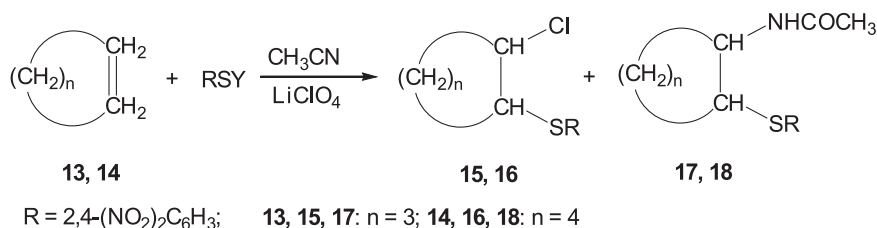
Нітрили також можуть виступати в ролі нуклеофілів у завершальній стадії приєднання  $\text{RSCl}$  до подвійного зв'язку [28]. При реакції  $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SCl}$  з циклопентеном **13** або циклогексеном **14** в ацетонітрилі були виділені продукти приєднання **15**, **16** відповідно (схеми 9); норборнен у цих умовах дає суміш *транс*-хлориду **9** і нортрициклону **10** (схеми 8). При застосуванні  $\text{LiClO}_4$  поряд з хлоридами утворюється достатньо велика кількість про-

дуктів спряженого приєднання за участю ацетонітрилу як нуклеофілу – амідосульфідів **17**, **18**, вихід яких складає відповідно 32 і 38%.

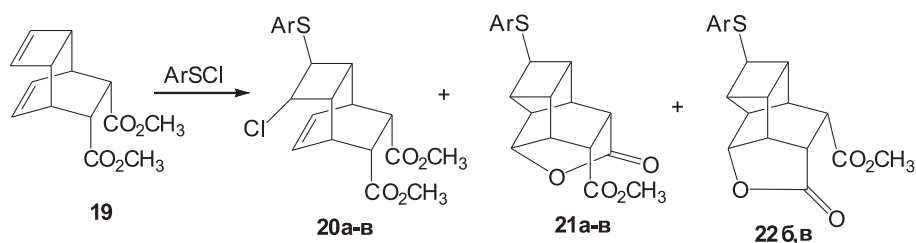
Взаємодія  $\text{ArSCl}$  з диметилловим естером трицикло[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]дека-3,7-дієн-9,10-цис-дикарбонової кислоти **19** в  $\text{CCl}_4$  або  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводить до *транс*-адуктів **20а-в** і незначної кількості (7-8%) поліциклічних лактонів **21а-в** та **22б,в** [29, 30] (схеми 10). При застосуванні полярних розчинників ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) склад продуктів може суттєво змінитись. Зокрема при проведенні реакції сполуки **19** з  $\text{PhSCl}$  в оцтовій кислоті при  $55^\circ\text{C}$  вихід *транс*-хлоросульфиду **20а** зменшується до 30% і одночасно спостерігається утворення значної кількості (52%)  $\delta$ -лактону **21а**. В умовах «допінг-приєднання» взаємодія  $\text{ArSCl}$  з дієном **19** дає виключно  $\delta$ -лактони **21а-в**.

Автори роботи [31] досліджували в такого роду реакціях похідні трицикло[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]дека-3,7-дієну **23**, **24** та трицикло[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]дека-3,7,9-триєну **25** (схеми 11) і показали, що при використанні системи  $\text{LiClO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$  спостерігається утворення продуктів скелетних перегрупувань типу Вагнера-Мейервейна. Цікаво, що в разі дієстеру **25** вдалося виділити з виходом 16% досить стійкий перхлорат **26** та аналогічний ацетат [32].

Застосування перхлоратної кислоти в реакціях приєднання сульфенілхлоридів до олефінів також зумовлює «допінг-ефект», який перевищує



Схеми 9



Ar = Ph (а); 2-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (в)

Схема 10

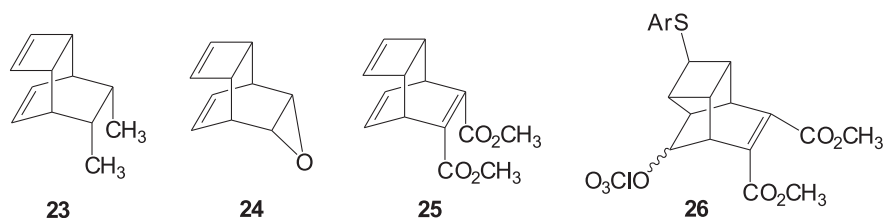


Схема 11

аналогічну дію перхлорату літію [33]. Аналіз залежності швидкості модельних реакцій RSCl з циклогексеном і тетрафторобензобареленом та виходів «допінг-продуктів» від концентрації HClO<sub>4</sub> і LiClO<sub>4</sub> показав, що «допінг-добавки» ефективні в лімітуючій стадії реакції у відповідності з механізмом нормального сольового ефекту, а в подальших швидких стадіях, ймовірно, реалізується схема механізму іон-парного обміну.

Автори роботи [34] на прикладі реакції ArS-Cl з циклогексеном вивчали вплив різних добавок на склад продуктів реакції і показали, що утворення продукту спряженого приєднання розчинника («допінг-продукту») викликають не тільки добавки LiClO<sub>4</sub>, але й інші сполуки кислотної природи (NaClO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, SbF<sub>5</sub> тощо), причому «допінг-ефект» суттєво зростає зі збільшенням кислотності добавок. Кінетичними дослідженнями доведено, що швидкість реакції приєднання лінійно залежить від концентрації добавки [34].

Деякі аспекти кінетики і механізму реакції 2,4-динітрофенілсульфенілхлориду з циклогексеном

в середовищі оцтової кислоти в присутності LiClO<sub>4</sub> розглядаються в роботі [35], де запропонована схема механізму, згідно з якою перхлорат літію діє як каталізатор у лімітуючій стадії, проявляючи, ймовірно, властивості кислоти Льюїса.

А.В.Борисов і співр. виконали серію досліджень, в яких використали гетарилсульфенілхлориди з потенційним нуклеофільним центром в гетарильному фрагменті, який в умовах «допінг-приєднання» може бути задіяний на завершальній стадії реакції [36-46]. Встановлено, що система LiClO<sub>4</sub> – CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> стимулює циклоприєднання гетарилсульфенілхлоридів **27**, **28** до тетрафторобензобарелену **29**, причому замиканню циклу передують перегрупування Вагнера-Мейервейна. В результаті цих процесів утворюються поліциклічні системи **30** і **31** з виходами 72 і 79% відповідно [36] (схема 12).

При вивченні взаємодії стиrolу **32** з 8-хіназолілсульфенілхлоридом **33** показано, що в розчині CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> з добавкою LiClO<sub>4</sub> утворюється з виходом 92% перианельований продукт **34** [37] (схема 13).

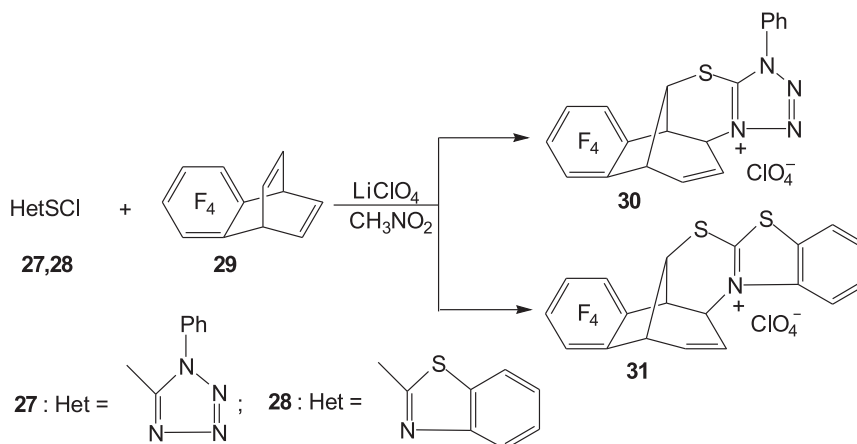


Схема 12

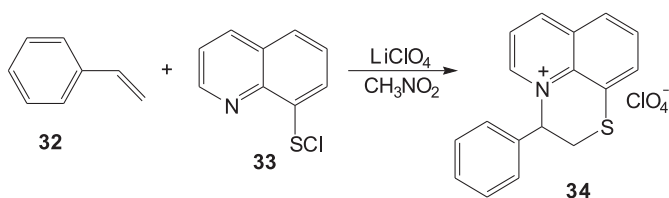


Схема 13

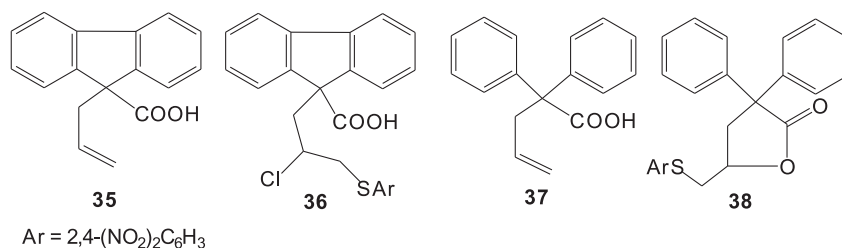


Схема 14

## 2. Сульфенілхлориди в процесах електрофільної внутрішньомолекулярної циклізації

### 2.1. Реакції, які супроводжуються утворенням кисневмісних циклів

Приєднання RSCl до функціоналізованих олефінів може завершуватися внутрішньомолекулярною атакою циклічного електрофільного інтермедіату нуклеофілом, який міститься в структурі олефіну. В реалізації такого напрямку важлива роль відводиться правильному підбору субстрату та реакційних умов.

Так, у результаті реакції 9-аліл-9-флуоренкарбонової кислоти **35** з 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SCl виділено продукт приєднання **36**, натомість у випадку 2,2-фенілпентен-4-ової кислоти **37** утворюється 2,2-дифеніл-5-(2,4-динітрофенілмеркапто)метил-4-пентанолактон **38**, що, ймовірно, обумовлено відмінностями їх просторової структури: *гем*-дифенільний ефект у кислоті **37** сприяє процесу лактонізації [47] (схема 14).

При дослідженні взаємодії PhSCl з низкою ненасичених карбонових кислот, наприклад, норборненкарбоною кислотою **39** [48, 49] (схема

15) встановлено, що відсутність у реакційному середовищі основи сприяє утворенню продуктів приєднання. При застосуванні триетиламіну з високими виходами отримують  $\gamma$ - та  $\delta$ -лактони, наприклад **40**. Сполуку **40** вдається легко відновити до лактону **41** Ni-Ренея або окиснити до відповідного сульфоксиду *m*-хлоронадбензойною кислотою.

При дії фенілсульфенілхлориду на 7-фенілтрицикло[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]гептан-1-карбонову кислоту **42** спостерігається розкриття біциклобутанового фрагменту по центральному зв'язку C–C і проходить гетероциклізація з утворенням заміщених біцикло[3.1.1]гептан-6,7-лактонів **43** (схема 16), найвірогідніше, через проміжний норпінанільний катіон А, який є результатом строго *ендо*-направленої атаки електрофілу в положення 1 кислоти **42** [50].

Алкинові кислоти **44a–b** взаємодіють з PhSCl в присутності акцепторів хлороводню з утворенням лактонів **45a–b**, а також продуктів приєднання **46a–b** і **47a–b** [51] (схема 17). У випадку гептин-4-ової кислоти **44a** співвідношення продуктів **45a**, **46a**, **47a** складає 39 : 4 : 6.

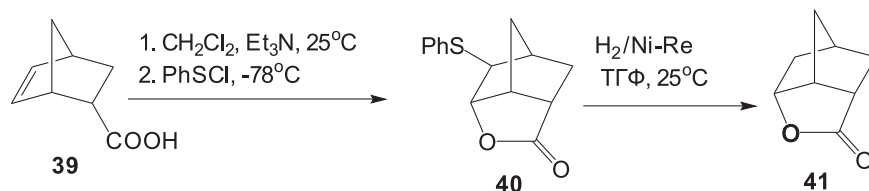


Схема 15

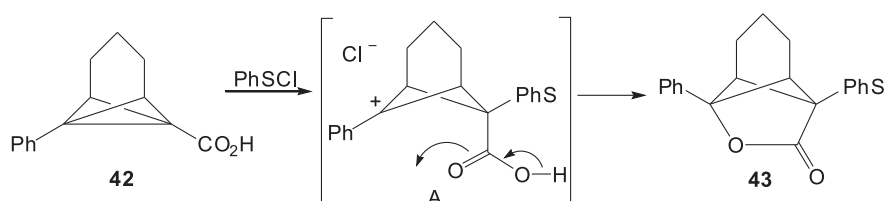


Схема 16

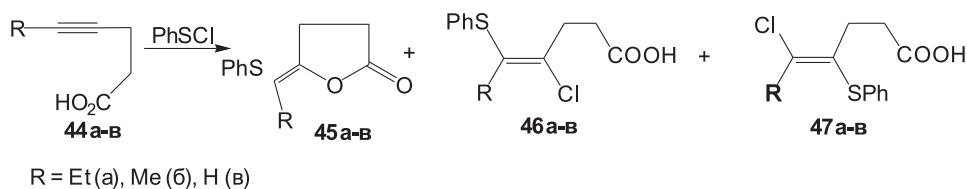


Схема 17

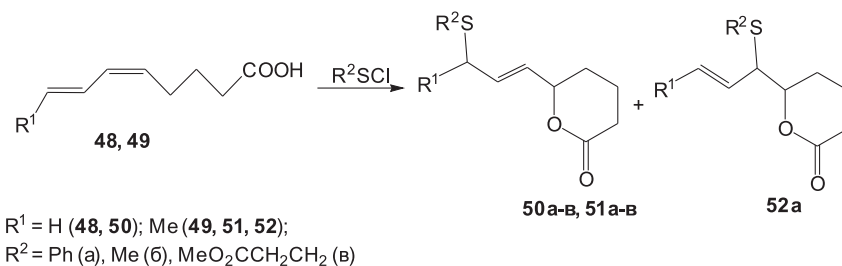


Схема 18

Реакція сульфенілхлоридів з (5Z)-7-октадієноювою кислотою **48** і 5Z,7E-нонадієноювою кислотою **49** в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в присутності триетиламіну приводить до δ-лактонів (схема 18). При цьому октадієнова кислота **48** зазнає тільки 1,4-спряженого приєднання до дієнового залишку з утворенням лактонів **50a-в**. Натомість напрямок реакції з нонадієною кислотою **49** залежить від природи електрофільного реагенту. При застосуванні алкілсульфенілхлоридів спостерігається регіоселективне 1,4-приєднання з утворенням продуктів **51б,в**, а дія фенілсульфенілхлориду дає суміш ізомерів **51a** і **52a** у співвідношенні 1:1 [52].

Сульфенілхлориди, отримані з N-трифтороацетамідометилового естеру цистеїну, цистенілгліцину та глутатіону, стереоселективно реагують з (5E)- і (5Z)-ейкозановими кислотами **53** і **56** і утворюють насичені аналоги лейкотрієнів

LTC<sub>4</sub>, LTD<sub>4</sub> і LTE<sub>4</sub> **55, 58**, які були виділені після розділення діастереомерів і гідролізу захисних груп [53] (схема 19).

Взаємодія поліфтороалкілсульфенілхлоридів з деякими γ,δ-ненасиченими кислотами та їх метиловими естерами **59a,б** при від'ємних температурах приводить до утворення продуктів лактонізації **60a,б** [54] (схема 20). Визначено, що час завершення реакції зростає зі збільшенням стеричного впливу замісників біля зв'язку S-Cl. При температурах вище 0°C крім лактонізації відбувається приєднання реагенту до подвійного C=C зв'язку.

При дослідженні взаємодії *ендо*- та *екзо*-ізомерних сполук **63a-д**, **64a-д**, отриманих реакцією Дільса-Альдера з фуранів **61a-д** і олефіну **62**, з PhS-Cl встановлено, що *ендо*-ізомери **63a-д** перетворюються в лактони **65a-д** з виходами 44-89%, а *екзо*-

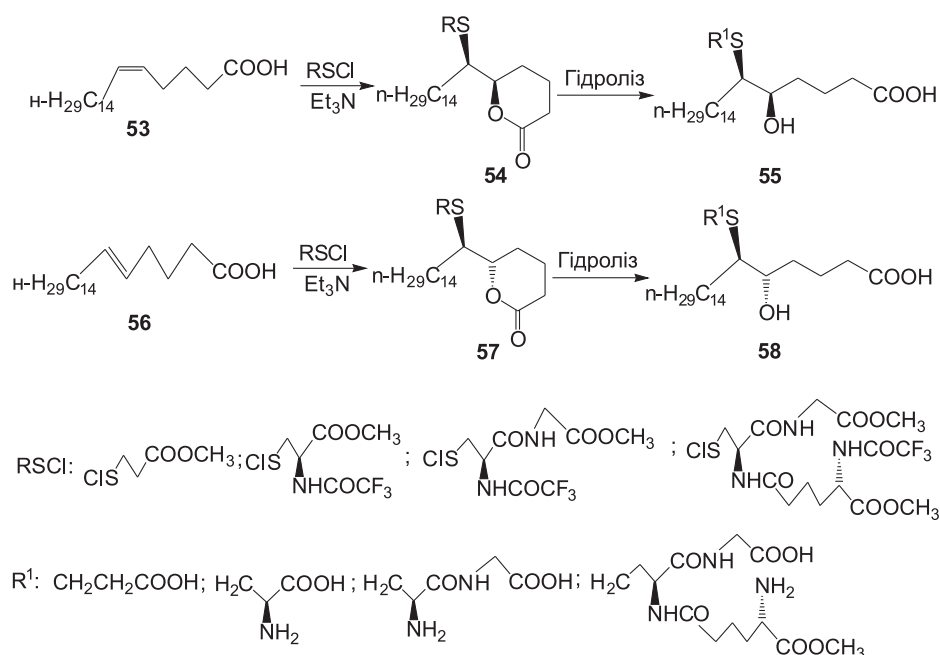


Схема 19

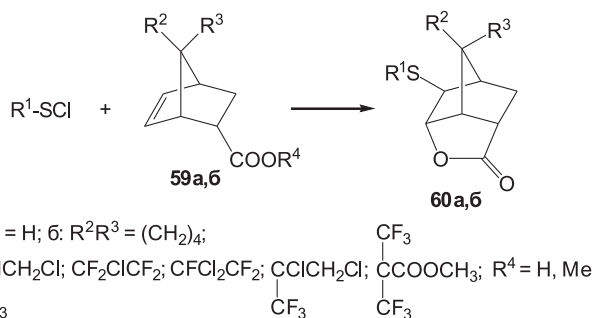


Схема 20

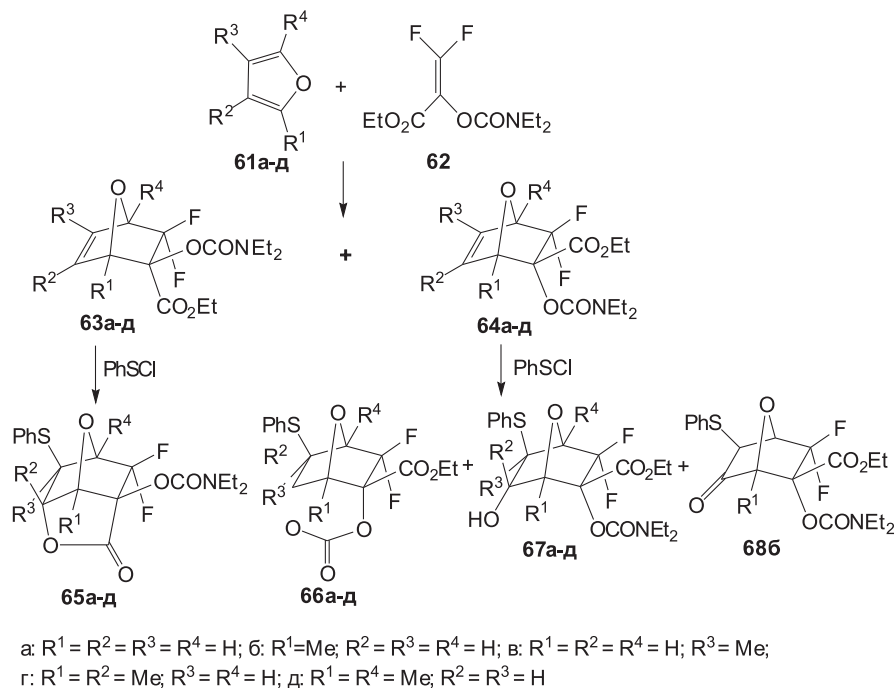


Схема 21

ізомери **64а-д**, в залежності від розташування замісників, дають продукти **64а-д**, **67а-д**, **68б** в різних співвідношеннях, що, вірогідно, пов'язано з присутністю води на етапі розділення сумішей [55, 56] (схема 21).

Взаємодія сполук **69** з 3-сульфенілхлоридом метилпропіонату перебігає з внутрішньомолекулярним замиканням кільця на гідроксильний атом кисню і приводить до 4-тіопростагландинів **70**, які виявляють антиастматичні властивості [57, 58] (схема 22).

Використання сульфенілхлоридів для синтезу дигідробензофуранів **72** [59-61] продемонстровано на прикладі реакції із заміщеними 2-аліл-

фенолами **71**. Реакція перебігає у відповідності до правила Марковнікова (схема 23). У випадку 2-нітрофенілсульфенілхлориду спостерігається утворення двох сполук: **72** та продукту приєднання за правилом Марковнікова –  $\beta$ -хлоротіоетеру **73** у співвідношенні 1:1 [59].

Циклофункціоналізація алкенілоксифенолів **74** арилсульфенілхлоридами приводить до бензодіоксинів **75**, які можуть бути окиснені до сульфонів **76** [62] (схема 24).

Описано синтез аналогів азапростаглінінів **78**, які містять піперидинове ядро, внутрішньомолекулярною циклізацією 3-аліл-4-гідроксипіперидину **77** під дією алкілсульфенілхлориду [63] (схема 25).

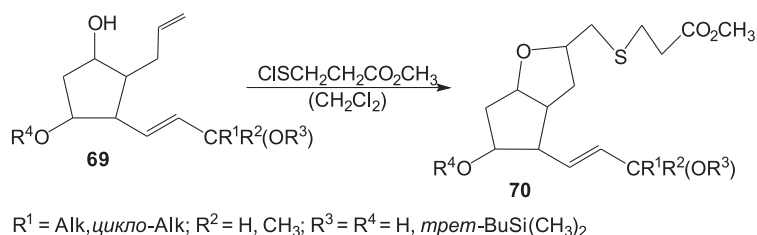


Схема 22



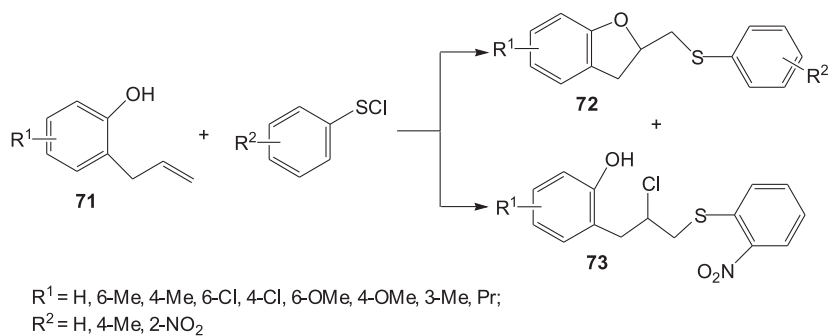


Схема 23

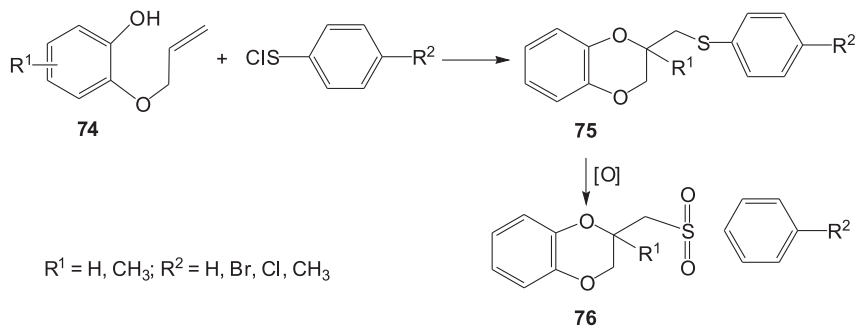


Схема 24

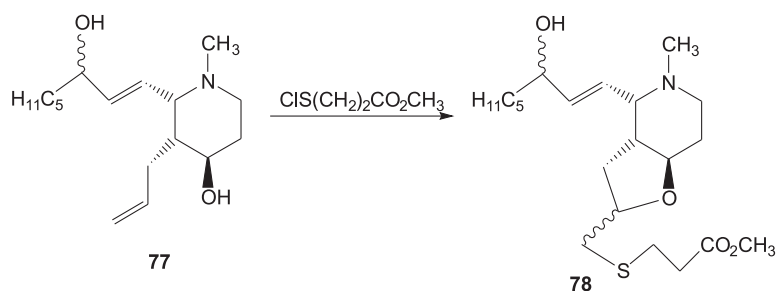


Схема 25

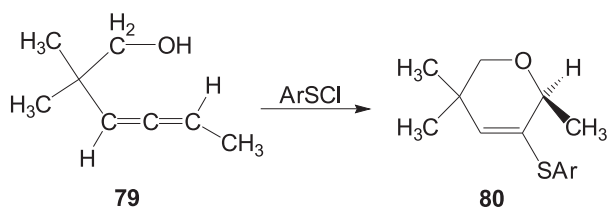


Схема 26

Автори роботи [64] описують синтез циклічних етерів взаємодією ненасичених спиртів, наприклад, 4-пентенолу-1 з фенілсульфенілхлоридом в присутності діізопропілетиламіну.

Приєднання 2,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SCl до оптично активного 2,2-диметил-3,4-гексадієн-1-олу **79** в ета-

нолі або дихлорометані при 25°C відбувається за участю гідроксильної групи і стереоселективно приводить до 3-(2,4-динітрофенілтіо)-2,5,5-триметил-Δ<sup>3</sup>-дигідропірану **80** з виходом 80% (схема 26) [65].

Фенілсульфенілхлорид гладко реагує з 2,3-аленкарбовоними кислотами **81а-д** з утворенням β-фенілтіобутенолідів **82а-д** (схема 27) [66].

## 2.2. Інші типи циклоутворення під дією сульфенілхлоридів

Описані синтези гетероциклів на основі N,N-дизаміщених уретанів [67-69]. Зокрема, N-цинамілкарбамати **83** циклізуються до 3,5-дизаміщених оксазолідин-2-онів **84** при дії ArSCI в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [59] (схема 28).

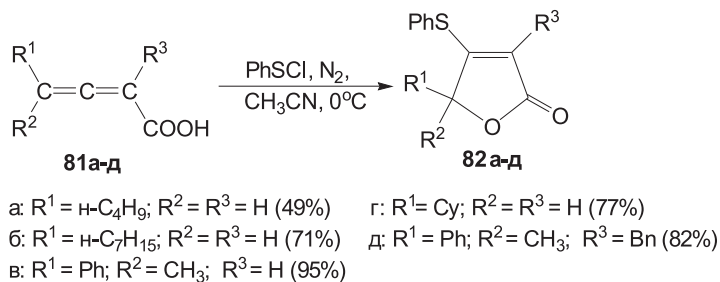


Схема 27

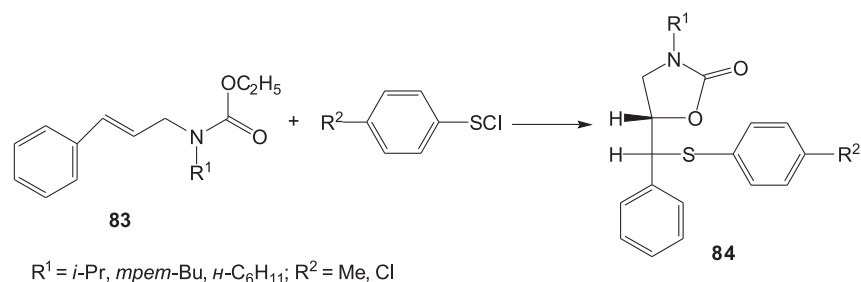


Схема 28

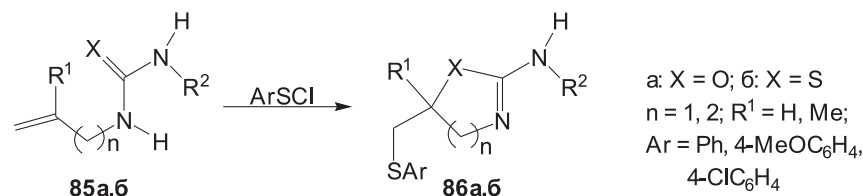


Схема 29

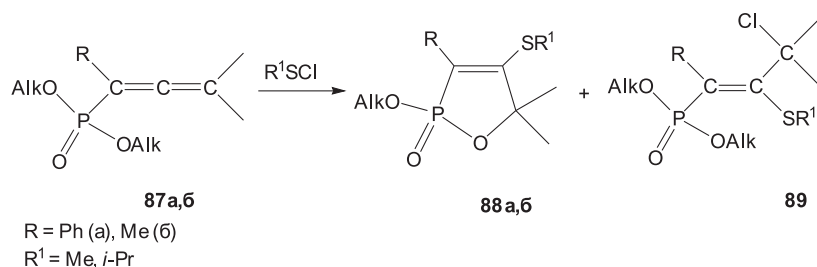


Схема 30

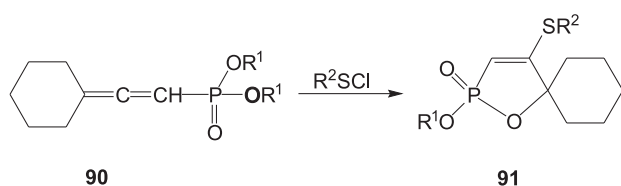


Схема 31

У той же час реакція 2-аліл- і 2-алілокси-N-ацетиланілінів з арилсульфенілхлоридами в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводить тільки до продуктів приєднання до алільного фрагменту, а очікувана циклізація з замиканням кільця на атом азоту не відбувається [70, 71].

При обробці алкенілсечовини **85a** і тіосечовини **85б**  $\text{Ar-S-Cl}$  в сухому ацетонітрилі в присутності  $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$  утворюються гетероциклічні сполуки азольного та азинового типів **86a,b** (схема 29). Зазначено, що коли  $n=0$  чи 3, відбувається тільки приєднання  $\text{Ar-S-Cl}$  до ненасиченого  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку [72].

Ряд досліджень присвячено вивченню реакції сульфенілхлоридів з 1,2-алкадієнілфосфонатами і фосфінатами та можливості одержання на її базі фосфоровмісних гетероциклів [73-80]. Встановлено, що напрямок взаємодії значною мірою залежить від ступеня заміщення аленової системи, а також від характеру вуглеводневого залишку в сульфенілхлоридах. Так, для незаміщених

аленфосфонатів характерне утворення продуктів приєднання проти правила Марковнікова. Натомість їх 1,3- і 3,3-дизаміщені та 1,3,3-тризаміщені похідні зазнають перетворення на 1,2-оксофосфороли. Приєднання  $\text{Ph-S-Cl}$  до діалкілпропадієнілфосфонатів відбувається по  $\text{C}_1\text{-C}_2$  та  $\text{C}_2\text{-C}_3$  кратних зв'язках, а  $\text{Alk-S-Cl}$  дає тільки 2,3-адукти.

Взаємодія алкілсульфенілхлоридів з естерами 3-метил-1-феніл-1,2-бутадієнфосфонової кислоти **87a** приводить до суміші 1,2-оксафосфороли естерів **88a** та продуктів 2,3-приєднання **89**. Натомість з естерами 1,3-диметил-1,2-бутадієнфосфонової кислоти **87б** утворюються тільки продукти гетероциклізації **88б** [80] (схема 30).

Реакція алену **90** з алкілсульфенілхлоридами в неполярному розчиннику при  $-12 - (-8)^\circ\text{C}$  перебігає за схемою утворення спіросполуки **91** [73] (схема 31).

Дослідження циклосульфенілювання 2-хлор-1,3-алкадієнілфосфонату **92** показало, що регіохімія реакції контролюється природою замітника в сульфенілхлориді: метилсульфенілхлорид приводить до оксофосфоринів **93**, а з феніл- та *n*-толілсульфенілхлоридами утворюються оксофосфороли **94** [76] (схема 32).

### 2.3. Циклосульфенілювання функціоналізованих олефінів за участю атома азоту як внутрішнього нуклеофіла

Приєднання сульфенілхлоридів до амідів  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот з наступною внутрішньо-

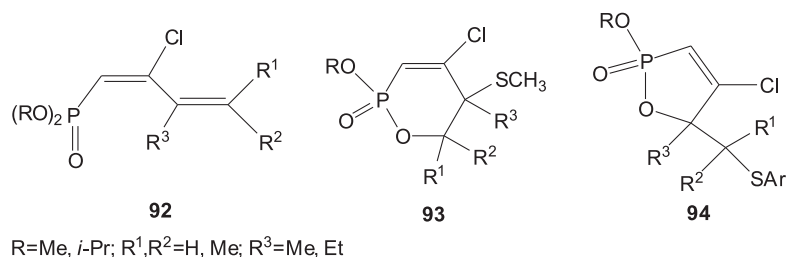


Схема 32

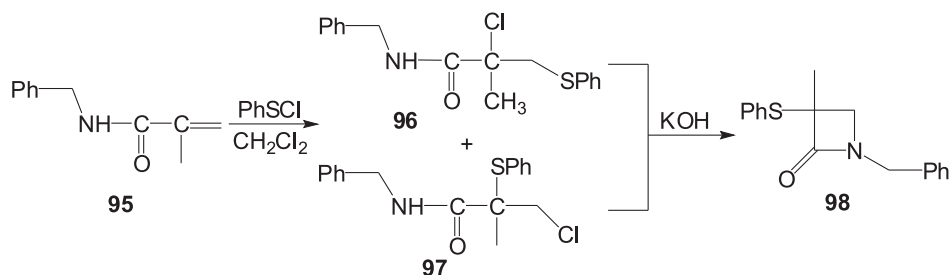


Схема 33

лекулярною циклізацією в присутності основ є зручним способом отримання арилтіозаміщених β-лактамів. Так, при обробці бензиламиду метакрилової кислоти **95** PhSeCl має місце утворення з виходом 88% суміші адуктів **96** та **97** у співвідношенні 1:3, циклізація якої при дії концентрованого розчину KOH або тетрабутиламонійброміду у водному бензолі при помірному нагріванні приводить до азетидину **98** [81] (схема 33).

У працях [82, 83] узагальнені результати дослідження реакції іміноалкінів з різноманітними електрофілами: I<sub>2</sub>, ICl, PhSeCl, PhSCl, *n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCl і показано, що арилсульфенілхлориди утворюють продукти внутрішньомолекулярної циклізації – ізохіноліни з виходами 25-46%. Натомість застосування PhSeCl є більш ефективним і приводить до фенілселеноізохінолінів з виходом 76-96%.

ω-Алкеніламіни **99** були перетворені на піролідин **100** або піперидин **101** при обробці їх гідрохлоридів PhSeCl і подальшим замиканням кільця під дією основи (схема 34). Цей метод був успішно використаний для формування піролідинового циклу в тотальному синтезі аналогів (±)-ретроніцину і (±)-турнефорсидину [84].

Подібні двостадійні циклізації застосовані для отримання інших біологічно активних речовин [85, 86], наприклад, алкалоїду індризидину 223 АВ **104** (схема 35) [85].

#### 2.4. Взаємодія 2-алілтїозаміщених піримідин-4(3Н)-онів з арил- та гетарилсульфенілхлоридами

В останні роки на основі реакцій ЕВЦ за участю сульфенілхлоридів розроблено препаративні методики анелювання тіазольного та тіазино-

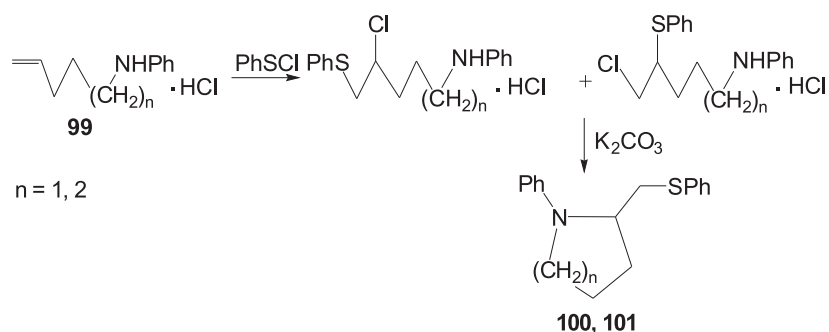


Схема 34

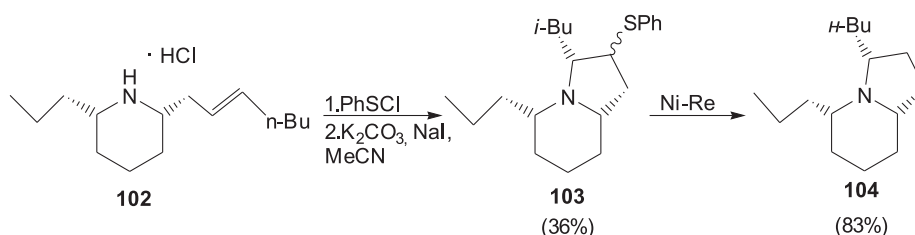


Схема 35

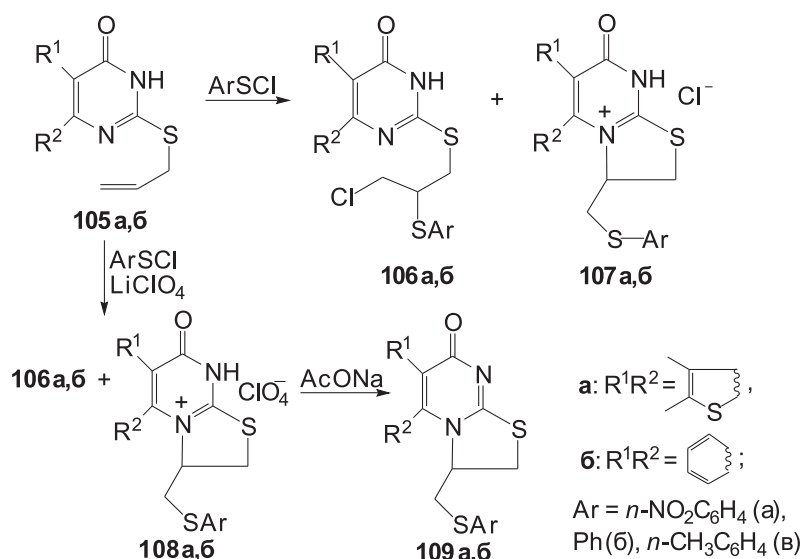


Схема 36

вого ядер до тієно[2,3-*d*]піримідинону, хіназолінону, піримідинону, 1,2,4-триазинону, 1,2,4-триазино[5,6-*b*]індолу, бензімідазолу [87-93]. Було виявлено закономірності взаємодії ненасичених гетероциклічних сполук з арилсульфенілхлоридами та визначено фактори, які контролюють співвідношення продуктів ациклічного та циклофункціоналізованого приєднання.

Показано [87], що взаємодія 2-алілтїотієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону **105a** та 2-алілтїохіназолін-4(3*H*)-ону **105b** з арилсульфенілхлоридами в хлороформі перебігає переважно як  $Ad_E$  реакція з утворенням продуктів приєднання проти правила Марковнікова **106a,b**, а також 2-6% продуктів циклізації за Марковніковим **107a,b** (схема 36). В полярних розчинниках виходи **106a,b** знижуються за рахунок збільшення виходів продуктів гетероциклізації **107a,b**. При додаванні до реакційного середовища еквімолярної кількості сильного електроліту ( $LiClO_4$ ) утворюються в основному продукти циклосульфенілювання **108a,b**. Подібним чином арилсульфенілхлориди реагують з 6-алілтїопіразоло[3,4-*d*]піримідином [88].

Напрямок реакцій ЕВЦ з арилсульфенілхлоридами в алкенілтїопіримідинонах контролюється будовою гетероциклічного фрагменту субстрату. Для конденсованих похідних характерне за-

микання кільця на атом  $N^1$ , а для 2-алкенілтїо-6-метилпіримідинонів **110** спостерігається зниження регіоселективності реакції і утворення продуктів циклізації за участю атомів  $N^1$  і  $N^3$  **111** та **112** (схема 37) [87].

Взаємодія 2-алілтїозаміщених піримідинонів **113** з бензтіазолілсульфенілхлоридом у хлороформі, яка реалізується через проміжне утворення циклічних солей **114**, дає змогу отримувати тіазолінопіримідинони **115** (схема 38) [89].

Цинамілтїозаміщені гетероциклічні тіоетери більш схильні до реакцій циклосульфенілювання, ніж їх алілтїозаміщені аналоги. Так, при взаємодії арилсульфенілхлоридів з 2-цинамілтїопіримідинонами **116** у хлороформі відбувається головним чином циклізація останніх у тригідротіазінопіримідинони **119**, а виходи продуктів приєднання **118** не перевищують 35% (схема 39) [90].

Арилсульфенілхлориди в хлороформі приєднуються до потрійного вуглець-вуглецевого зв'язку 2-(2-пропінілтїо)-5,6,7,8-тетрагідробензо[*b*]тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону **120** проти правила Марковнікова, в той час як у нітротетані в присутності  $LiClO_4$  утворюються похідні тієно[3,2-*e*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піримідин-5-ону **123** (схема 40) [91].

S-Аліл- і S-цинамілтїозаміщені 1,2,4-триазинони та 1,2,4-триазино[5,6-*b*]індоли реагують з

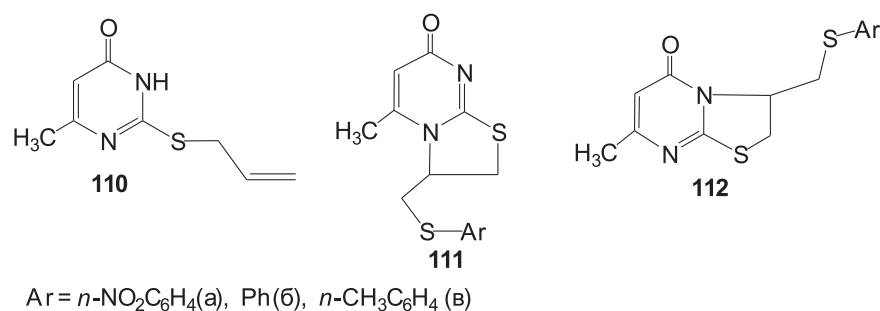


Схема 37

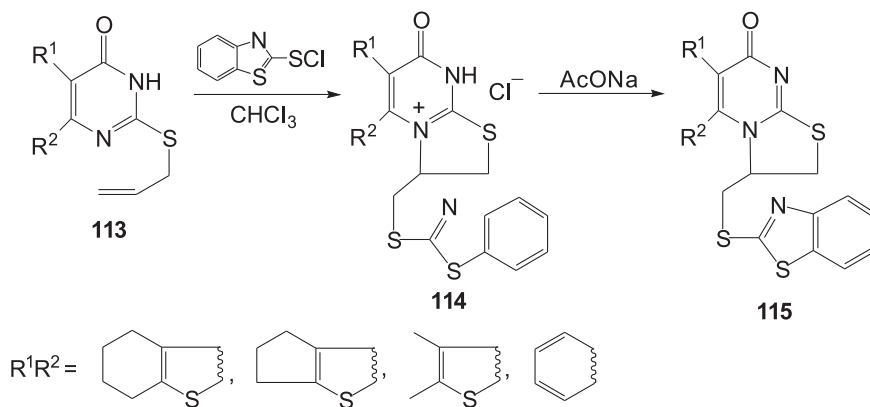


Схема 38

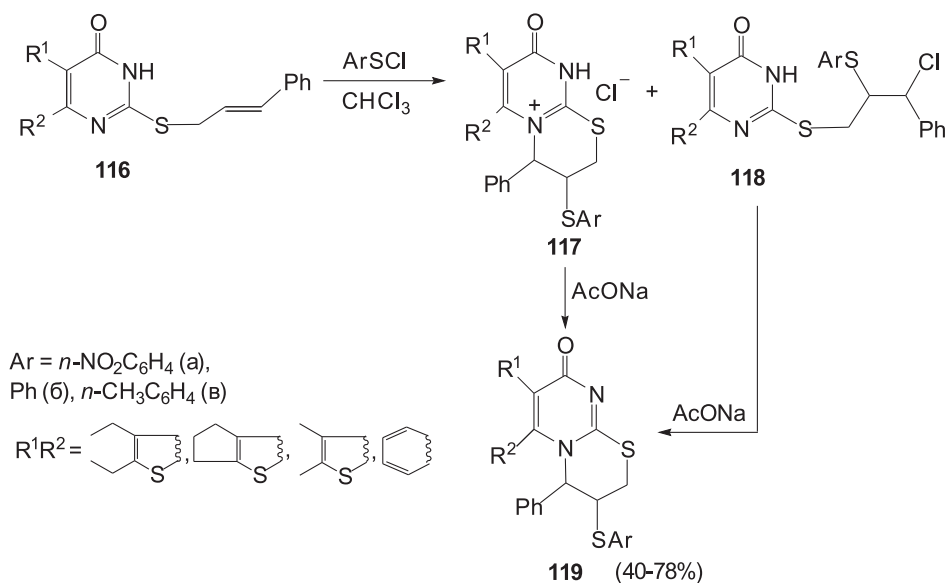


Схема 39

арилсульфенілхлоридами подібно до піримідинонів. У нітрометані в присутності  $\text{LiClO}_4$  ці системи трансформуються в похідні тiazоліно- та тригідротіазіно-1,2,4-триазинів **124–127** (схема 41). Як правило, формування циклу проходить за участю атома  $\text{N}^4$  триазинового ядра, хоча в реакції

алілтїотриазіноіндолу з  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCl}$  одержують продукти циклізації за участю атомів  $\text{N}^2$  і  $\text{N}^4$  **127**, **128** ( $\text{Ar} = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ) [92,93].

Реакція S-цинамільзаміщеного бензімідазолу **129** з  $\text{ArSCI}$  у хлороформі перебігає з утворенням суміші продуктів циклізації **130a-в** та приєднання **131a-в**

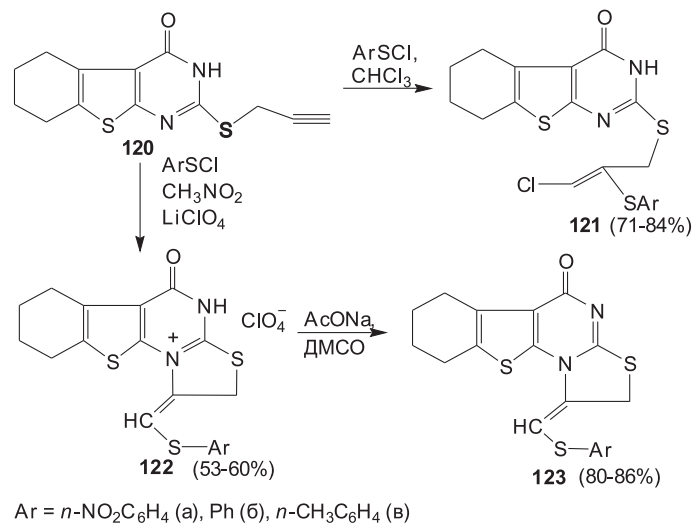


Схема 40

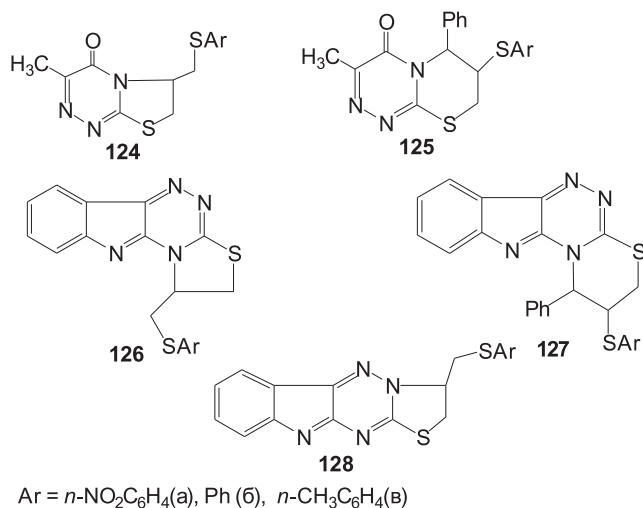


Схема 41

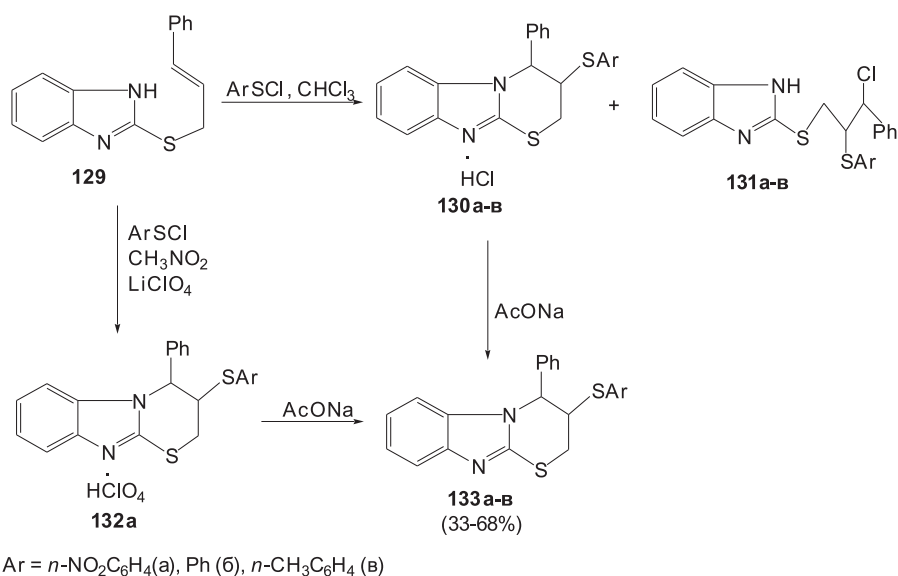


Схема 42

у співвідношенні, яке визначається будовою арильного фрагменту сульфенілхлориду. В разі *n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCI в нітрометані в присутності LiClO<sub>4</sub> отримують тільки перхлорат **132a**, який як і солі **130a-в** при дії ацетату натрію був перетворений на тригідротіазинобензімідазоли **133** (схема 42) [92].

## Література

1. Коваль И.В. // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64, №8. – С. 781-803.
2. Коваль И.В. // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60, №8. – С. 1645-1679.
3. Коваль И.В. // *ЖОрХ*. – 1995. – Т. 31, №7. – С. 961-981.
4. Kuhle E. // *Synthesis*. – 1970. – P. 561-580.
5. Kuhle E. // *Synthesis*. – 1971. – P. 563-586.
6. Kuhle E. // *Synthesis*. – 1971. – P. 617-638.
7. Растейкене Л.П., Грейчуте Д.И., Линькова М.Г., Кнунянц И.Л. // *Успехи химии*. – 1977. – Т. 46, №6. – С. 1041-1073.
8. Сизов А.Ю., Коломиец А.Ф., Фокин А.В. // *Успехи химии*. – 1992. – Т. 61, №5. – С. 940-977.
9. Гусарь Н.И. *Сульфенилхлориды в химии фосфорорганических соединений*. – К.: Наукова думка, 1979. – 129 с.

## Висновки

Проаналізовано, систематизовано та узагальнено літературний матеріал, який розкриває синтетичні можливості реакцій сульфенілхлорування функціоналізованих алкенів та алкінів.

10. Гололобов Ю.Г., Гусарь Н.И. Сульфенилхлориды. – М.: Наука, 1989. – 177 с.
11. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефиров Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. – К.: Наукова думка, 1990. – 156 с.
12. Karasch N., Buess C.M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – Vol. 71. – P. 2724-2728.
13. Smit W.A., Krimer M.Z., Vorobieva E.A. // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – P. 2451-2454.
14. Carozzi G., De Lucchi O., Lucchini V., Modena G. // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – P. 2603-2604.
15. Зефиров Н.С., Смит В.А., Бодриков И.В., Кример М.З. // *ДАН СССР.* – 1978. – Т. 240, №4. – С. 858-861.
16. Smit W.A., Zefirov N.S., Bodrikov I.V., Krimer M.Z. // *Acc. Chem. Res.* – 1979. – Vol. 12. – P. 282-288.
17. Карташов В.Р., Бодриков И.В., Скоробогатова Е.В., Зефиров Н.С. // *ЖОрХ.* – 1976. – Т. 12, №2. – С. 297-304.
18. Бодриков И.В., Субботин А.Ю. // *ЖОрХ.* – 2002. – Т. 38, №6. – С. 807-810.
19. Воробьева Э.А., Кример М.З., Смит В.А. // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1974. – С. 2832-2834.
20. Воробьева Э.А., Кример М.З., Смит В.А. // *Изв. АН СССР, сер.хим.* – 1975. – С. 125-128.
21. Кример М.З., Смит В.А., Шамшури А.А. // *ДАН СССР.* – 1973. – Т. 208, №4. – С. 864-867.
22. Зефиров Н.С., Бодриков И.В. // *ЖОрХ.* – 1983. – Т. 19, №10. – С. 2225-2230.
23. Zefirov N.S., Sadovaya N.K., Maggerratov A.M. et al. // *Tetrahedron.* – 1975. – Vol. 31. – P. 2948-2952.
24. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Новгородцева Л.А., Бодриков И.В. // *ЖОрХ.* – 1978. – Т. 14, №9. – С. 1806-1810.
25. Бодриков И.В., Ганженко Т.С., Зефиров Н.С., Карташов В.Р. // *ДАН СССР.* – 1976. – Т. 226, №4. – С. 831-834.
26. Бодриков И.В., Гурвич Л.Г., Зефиров Н.С. и др. // *ЖОрХ.* – 1974. – Т. 10, №7. – С. 1545-1546.
27. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Магаррамов А.М. и др. // *ЖОрХ.* – 1974. – Т. 10, №12. – С. 2620-2621.
28. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Магаррамов А.М., Бодриков И.В. // *ЖОрХ.* – 1977, Т. 13, №6. – С. 245-250.
29. Зефиров Н.С., Кирич В.Н., Козьмин А.С., Кример М.З. // *ЖОрХ.* – 1981. – Т. 17, №1. – С. 13-21.
30. Зефиров Н.С., Садовая Н.К., Кирич В.Н. и др. // *ЖОрХ.* – 1977. – Т. 13, №1. – С. 228.
31. Zefirov N.S., Koz'min A.S., Kirin V.N. et al. // *J. Org. Chem.* – 1981. – Vol. 46. – P. 5264-5275.
32. Зефиров Н.С., Козьмин А.С., Кирич В.Н. и др. // *ЖОрХ.* – 1978. – Т. 14, №12. – С. 2615.
33. Карташов В.Р., Скоробогатова Е.В., Грудзинская Е.Ю. и др. // *ЖОрХ.* – 1988. – Т. 24, №11. – С. 2473-2486.
34. Пушкин А.Н., Ткаченко С.Е., Мартынов И.В. и др. // *ЖОрХ.* – 1991. – Т. 27, №7. – С. 1473-1478.
35. Скоробогатова Е.В., Шалин С.К., Карташов В.Р., Зефиров Н.С. // *ЖОрХ.* – 1998. – Т. 34, №12. – С. 1861-1863.
36. Борисов А.В., Борисова Г.Н., Никонова Ю.А. и др. // *ХГС.* – 2003. – №9. – С. 1431-1433.
37. Борисов А.В., Гончарова Г.В., Борисова Г.Н. и др. // *ХГС.* – 2001. – №3. – С. 407-408.
38. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г. и др. // *ХГС.* – 2004. – №11. – С. 1735-1736.
39. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г. и др. // *ХГС.* – 2002. – №9. – С. 1307-1308.
40. Борисов А.В., Бельский В.К., Борисова Г.Н. и др. // *ХГС.* – 2001. – №6. – С. 763-767.
41. Борисов А.В., Османов В.К., Соколов И.Г. и др. // *ХГС.* – 2003. – №9. – С. 1433-1434.
42. Борисов А.В., Гончарова Г.В., Османов В.К. и др. // *ХГС.* – 2002. – №9. – С. 1304-1305.
43. Борисов А.В., Никонова Ю.А., Борисова Г.Н. и др. // *ХГС.* – 2002. – №6. – С. 855-856.
44. Борисов А.В., Борисова Г.Н., Никонова Ю.А. и др. // *ХГС.* – 2003. – №8. – С. 1273-1274.
45. Борисов А.В., Гончарова Г.В., Мацулевич Ж.В. и др. // *ХГС.* – 2001. – №6. – С. 847-848.
46. Борисов А.В., Бодриков И.В., Борисова Г.Н. и др. // *ЖОрХ.* – 1995. – Т. 31, №7. – С. 1018-1026.
47. De Moura Campos M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – Vol. 76, №17. – P 4480-4481.
48. Nicolaou K.C., Seitz S.P., Sipio W.J., Blount J.F. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101, №14. – P 3884-3893.
49. Nicolaou K.C., Lysenko Z. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1977. – P. 293-294.
50. Разин В.В., Золотарев Р.Н. // *ЖОрХ.* – 2003. – Т. 39, №12. – С. 1782-1787.
51. Toru T., Fujita S., Saito M., Maekawa E. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1986. – P. 1999-2004.
52. Huckstep M.R., Taylor R.J.K., Caton M.P.L. // *Tetrahedron Lett.* – 1986. – Vol. 27, №49. – P. 5919-5922.
53. Young R.N., Coombs W., Guindon Y. et al. // *Tetrahedron Lett.* – 1981. – Vol. 22, №49. – P. 4933-4936.
54. Сизов А.Ю., Линева В.В., Кондрашов Н.В. и др. // *Изв. АН СССР, сер. хим.* – 1990. – №1. – С. 150-155.
55. Crowley P.J., Fawcett J., Griffith G.A. et al. // *Org. Biomol. Chem.* – 2005. – Vol. 3, №18. – P. 3297-3310.

56. Crowley P.J., Fawcett J., Kariuki b.m. et al. // *Org. Lett.* – 2002. – Vol. 4, №23. – P. 4125-4128.
57. Pat. JP 57 165 383. Teijin Ltd. 1982. // *Chem. Abstr.* – Vol. 98. – P. 125740w.
58. Bannai K., Toru T., Hazato A. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* – 1982. – Vol. 30, №3. – P. 1102-1105.
59. Mühlstadt M., Schubert Ch., Klenpeter E. // *J. Prakt. Chem.* – 1985. – Bd. 327, №2. – S. 270-284.
60. Mühlstadt M., Meinhold H., Muslih R.M. // *J. Prakt. Chem.* – 1988. – Bd. 330, №2. – S. 229-234.
61. Pat Ger. (east) 138 662 M.Mühlstadt, Ch.Schubert, E.Klenpeter. – 1979. // *Chem. Abstr.* – Vol. 93. – P. 71537.
62. Meinhold H., Mühlstadt M. // *J. Prakt. Chem.* – 1986. – Bd. 328, №1. – S. 137-141.
63. Ohsawa T., Ihara M., Fukumoto K., Kametani T. // *J. Org. Chem.* – 1983. – Vol. 48. – P. 3644-3648.
64. Francoise T., Grierson D.S., Husson H.-P. // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – Vol. 31, №4. – P. 523-526.
65. Jacobs T.L., Macomber R., Zunker D. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1967. – Vol. 89, №26. – P. 7001-7005.
66. Sheng Ming Ma, Feng Pan, Xueshi Hao, Xian Huang // *Synlett.* – 2004. – №1. – P. 85-88.
67. Mühlstadt M., Olk B., Widera R. // *J. Prakt. Chem.* – 1986. – Bd. 328, №2. – S. 173-180.
68. Mühlstadt M., Widera R., Olk B. // *J. Prakt. Chem.* – 1982. – Bd. 324, №3. – S. 362-368.
69. Mühlstadt M., Meusinger R., Olk B. et al. // *J. Prakt. Chem.* – 1986. – Bd. 328, №3. – S. 309-313.
70. Meinhold H., Muslih R.M., Mühlstadt M. // *Z. Chem.* – 1989. – Bd. 29, №7. – S. 252-253.
71. Mühlstadt M., Hollman K., Widera R. // *Z. Chem.* – 1988. – Bd. 28, №12. – S. 436.
72. El-Samii Z.K.Abd // *Monatsch. Chem.* – 1995. – Vol. 126, №5. – P. 609-614.
73. Angelov K., Vachkov K., Kirilov M. et al. // *Докл. Болг. акад. наук.* – 1979. – Т. 32, №5. – С. 611-614.
74. Khristov V., Angelov K. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* – 1992. – Vol. 68, №1-4. – P. 223-226.
75. Mondeshka D., Tancheva C., Angelov K., Spasov S. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon.* – 1989. – Vol. 45, №1-2. – P. 61-71.
76. Angelov Ch.M., Christov V.S. // *Chem. Scr.* – 1984. – Vol. 24, №2. – P. 92-94.
77. Macomber R.S., Krudy G.A., Seff K., Rendon-Diaz-Miron L.E. // *J. Org. Chem.* – 1983. – Vol. 48, №9. – P. 1425-1430.
78. Хусаинова Н.Г., Наумова Л.В., Бердников Е.А., Пудовик А.Н. // *ЖОХ.* – 1982. – Т. 52, №5. – С. 1040-1045.
79. Angelov Ch., Kirilov M., Vachkov K., Spassov S. // *Tetrahedron Lett.* – 1980. – Vol. 21, №36. – P. 3507-3508.
80. Ангелов Х.М., Вачков К.В., Кирилов М., Лебедев В.Б. // *ЖОХ.* – 1982. – Т. 52, №5. – С. 538-543.
81. Ihara M., Fukumoto K., Kametani T. // *Heterocycles.* – 1982. – Vol. 19, №8. – P. 1435-1438.
82. Huang Q., Hunter J.A., Larock R.C. // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, №10. – P. 3437-3444.
83. Huang Q., Hunter J.A., Larock R.C. // *Org. Lett.* – 2001. – Vol. 3, №19. – P. 2973-2976.
84. Sudersan T.M., Fallis A.G. // *Tetrahedron Lett.* – 1987. – Vol. 28, №5. – P. 523-526.
85. Koriyama Y., Nozawa A., Hayakawa R. // *Tetrahedron.* – 2002. – Vol. 58, №47. – P. 9621-9628.
86. Kropf J.E., Meigh I.C., Bebbington M.W.P., Weinreb S.M. // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, №5. – P. 2046-2055.
87. Васькевич А.И., Станинец В.И. // *Укр. хим. журн.* – 2006. – Т. 72, №11-12. – С. 37-43.
88. Васькевич А.И., Бентя А.В., Станинец В.И. // *ЖОрХ.* – 2009. – Т. 45, №12. – С. 1848-1853.
89. Васькевич А.И., Геваза Ю.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. // *ХГС.* – 2004. – №8. – С. 1251-1255.
90. Васькевич А.И., Станинец В.И. // *Укр. хим. журн.* – 2006. – Т. 72, №3-4. – С. 44-49.
91. Васькевич А.И., Васькевич Р.И., Станинец В.И. и др. // *ЖОрХ.* – 2007. – Т. 43, №10. – С. 1530-1535.
92. Васькевич А.И., Станинец В.И. // *Укр. хим. журн.* – 2007. – Т. 73, №1-2. – С. 51-56.
93. Васькевич А.И., Туров А.В., Станинец В.И. // *Укр. хим. журн.* – 2007. – Т. 73, №3-4. – С. 60-63.

Надійшла до редакції 08.06.2010 р.