

УДК 547.269+547.311

СЕЛЕНИИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ  
В СИНТЕЗЕ*Магдесиева Н. Н.*

В обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований химии селениевых соединений (солей, илидов, илид-солей, диилидов, ими-дов). Рассмотрены методы синтеза селениевых соединений, их строение, поведение в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами, а также превращения в условиях термоллиза и перегруппировки.

Библиография — 95 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	281
II. Селениевые соли . . . . .	281
III. Нестабилизированные и моностабилизированные илиды селена . . . . .	286
IV. Дистабилизированные илиды селена . . . . .	291
V. бис-Ониевые соединения селена . . . . .	297
VI. Селенимиды . . . . .	302

## I. ВВЕДЕНИЕ

Селениевые соединения содержат фрагмент с трехкоординированным положительно заряженным атомом селена; к ним относятся: селеноксиды, селенимиды, селениевые соли, илиды селена, а также бис-ониевые соединения (илид-соли и диилиды), содержащие наряду с селениевым ониевым фрагментами других гетероатомов (азота, фосфора, мышьяка, серы).

В настоящий обзор не включены данные по химии селеноксидов, поскольку реакционная способность последних подробно освещена в ряде обзоров последних лет [1—3].

Резко возросший в последние годы интерес к химии селениевых соединений (солей, илидов и илид-солей) обусловлен их легкой доступностью и высокой реакционной способностью, как правило, значительно превосходящей активность соответствующих сульфониевых соединений и, в ряде случаев, не имеющей аналогий в химии ониевых соединений элементов V и VI групп периодической системы. Внимание химиков к этим соединениям связано не только с их значением для теоретической органической химии, но и с реальной возможностью их практического использования как удобных активных синтонов тонкого органического синтеза, большинство реакций с участием которых протекает стереонаправленно и региоселективно.

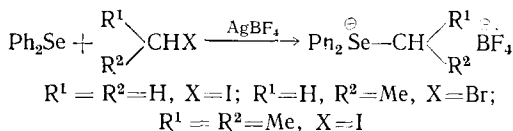
В настоящем обзоре систематизированы и обобщены результаты исследований по разработке методов синтеза, изучению строения, физико-химических свойств и реакционной способности селениевых соединений (солей, илидов, илид-солей, диилидов, а также селенимидов) за последние 15 лет. До 1972 г. химия этих соединений практически не исследовалась, были отдельные работы по синтезу селениевых солей, обзор которых дан в монографии [4].

Проведено, где это возможно, сравнение реакционной способности селениевых систем с аналогично построенными соединениями серы.

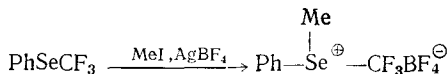
## II. СЕЛЕНИЕВЫЕ СОЛИ

Первым и самым общим методом получения селениевых солей является алкилирование селенидов алкилгалогенидами,  $\alpha$ -бромкислотами и их эфирами,  $\alpha$ -бромкетонами.

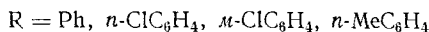
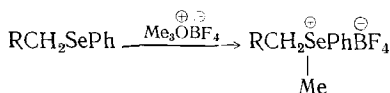
Тетрафторбораты алкилдифенилселенониевых солей получены алкилированием дифенилселенида алкилгалогенидами в присутствии стехиометрического количества тетрафторбората серебра [5]:



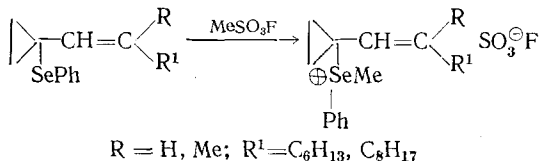
Описано алкилирование селенида, содержащего трифторметильную группу [6]:



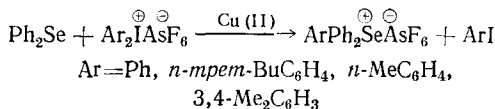
Удобный метод синтеза селенониевых солей, содержащих бензильную группу,— метилирование селенидов триметилоснийборфторидом, а также метилфторсульфонатом [7], например:



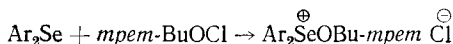
Непредельные селениды гладко алкилируются метилфторсульфонатом [8]:



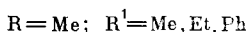
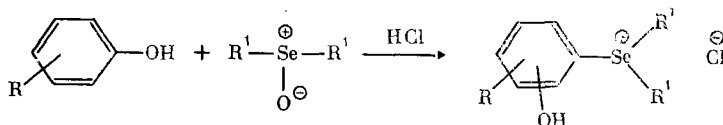
Диарилселениды арилируются иодониевыми солями в присутствии бензоата меди(II) [9]:



Диарилселениды легко реагируют с *трет*-бутилгипохлоритом [10]:

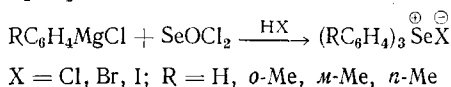


Известны способы получения селенониевых солей на основе органических производных селена (IV): селеноксидов, диорганоселенидгалогенидов, галогенидов и оксигалогенидов селена. Разработан метод синтеза диалкил- или алкилфенилгидроксифенилселенонийхлоридов реакцией фенолов с селеноксидами и хлористым водородом [11]:

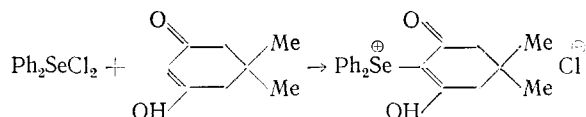


Хлорид три-*n*-толилселенония получен взаимодействием толуола с двуокисью селена в присутствии серной кислоты [12].

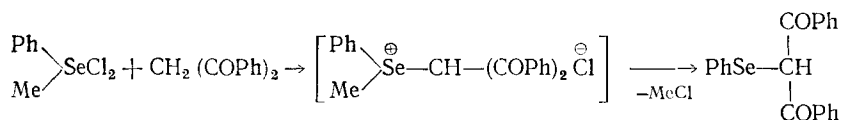
Триарилселенониевые соли синтезированы из оксихлорида селена и арилмагнийбромидов [13]:



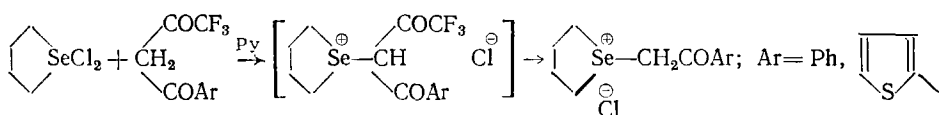
Описан синтез триарилселенониевых солей при взаимодействии диарилселендихлоридов с активированными аренами [20]. Дифенилселендихлорид с димедоном образует селенониевую соль. Легкость протекания этой реакции обусловлена тем, что в фиксированной *транс*-енольной структуре димедона енольный протон может способствовать поляризации связи Se—Cl [14]:



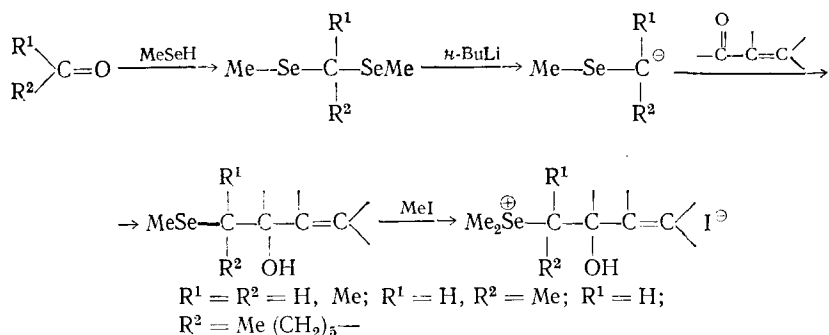
При взаимодействии метилфенилселендихлорида с дибензоилметаном происходит деметилирование промежуточно образующейся селенониевой соли [15]:



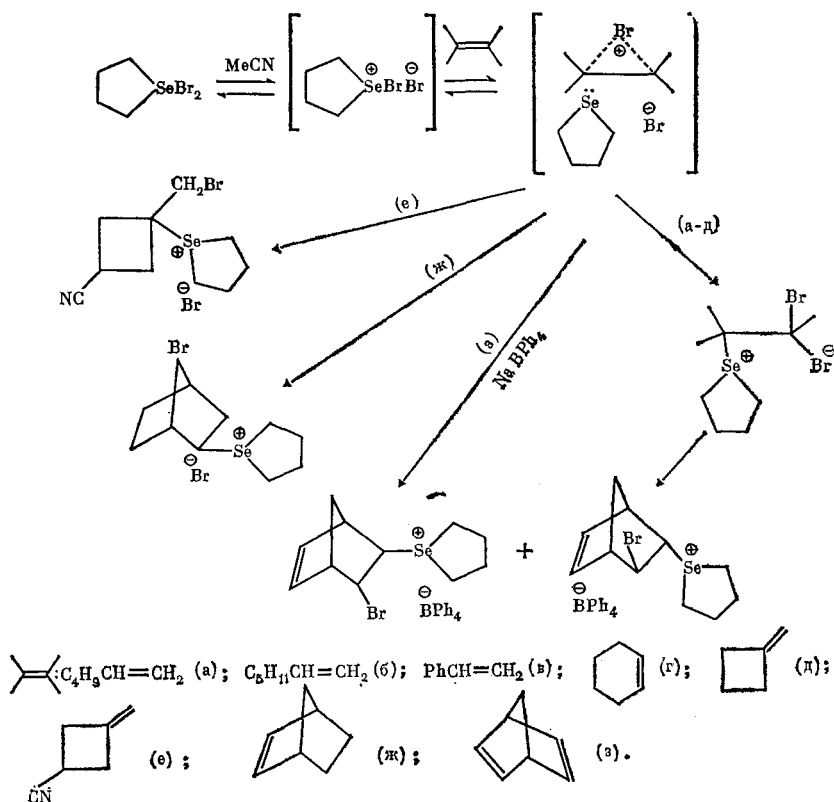
В случае β-дикетонатов, содержащих трифторацетильную группу, расщепление промежуточно образующихся дикетоселенониевых солей нуклеофилом (Py или Cl<sup>-</sup>) протекает иначе, что объясняется большим положительным зарядом на карбонильном атоме углерода CF<sub>3</sub>-группы дикетоселенониевой соли [16]:



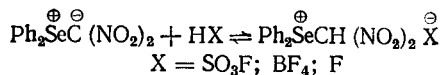
Описан синтез γ, δ-непредельных β-гидроксиселенониевых солей из карбонильных соединений и селенола по следующей схеме [17]:



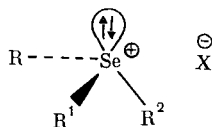
Недавно [18] разработан метод синтеза нового типа селенониевых соединений — β-бромселенониевых солей, основанный на взаимодействии тетраметилселендибромидов с олефинами различного строения (ациклическими, циклическими и каркасными). Электрофильное присоединение тетраметилселендибромидов к ациклическим и циклическим олефинам протекает *транс*-стереоспецифично с образованием бромидов 2-бромалкилтетраметилселенония наряду с дибромалканами. Присоединение тетраметилселендибромидов к норборнену сопровождается перегруппировкой в результате 7,2-гидридного сдвига, а к норборнадиену протекает с образованием смеси солей 3:1 2-эндо-бром-3-экзо-(тетраметилселеноний) - и 2-экзо-бром-3-эндо-(тетраметилселеноний) — норборненбромидов.



Динитрозамещенные селениевые соли получены протонированием дифенилселениидинитрометилида минеральными кислотами со слабо-нуклеофильным анионом [19]:

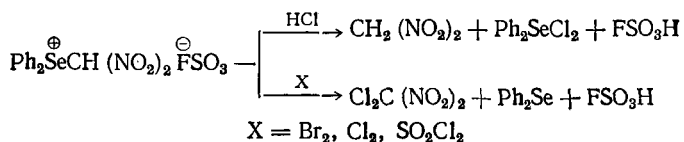


Атом селена в селениевых соединениях находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии, поэтому селениевая группа имеет пирамидальное строение:



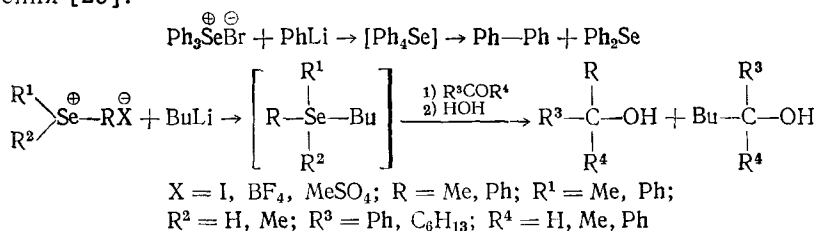
Получен ряд оптически активных селениевых солей, стабильность которых указывает на высокий барьер инверсии у селениевого хирального центра [21]. Данные рентгеноструктурного анализа [22], УФ- [23], ИК-спектров [24] и спектров ЯМР  $^{77}\text{Se}$  [25], а также электропроводность водных растворов и способность легко обменивать анион [26] подтверждают ионное строение селениевых солей. Тетрафенилбораты селениевых солей растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать их в гомогенных реакциях [27]. Селениевые соли с двумя электроноакцепторными группами неустойчивы и легко разлагаются [28].

Дифенил(динитрометил)селениевые соли при действии электрофильных реагентов расщепляются по связи  $\text{Se}-\text{CNO}_2$  [19]:



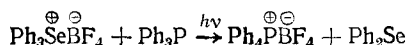
Наиболее характерны для селениевых солей их реакции с нуклеофильными реагентами. При действии литийорганических соединений про-

межуточно образующиеся  $\sigma$ -селенураны претерпевают дальнейшие превращения [29]:



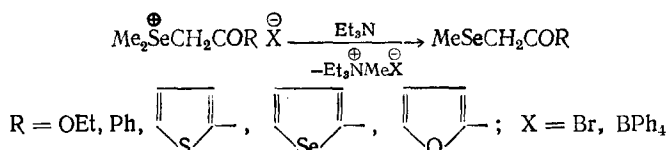
Последнюю реакцию можно использовать для синтеза третичных спиртов [29].

Описана фотохимическая реакция тетрафторбората трифенилселенония с трифенилфосфином, протекающая по радикальному механизму [30]:

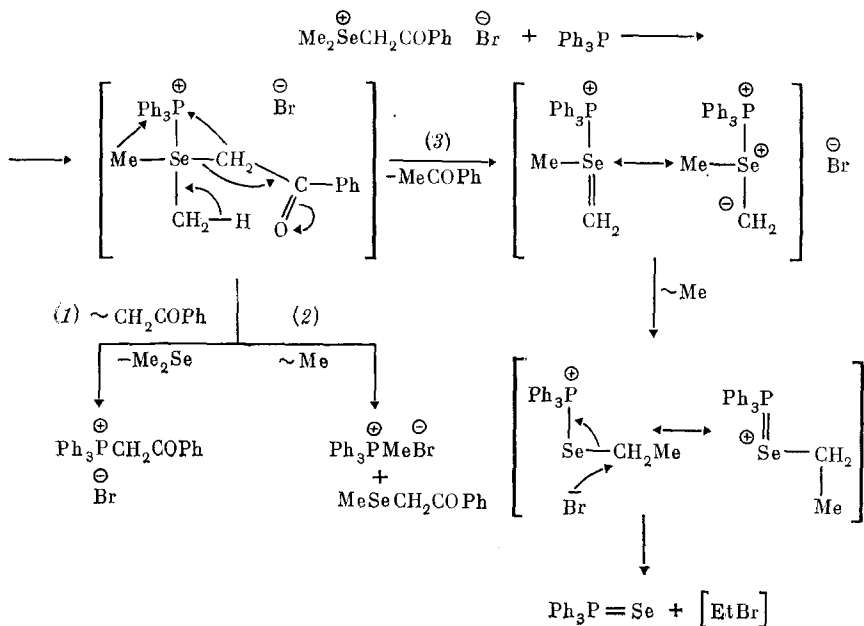


Гомолитический характер разрыва связи в исходной селенониевой соли подтверждается тем, что реакция не идет в темноте и побочно образуется бензол [30].

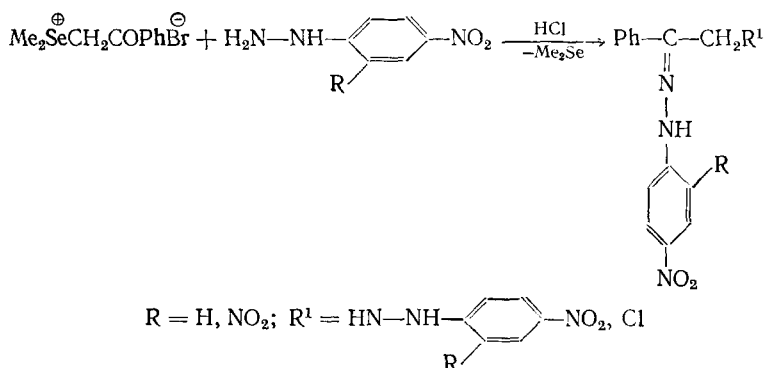
Изучено взаимодействие арацил- и карбоалкоксиметил(диметил)селенониевых солей с нуклеофильными реагентами: третичными аминами, замещенными гидразинами и трифенилфосфином. Деметилирование селенониевых солей триэтиламино, протекающее с образованием  $\alpha$ -метилселенокарбонильных соединений, является удобным методом их синтеза [27]:



Реакция бромид диметилфенацилселенония с трифенилфосфином протекает, по-видимому, через первичную атаку нуклеофила по атому селена с последующей миграцией фенацильной или метильной группы от селена к фосфору (направления 1 и 2), и элиминированием ацетофенона из  $\sigma$ -селенуранового интермедиата (направление 3) [27]:

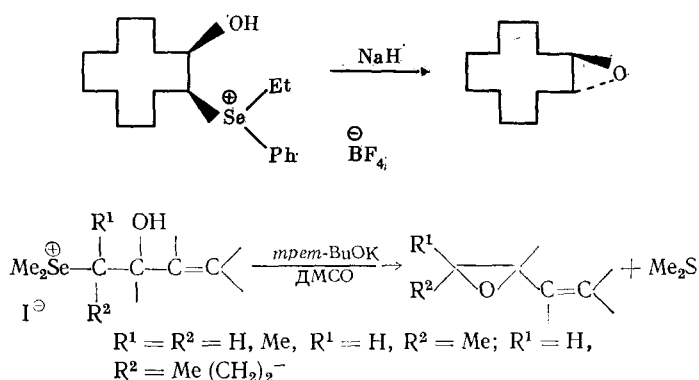


Взаимодействие диметилфенацциселенонийбромид с замещенными гидразинами сопровождается элиминированием диметилселенида [27]:



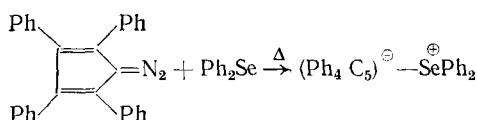
Большое значение имеют реакции селенониевых солей с основаниями; эти реакции являются основой общего препаративного метода синтеза нестабилизированных илидов селена, а также моностабилизированных илидов, содержащих одну электроноакцепторную группу у илидного атома углерода.

При действии оснований на  $\beta$ -гидроксизамещенные селенониевые соли протекает стереоспецифическая реакция внутримолекулярного нуклеофильного замещения селенониевой группы с образованием эпоксидов [33], в том числе  $\alpha, \beta$ -непредельных [17]:

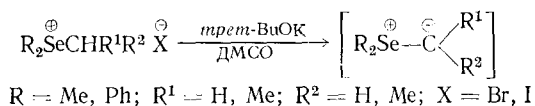


### III. НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ И МОНОСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ИЛИДЫ СЕЛЕНА

Общим препаративным методом синтеза моностабилизированных илидов селена является взаимодействие их сопряженных кислот с основаниями [31, 32], либо разложение диазосоединений в присутствии селенидов [33, 34], протекающее через образование карбена [35]:

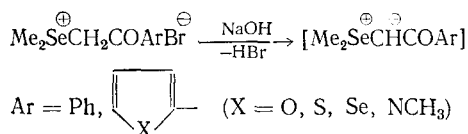


Для генерирования *in situ* нестабилизированных метилидов селена из их солей обычно применяют трет-бутилат калия [6]:

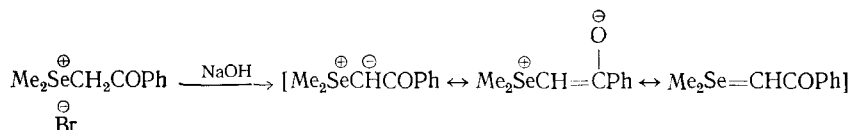


Монокарбонилстабилизированные илиды селена получают *in situ*

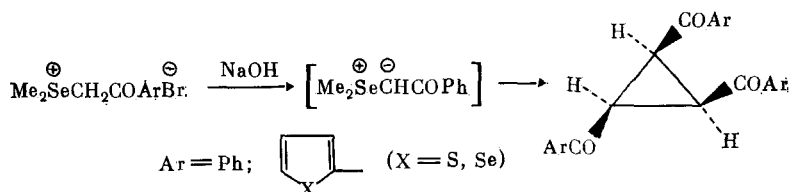
при действии водной или спиртовой щелочи на соответствующие селеновые соли [31, 32]:



Был выделен лишь один монокетонил селена — диметилселенонийбензоилметирид, весьма лабильное кристаллическое соединение, ИК-спектр которого указывает на участие карбонильной группы в делокализации заряда илидного карбаниона [31]:

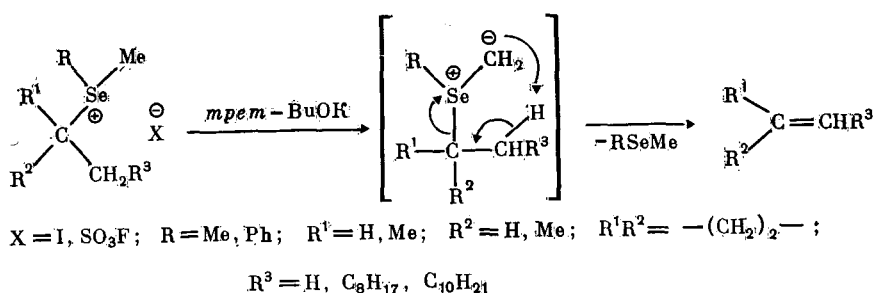


На свету или при слабом нагревании диметилселенонийбензоилметирид распадается по карбеноидному механизму с образованием *транс*-трибензоилциклопропана [31]. Эта реакция является удобным методом синтеза гетероароилциклопропанов [36]:



Нестабилизированные илиды селена обычно не образуют продуктов карбеноидного распада. Однако при действии амида натрия на бензилселеноновые соли были выделены небольшие количества *транс*-стильбена, который формально является продуктом димеризации фенилкарбена [37].

Реакция внутримолекулярного расщепления нестабилизированных селеноновых илидов используется для синтеза различных, в том числе пространственно затрудненных, олефинов [8]:



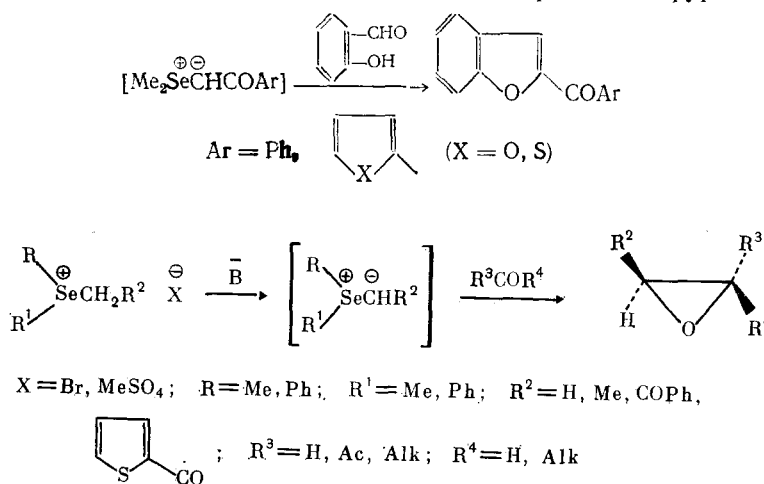
Как правило, нестабилизированные и моностабилизированные илиды селена не выделяют, а используют их *in situ*, генерируя из солей в присутствии субстратов, с которыми проводят реакцию.

Моностабилизированные илиды селена, являющиеся карбеноидными частицами, обладают повышенной нуклеофильностью по сравнению с их сернистыми аналогами и легко взаимодействуют с электрофильными реагентами. Наиболее удобным и результативным способом проведения реакций кетоселеноновых илидов с электрофильными субстратами является использование двухфазной системы: хлороформ — вода с едким натром в качестве основания. Илид, генерируемый в водной фазе под

действием щелочи на селениевую соль, сразу же экстрагируется хлороформом. Непрореагировавшая соль остается в водной фазе, что подавляет побочную реакцию илида с солью, приводящую к триарилциклопропану.

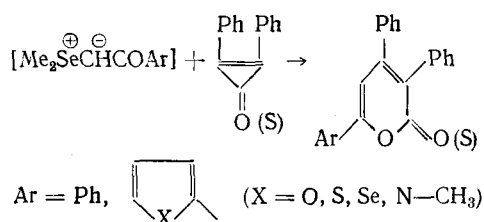
Известно [38], что реакции карбанионов с электрофильными реагентами в двухфазной системе проводят в присутствии катализатора межфазного переноса. В случае реакции илидов селена специального катализа, как правило, не требуется.

Селениевые илиды, стабилизированные фенацильной [39] или циклопентадиенильной группой [34] реагируют с нитрозобензолом, образуя соответствующие нитроны. Реакции илидов селена с различными карбонильными соединениями приводят к оксиранам *транс*-конфигурации [40—42], а с салициловым альдегидом — к 2-ароилбензофуранам [41]:



Взаимодействие селениевых илидов с активированными кратными связями начинается обычно как присоединение по Михаэлю, дальнейшие превращения образующихся бетаинов, как правило, включают элиминирование легко уходящей селениевой группы в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения.

Разработан удобный препаративный метод синтеза тризамещенных  $\alpha$ -пиранов и  $\alpha$ -пирантионов путем [3+3]-диполярного циклоприсоединения монокетонилидов селена к дифенилциклопропенону или его тиоаналогу [32]:



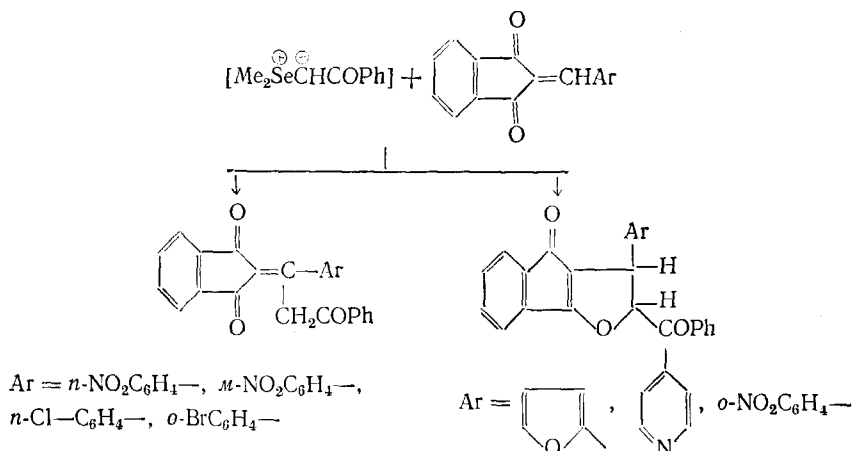
Реакции циклических дикетонилидов селена — диметилселенонийдидеон- и диметилселенонийиндан-1,3-дионилида с дифенилциклопропенонем могут быть использованы для синтеза конденсированных  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиранов [43].

Взаимодействие монокетонилидов селена с активированными ацетиленами (диалкилацетилендикарбоксилатом или дибензоилацетиленом) приводит к образованию соответствующих тризамещенных фуранов [44, 45].

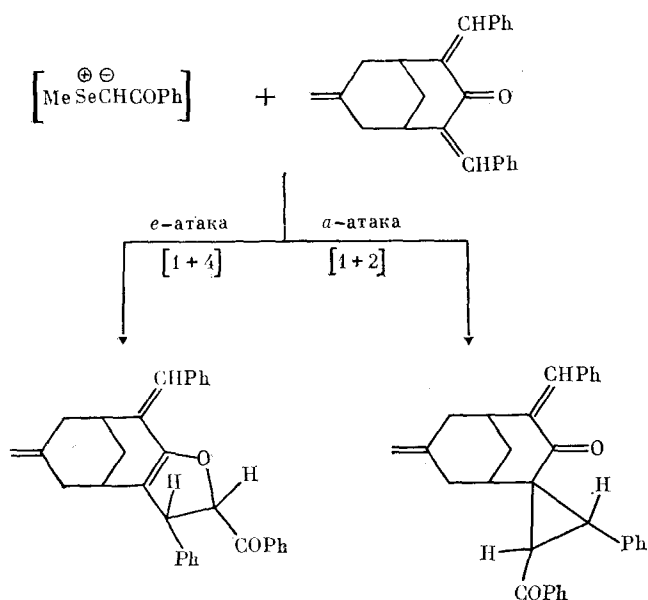
В отличие от илидов серы реакции монокетонилида селена с *пара*-замещенными 2-бензилиденин-1,3-дионами, имеющими сопряженную систему связей, начинаются с нуклеофильной атаки илидного атома углерода на активированную двойную связь. Образующийся при этом бе-



таин отщепляет диметилселенид и в зависимости от характера заместителя в бензилиденовой группе имеет место либо 1,2-гидридный сдвиг с образованием продукта присоединения по Михаэлю, либо замыкание цикла дигидрофурана. Реакция протекает стереоселективно и образуются только *цис*-изомеры дигидрофуранов [46]:

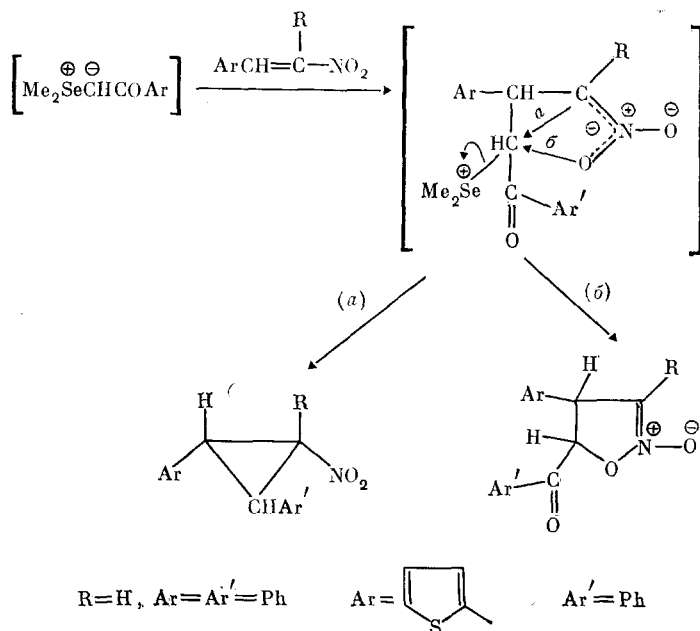


Исследована реакция монокетонида селена с дибензилиденовыми производными ряда кетонов (ациклических, циклических и бициклических), для которых возможно как [1+2]-, так и [1+4]-циклоприсоединение. Установлено, что взаимодействие ильда селена с дибензилиденовыми производными ацетона, цикlopentanона и циклогексанона протекает по типу [1+2]-циклоприсоединения к одной из двойных связей диенона с образованием двух изомерных циклопропилкетонов. В случае дибензилиденового производного бицикло[3,3,1]ионан-3-она тип реакции ([1+2]- или [1+4]-циклоприсоединение) определяется направлением атаки селенониевого ильда (акспальная или экваториальная). Атака ильда с экваториальной стороны по отношению к данному циклогексановому кольцу приводит к замыканию дигидрофуранового цикла вследствие сближения кислорода карбонила и ильдного углерода в переходном состоянии. Напротив, атака с акспальной стороны приводит к удалению в переходном состоянии атомов кислорода и ильдного углерода и предпочтительным становится замыкание трехчленного цикла. Реакция протекает стереоспецифично с образованием циклопропана *цис*-конфигурации и *цис*-изомера дигидрофурана [47]:

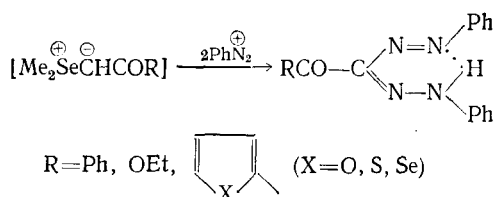


Во всех исследованных случаях реакция протекает только по одной бензилиденовой группе.

Удобной моделью для изучения реакций циклоприсоединения илидов селена к активированной кратной связи являются сопряженные нитроолефины, в которых также возможно как [1+2]-, так и [1+4]-циклоприсоединение с образованием замещенных циклопропанов или N-оксидов изоксазолинов. Необходимым и достаточным условием протекания реакции по типу [1+4]-циклоприсоединения является наличие заместителя в  $\alpha$ -положении к нитрогруппе в исходном нитроолефине. При этом природа заместителя (алкил-, арил-, гетарил-, галоген) не влияет на направление реакции. Эта реакция протекает стереоселективно и является удобным препаративным методом синтеза тризамещенных изоксазолин-N-оксидов *транс*-конфигурации [48]:



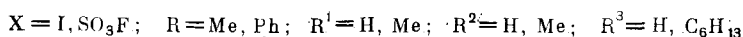
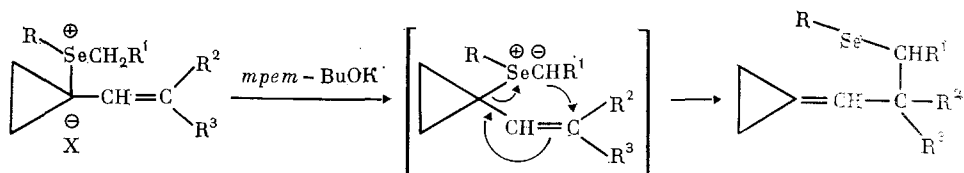
Из электрофилов, имеющих электрофильный центр на гетероатоме, подробно исследовано взаимодействие селениевых ацилметилов с хлористым бензолдiazонием [49]. В отличие от илидов фосфора, азота и серы эта реакция протекает с образованием 1,5-дифенил-3-кетотриазолов и является препаративным методом их синтеза:



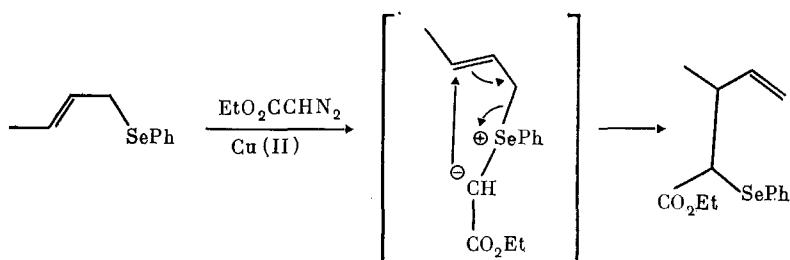
Описана [2,3]-сигматропная перегруппировка бензилселениевых илидов при действии на соответствующие соли амида натрия в жидком аммиаке [37]:



2,3-Сигматропная перегруппировка аллильных селеноновых илидов используется для синтеза олефинов [9]:



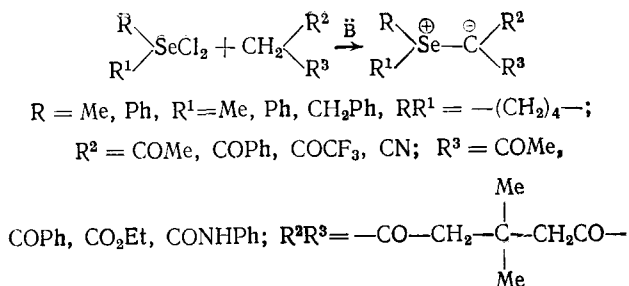
Аналогичная перегруппировка наблюдается при действии диазоуксусного эфира на аллилселенид в присутствии сульфата меди (II) [33]:



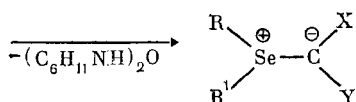
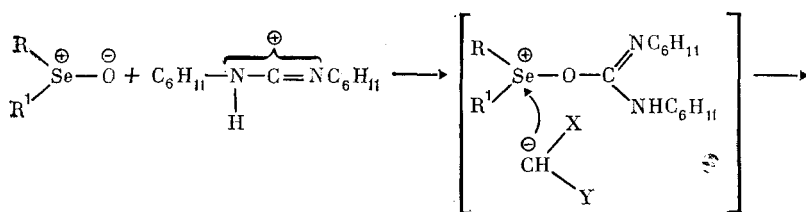
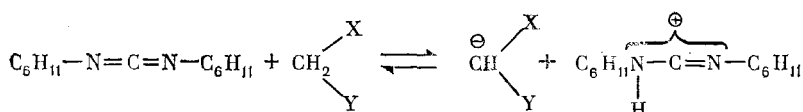
Таким образом, нестабилизированные и моностабилизированные илиды селена являются удобными и весьма активными реагентами в синтезе различных классов органических соединений. Илидная связь  $>\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{Se}}<$  в них менее прочная, чем связь  $>\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{S}}<$  в сульфониновых илидах,  $\text{R}_2\text{Se}$  является более легко уходящей группой, чем  $\text{R}_2\text{S}$ . Все реакции с участием селеноновых илидов протекают в мягких условиях. По своему поведению илиды селена более похожи на илиды азота, чем на илиды серы.

#### IV. ДИСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ИЛИДЫ СЕЛЕНА

Дистабилизированные илиды селена с хорошими выходами получают при конденсации диорганоселенидхлоридов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии основания (этилата натрия, гидроксида калия, пиридина, окиси алюминия) [14, 50—53]:



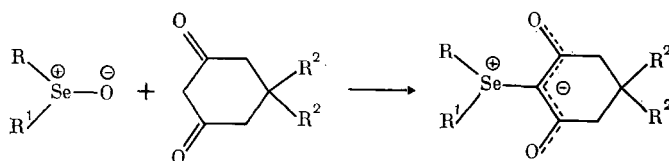
Общим удобным препаративным методом синтеза дистабилизированных илидов селена является конденсация селеноксидов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии дициклогексилкарбодиимида [16, 51, 52, 54]:



$\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$ ;  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{R}'=\text{PhCH}_2$ ;  $\text{R}=\text{R}'=-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $\text{X}=\text{Y}=-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ;

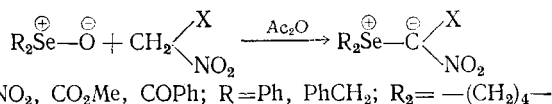
$\text{X}=\text{Y}=\text{COPh}$ ;  $\text{X}=\text{COPh}$ ,  $\text{Y}=\text{COCF}_3$ ;  $\text{X}=\text{COCF}_3$ ,  $\text{Y}=\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_4-\text{S}$

Осуществлен асимметрический синтез ряда оптически активных селенониевых дикетонилдов реакцией циклических  $\beta$ -дикетонатов с селеноксидами в присутствии 10- $\alpha$ -камфорсульфоновой кислоты и безводного сульфата натрия [55]:



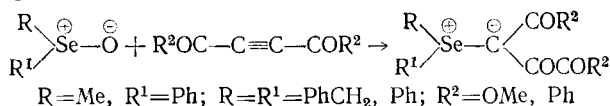
$\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\alpha$ -нафтил,  $o$ - $\text{MeC}_6\text{H}_4$ ; 1,2,3- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{R}'=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{R}^2=\text{H}$ ,  $\text{Me}$

Этим методом получены селенониевые нитронилды [19, 56]:



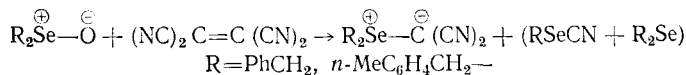
$\text{X}=\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{COPh}$ ;  $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ;  $\text{R}_2=-(\text{CH}_2)_4-$

Известно также, что селенокислы образуют илиды селена с диметил-ацетилендикарбоксилатом [57, 58], дибензоилацетиленом [59]:



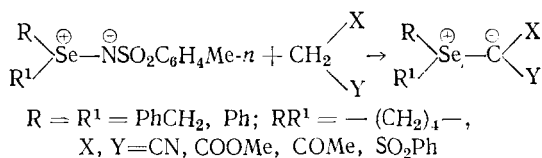
$\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{R}'=\text{Ph}$ ;  $\text{R}=\text{R}'=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{R}^2=\text{OMe}$ ,  $\text{Ph}$

Дицианометиллы селена получены в реакции селенокислов с тетрацианэтиленом [57]:



$\text{R}=\text{PhCH}_2$ ,  $n$ - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$

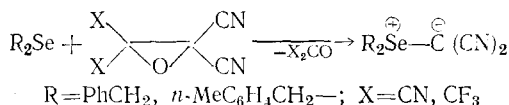
Разработан метод синтеза дестабилизированных селенониевых илидов из легко доступных селенимидов и активных метиленовых соединений [54]:



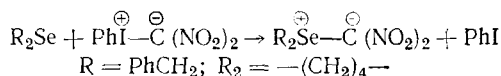
$\text{R}=\text{R}'=\text{PhCH}_2$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{RR}'=-(\text{CH}_2)_4-$ ,  
 $\text{X}, \text{Y}=\text{CN}$ ,  $\text{COOMe}$ ,  $\text{COMe}$ ,  $\text{SO}_2\text{Ph}$

Скорость этой реакции зависит от стабильности образующихся илидов.

Селенониевые дицианометилиды были получены при взаимодействии селенидов с активированными оксиранами [57]:



Известен только один пример синтеза селенониевого илида на основе илидов других элементов [56]:

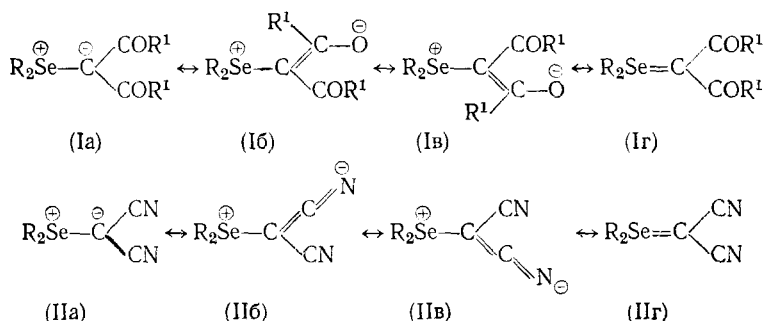


Выход илидов в этой реакции зависит от нуклеофильности взятого селенида.

Данные рентгеноструктурного анализа имеются только для двух дестабилизированных илидов селена: дифенилселенонийдиацетилметида [53] и тетраметилселенонийдимедонида [60, 61]. Эти илиды имеют строение тригональной пирамиды, в вершине которой находится атом селена.

Анализ длин связей между атомами селена и илидного углерода, а также длин связей в электроотрицательных заместителях свидетельствует об участии электроакцепторных группировок в делокализации отрицательного заряда карбаниона [53, 61]. ИК-спектры дестабилизированных селенониевого илидов убедительно подтверждают это [16, 52].

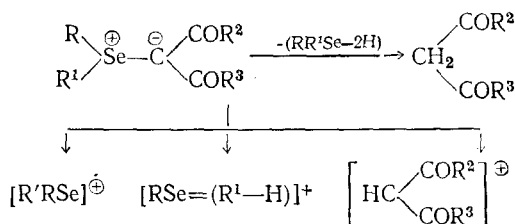
Для селенониевого дикето- и дицианометилидов весьма существенен вклад биполярных резонансных структур (Iб, в) и (IIб, в) в основное состояние:

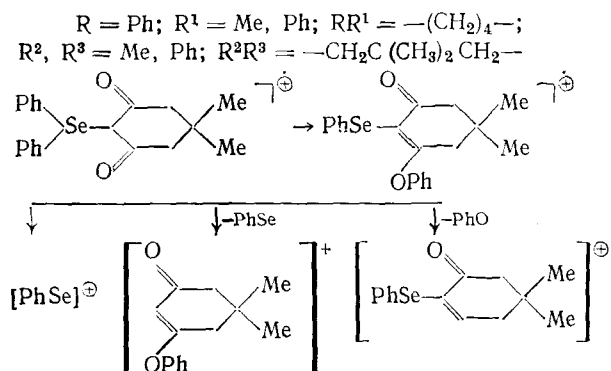


Найденные значения длин связей селен—илидный углерод в дестабилизированных илидах селена [53, 61], а также данные их спектров ЯМР  $^{77}Se$  [25] позволяют сделать предположение об определенной доле двоевязности и возможности образования  $p-d\pi$ -связи с использованием  $d$ -орбитали селена [62]. Вклад структур (Iг) и (IIг) для илидов селена меньше, чем для аналогичных структур илидов серы.

Селенониевые илиды в апротонных растворителях имеют  $W$ -конформацию карбанионного фрагмента, что подтверждается данными ПМР-спектров и дипольными моментами [15].

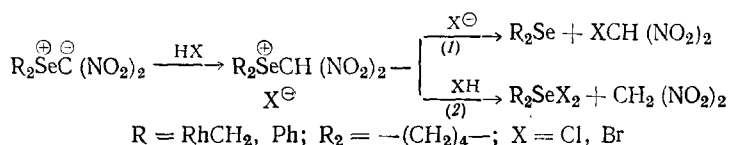
Под электронным ударом дикетонилиды селена претерпевают распад по илидной связи  $>Se-\overset{\oplus}{C}<$  наряду с миграцией водорода или радикала (в случае дифенилселенонийдимедонида), связанного с атомом селена, на анионный остаток илида [63]:





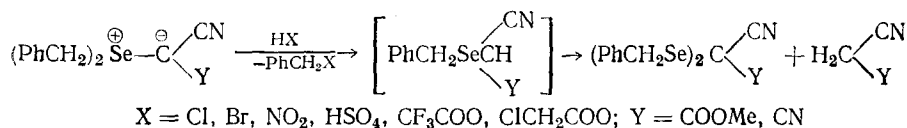
Дистабиллизированные илиды селена, за исключением нитроилидов [19],— весьма стабильные соединения, устойчивые к действиям различных нуклеофилов: водной и спиртовой щелочи [51, 52], аминов [50], алколюатов щелочных металлов [51]. Вследствие делокализации заряда илидного атома углерода на двух электроноакцепторных группах их нуклеофильность существенно ниже по сравнению с нестабилизированными и моностабилизированными илидами селена. Однако дистабиллизированным илидам селена свойственны реакции с достаточно сильными электрофилами и соединениями, содержащими активированные кратные связи; так, они дают соответствующие гидрохлориды, которые вблизи температур плавления теряют HCl.

Селенониевые динитрометилиды обратимо протонируются минеральными кислотами, содержащими слабонуклеофильные анионы [19]. При действии кислот с нуклеофильными анионами происходит разрыв связи  $>\text{Se}-\text{C}<$ . Промежуточно образующаяся при этом соль способна расщепляться по связи  $>\text{Se}-\text{CH}<$  не только нуклеофилом-противоионом (направление (1)), но и электрофильной молекулой кислоты (направление (2)) [19, 56]:

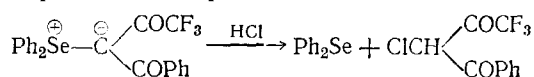


Преимущественное направление реакции зависит от нуклеофильных свойств противоиона; при переходе от HCl к HBr увеличивается доля направления (1).

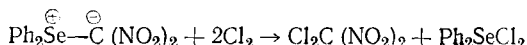
Дибензилселенониевые дициано- и цианокарбметоксиметилиды расщепляются кислотами лишь по связи  $>\text{Se}-\text{CH}_2\text{Ph}$  [28]:



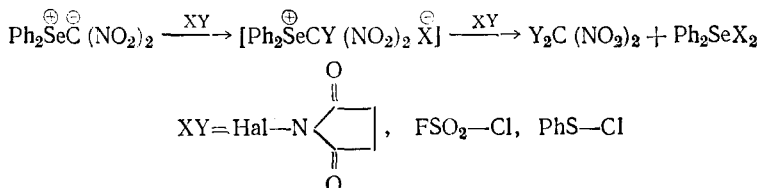
Напротив, дифенилселенонийтрифторацетилбензоилметилид распадается при действии хлористого водорода по связи  $>\text{Se}-\text{C}<$  [16]:



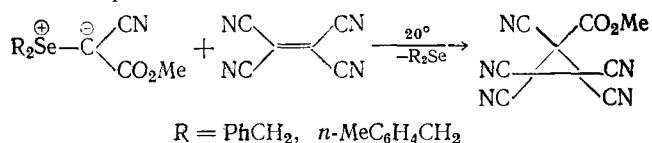
Дифенилселенониевые нитроилиды при взаимодействии с сильными электрофилами ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) также легко расщепляются по связи  $>\text{Se}-\text{C}<$  [19], например:



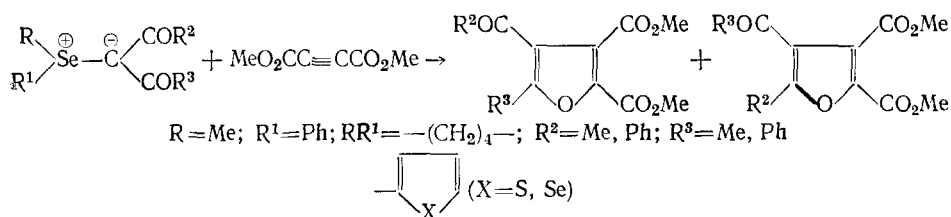
Соединения с «положительным» галогеном и фенилсульфенилхлорид в мягких условиях также реагируют с селениевыми нитроилидами, причем с карбанионным фрагментом соединяются две «электрофильные» части реагента, как при взаимодействии дестабилизированных илидов с кислотами [19]:



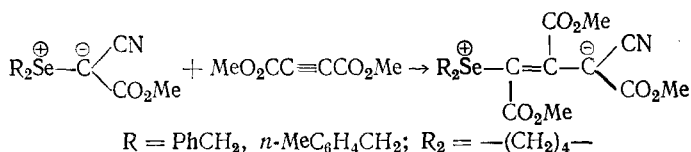
Дестабилизированные селениевые илиды с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными кетонами, как правило, не реагируют. Однако замещенные циклопропаны были получены в реакции цианокарбметоксиметилидов селена с высокоэлектрофильным тетрацианэтиленом [57]:



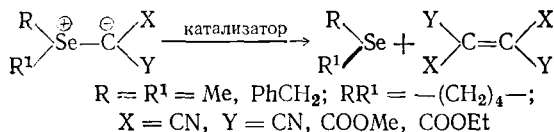
Взаимодействие селениевых дикетонилидов с диметилацетиленди-карбоксилатом приводит к тетразамещенным фуранам [50]:



При реакции цианокарбметоксиметилидов селена с диметилацетиленди-карбоксилатом образуются лишь бетаины, вероятно, вследствие пониженной электрофильности карбметоксильной группы [50, 57]:

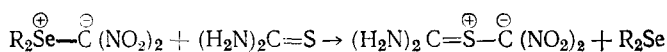


Дестабилизированные илиды селена легко разлагаются на соответствующие селениды и продукты димеризации карбанионного фрагмента при действии катализаторов: тетраметилтиомочевин [64], тиоамидов [65] и эписульфидов [66]:



Схемы всех этих реакций включают первоначальную атаку тиопроизводных илидным углеродом и элиминирование селенида [64–66].

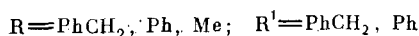
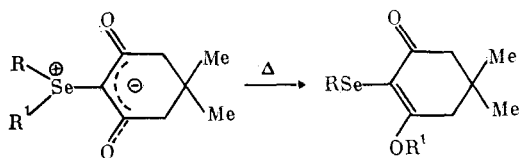
Известна реакция селениевых динитрометилидов с тиомочевинной [56]:



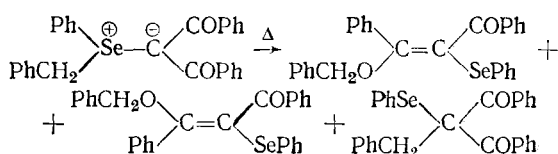
Течение этой реакции сильно зависит от строения радикалов при атоме селена. Если при  $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_4-$  тиуроиевый илид образуется с вы-

соким выходом, то в случае  $R = \text{PhCH}_2$  образуется комплекс с тиомочевинной составу 1 : 1, а в случае  $R = \text{Ph}$  реакция не идет вовсе.

Селенониевые дикетонилы в относительно мягких условиях (кипячение в бензоле или ксилоле) претерпевают перегруппировки с миграцией бензильной или фенильной группы к атому кислорода [67]:

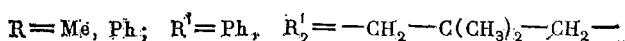
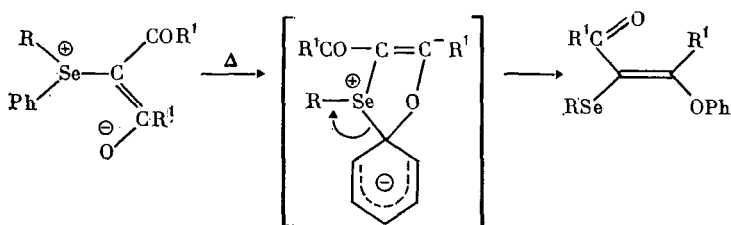


Лишь в случае бензилфенилселенонийбензоилметилида наряду с продуктами О-миграции бензильной группы выделен продукт перегруппировки Стивенса:



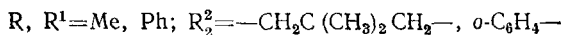
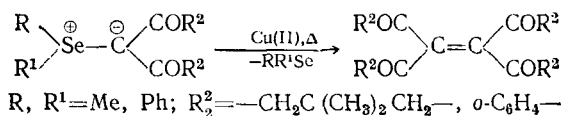
Перегруппировка фенилбензилселенониевых дикетонилы происходит, по-видимому, ступенчато через посредство образования радикальной пары и последующую рекомбинацию внутри ячейки.

Миграция фенильной группы в метилфенил- и дифенилселенониевых дикетонилы происходит по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения в фенильном ядре [67]:

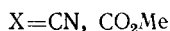
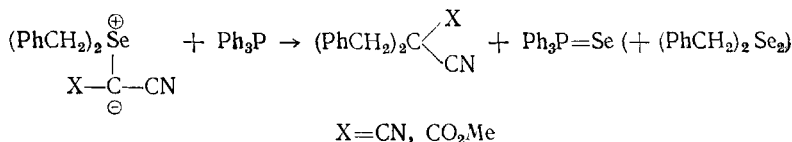


Способность к миграции радикалов, связанных с атомом селена, убывает в ряду  $\text{PhCH}_2 > \text{Ph} > \text{Me}$  [67].

Термолиз циклических дикетонилы селена в присутствии сульфата меди (II) протекает, по-видимому, через образование карбенов. В результате взаимодействия с исходным илдом карбен превращался в соответствующий тетразамещенный этилен [68]:

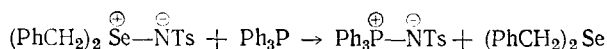


Основным направлением реакции дибензилселенониевых дестабилизированных илдов с трифенилфосфином является деселенирование с образованием трифенилфосфинселенида [69, 70]:

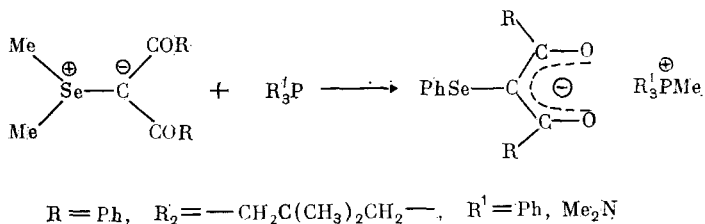




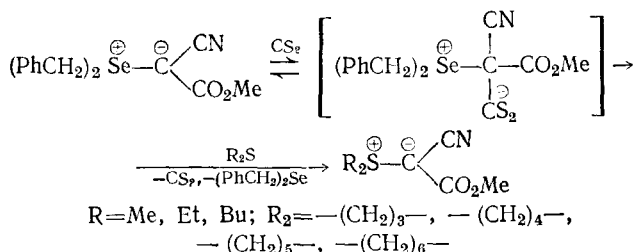
В то же время реакция дибензилселенонийтозилмида протекает с образованием трифенилфосфонийтозилмида [70]:



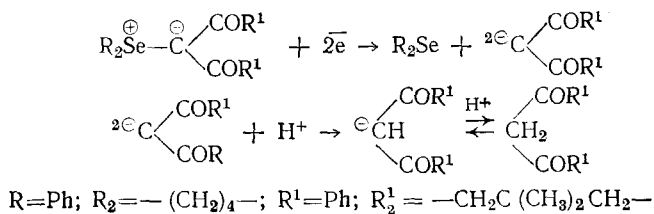
Трифенилфосфин и *трис*(диметиламино)фосфин деметилируют дикетонилы с образованием фосфониевых солей енолов [71]:



Дибензилселенонийцианокарбметоксиметилд переилидируется диалкилсульфидами в присутствии сероуглерода [70]:



При полярографическом восстановлении стабильных илидов селена на каплю ртути в диметилформамиде процесс электрохимического расщепления связи углерод — селен состоит из двух последовательных стадий [72]:



После проведения электролиза и обработки католита водой в реакционной смеси обнаружены димедон и дифенилселенид. На второй стадии, по-видимому, происходит протонирование дианионов, с образованием сначала моноанионов, которые затем присоединяют протон и дают дибензоилметан и димедон соответственно.

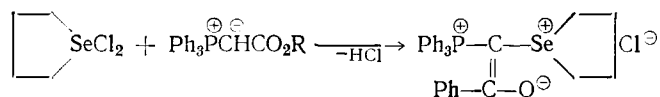
## V. бис-ОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА

*бис*-Ониевые соединения селена — это илид-соли и дилиды, содержащие наряду с селениевыми ониевыми фрагментами других гетероатомов (азота, фосфора, мышьяка, селена, серы).

### 1. Илид-соли селена с ониевыми группами у илидного атома углерода

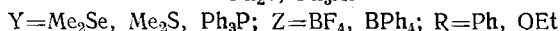
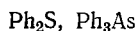
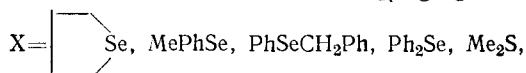
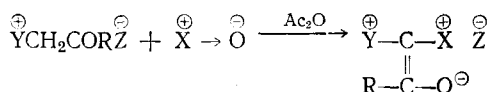
Первой попыткой синтеза илид-солей, содержащих селениевую группу, была реакция диорганоселенидхлоридов с карбалкоксиметилтрифенилфосфоранами [73, 74]. Лишь в случае дихлорида селенолана промежуточно образующаяся *бис*-соль оказалась устойчива к действию

нуклеофильного хлорид-иона и была получена стабильная ирид-соль [74]:



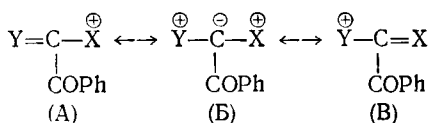
В реакции дифенилселендихлорида получается соответствующий  $\alpha$ -хлорзамещенный фосфоран, а в случае дихлоридов метилфенил- и бензилфенилселенида происходит дезалкилирование промежуточно образующейся бис-соли и получается  $\alpha$ -фенилселенометилентрифенилфосфоран [74].

Общим препаративным методом синтеза ирид-солей селена является конденсация ониевых солей, содержащих активную метиленовую группу, с диорганилоксидами селена, серы и мышьяка в присутствии уксусного ангидрида. Выход ирид-солей зависит от нуклеофильности исходного оксида [75—77]:

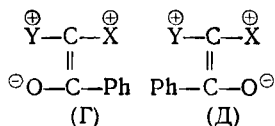


Необходимым условием этой реакции является наличие достаточно кислых протонов метиленовой группы в исходной ониевой соли ( $\text{p}K_a \approx 6-9$ ) [75]. Фенильные группы у ониевых атомов как в исходных солях, так и в соответствующих оксидах стерически затрудняют это взаимодействие [75, 76]. Высокая стабильность ирид-солей объясняется делокализацией отрицательного заряда карбаниона на трех центрах: двух ониевых атомах и карбонильном кислороде. Это приводит к уменьшению нуклеофильности иридного углеродного атома. Ирид-соли являются более слабыми нуклеофилами, чем ацетат-ион.

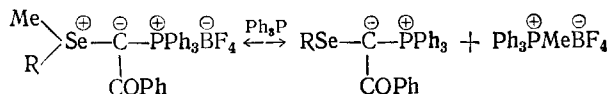
Строение катионов фенацирид-солей может быть описано совокупностью мезомерных структур (А—В) [77]:



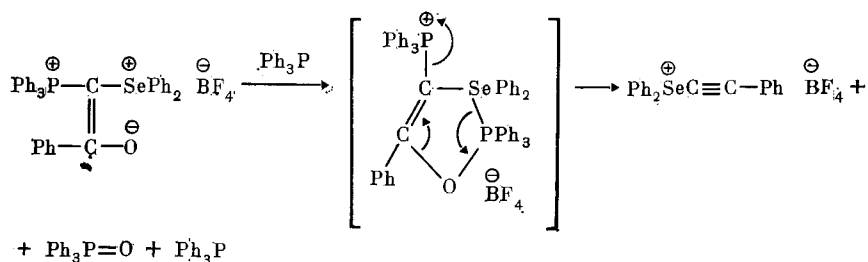
Ониевые группы фенацирид-солей по способности стабилизировать карбанион можно расположить в следующий ряд:  $\text{Ph}_2\text{S} > \text{Ph}_3\text{P} > \text{Ph}_2\text{Se} > \text{Ph}_3\text{As} > \text{Me}_2\text{S} \approx \text{MePhSe} > \text{Me}_2\text{Se}$ . Согласно ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{77}\text{Se}$  спектрам [25, 75—77] в случае, когда ониевые группы сильно различаются ( $\text{X} = \text{Me}_2\text{Se}$  и  $\text{Y} = \text{Ph}_3\text{P}$ ), реализуется *транс*-структура (Г) со значительным вкладом структуры (А), а если ониевые группы близки по возможности стабилизации карбаниона ( $\text{X} = \text{Me}_2\text{S}$  и  $\text{Y} = \text{MePhSe}$ ), то ирид-соль состоит из *цис*- и *транс*-изомеров (Г) и (Д).



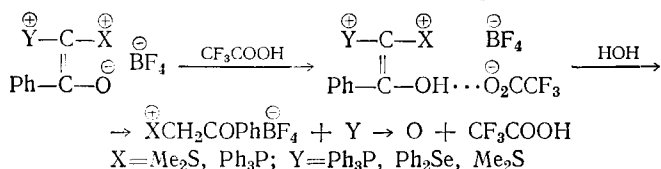
Фенацирид-соли, содержащие селеноониевую и трифенилфосфониевую группу, при сплавлении с трифенилфосфином деметилируются с образованием Se-замещенных фосфоранов [78]:



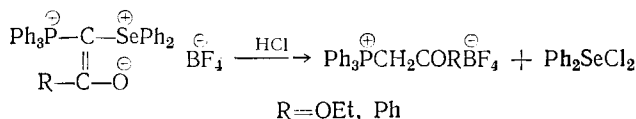
Илид-соли, не содержащие легко уходящих групп у онисового атома селена, реагируют иначе. В этом случае имеет место нуклеофильная атака трифенилфосфина по атому селена с последующим элиминированием трифенилфосфина и трифенилфосфиноксида и образованием этилселенониевых солей [77]:



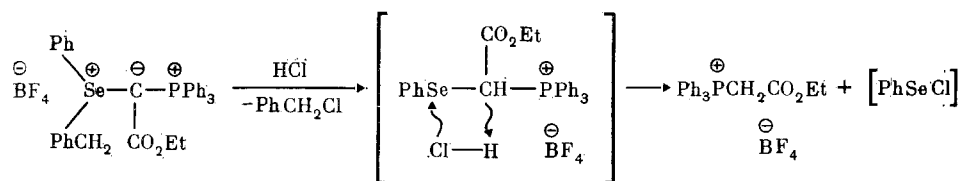
Трифторуксусная кислота протонирует фенацилид-соли по кислороду; получающиеся при этом бис-соли легко гидролизуются [79]:



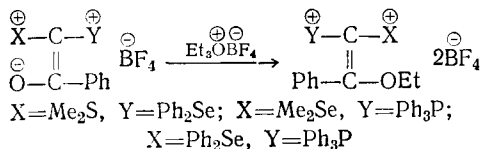
Электрофильное расщепление фенацилид-солей селена хлористым водородом [76, 77] протекает аналогично соответствующей реакции динитрометилселенониевых солей [56]:



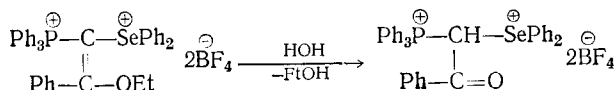
Взаимодействие бензилфенилселенониевых илид-солей с хлористым водородом сопровождается их дезалкилированием [76]:



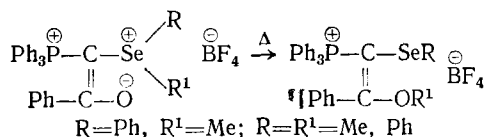
Алкилирование селенониевых фенацилид-солей протекает по кислороду [80] с образованием *E*-изомера соответствующей бис-соли с *транс*-расположением трифенилфосфониевой, а при отсутствии последней — селенониевой группы относительно алкоксигруппы:



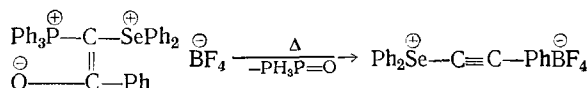
Образующиеся бис-соли легко гидролизуются влажным эфиром, например [80]:



Термолиз селенониевых фенацилид-солей сопровождается миграцией метильной или фенильной группы ониевого фрагмента к атому кислорода за счет атаки нуклеофильным кислородом электрофильного углерода ониевого группы. При этом преимущественно образуется *E*-изомер соответствующего борфторида  $\alpha,\beta$ -дизамещенного стирилтрифенилфосфония с *транс*-расположением трифенилфосфониевой и алкокси- или фенокси-группы. Перегруппировка Стивенса не наблюдалась ни в одном случае [81]:



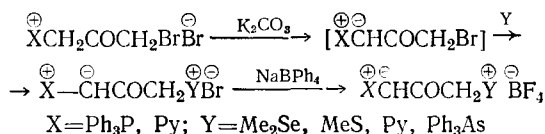
При перегруппировке дифенилселенониевой фенацилид-соли протекает внутримолекулярная реакция Виттига с образованием борфторида этилселенония [77]:



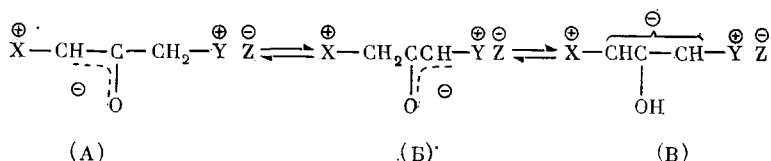
## 2. Илид-соли селена с ониевыми группами в положениях 1,3

Наличие в одной молекуле илид-соли двух различных ониевых групп в положениях 1, 3 дает возможность непосредственно сравнить степень их участия в стабилизации карбаниона.

Илид-соли, содержащие два различных ониевых центра элементов V и VI групп периодической системы в положениях 1, 3 — производные 1,3-дибромацетона — были получены по следующей схеме [82—84]:



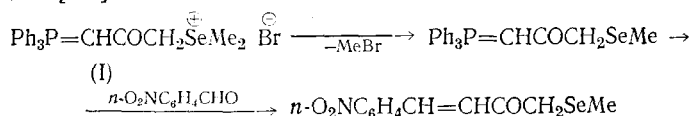
Для этих солей теоретически возможно существование трех таутомерных форм [83]:



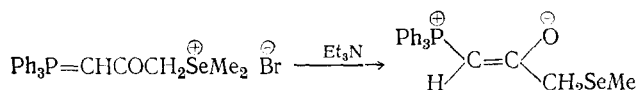
На основании данных спектров УФ, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$  было установлено, что илид-соль (I), содержащая наряду с трифенилфосфониевой диметилселенониевую группу ( $\text{X}=\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{Y}=\text{Me}_2\text{Se}$ ), находится в растворе преимущественно в виде одной таутомерной формы (A) с илидным фосфорановым фрагментом. Илид-соль, содержащая пиридиниевую и диметилселенониевую группы ( $\text{X}=\text{Py}$ ,  $\text{Y}=\text{Me}_2\text{Se}$ ), в растворе существует в виде равновесия двух таутомерных форм (A) и (B) — с пиридиниевым илидным или солевым фрагментом. Наличие третьей формы не зафиксировано [25, 82—84].

Илид-соль (I) (бромид  $\omega$ -трифенилфосфоранилиденацетонилдиметилселенония) в отличие от обычных илидов фосфора, не вступает в реакцию Виттига вследствие уменьшения нуклеофильности илидного карбаниона под влиянием близко расположенной селенониевой группы. При взаимодействии с *n*-нитробензальдегидом эта илид-соль образует селенированный  $\alpha,\beta$ -непределельный кетон. По-видимому, под действием нуклеофильного бромид-иона в условиях реакции идет расщепление наиболее электронодефицитной связи  $>\text{Se}-\text{Me}$ , и образующийся при этом селенированный фосфоран вступает в реакцию Виттига с *n*-нитробен-

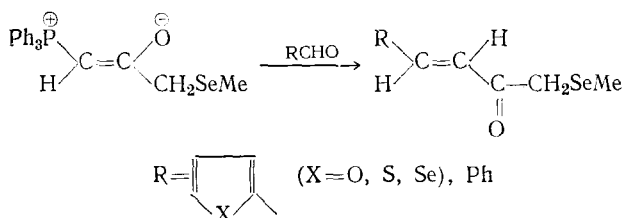
зальдсгидом [85]:



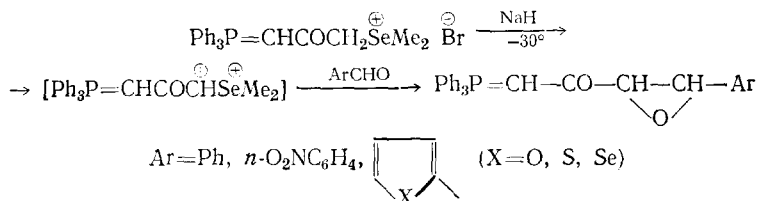
Илид-соль (I) с селениевой и фосфониевой группами в положениях 1,3 легко деметируется триэтиламином с образованием метилселеноацетилметилсцентрифенилфосфорана, который в  $\text{CHCl}_3$  находится в виде *Z*-конформера [84]:



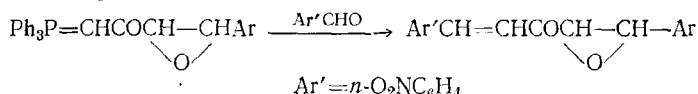
Этот фосфоран легко вступает в реакцию Виттига не только с активным *n*-нитробензальдегидом, но и с менее активными ароматическими или гетероароматическими альдегидами, образуя соответствующие  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны *транс*-конфигурации, содержащие  $\text{Me}-\text{Se}$ -группу [84]:



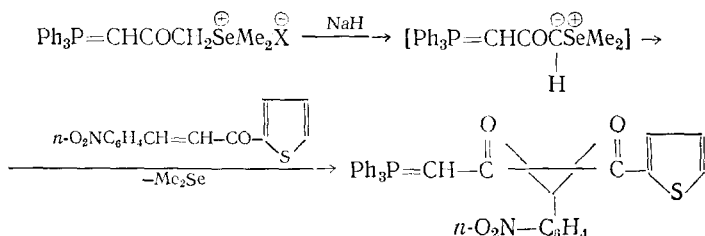
Такие основания, как карбонат или гидроксид натрия, не депротируют илид-соль (I), хотя основность этих агентов достаточна для образования кетоселениевых илидов из соответствующих селениевых солей [31, 32]. При действии на илид-соль (I) гидроксида натрия был *in situ* получен диилид и изучены его реакции с электрофильными реагентами — ароматическими альдегидами и  $\alpha,\beta$ -непредельными кетонами [82, 85]. Так, с ароматическими альдегидами образуются кетометилсцентрифенилфосфораны, содержащие оксирановый цикл:



Селениевый илидный фрагмент в диилиде более нуклеофилен, чем в монокейолидах, и легче взаимодействует с ароматическими альдегидами [82, 85]. Образовавшийся при этом фосфоран в более жестких условиях вступает в реакцию Виттига:



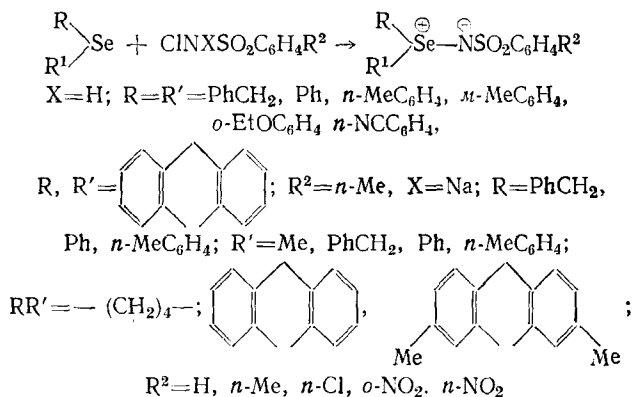
В реакции диилида с 1-(теноил-2)-2-(*n*-нитрофенил)этиленом [82, 85] илидная связь  $\text{C}-\text{P}$  остается неизменной:



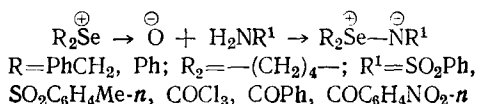
Таким образом, в реакциях с электрофильными реагентами в дилиде, образующемся при депротонировании илид-соли (I), значительно более реакционноспособным является селенурановый, а не фосфорановый фрагмент. Высокая реакционноспособность дилидов такого строения позволяет использовать их в органическом синтезе, так как подбирая различные по стабилизирующей способности ониевые группы и условия проведения реакций, можно избирательно вводить во взаимодействие с электрофилами тот или иной илидный фрагмент.

## VI. СЕЛЕНИМИДЫ

Селенимиды были синтезированы действием N-хлорсульфонамидов или их натриевых солей [86—88] на органические селениды:

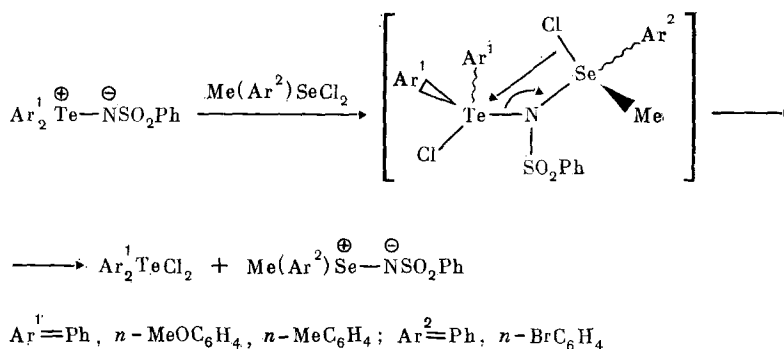


Селенимиды с хорошими выходами получают при конденсации селеноксидов с сульфонидами и амидами карбоновых кислот [51, 88, 90]:



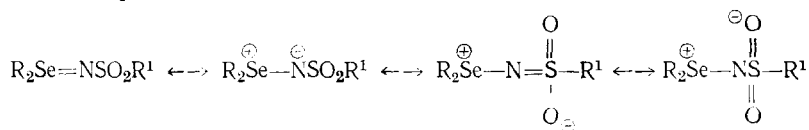
Для протекания этой реакции необходимо наличие достаточно сильных электронодонорных групп в оксиде и электроноакцепторных групп в амиде [90].

N-(Фенилсульфонил)теллуриды при реакции с метиларилселенидхлоридами образуют N-фенилсульфонилселенимиды и диарилтеллуриды. Возможность такого превращения теллуридов в селенимиды обусловлена большей по сравнению с селеном склонностью теллура к образованию тетракоординированных соединений [94]:



Данные ИК-, УФ- и ПМР-спектров указывают на биполярное строение N-арилсульфонилселенимидов со значительным вкладом в основное

состояние молекул резонансных структур с положительным зарядом на атоме селена [91]:

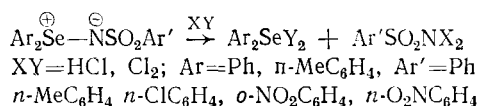


Синтезированы селенимиды с хиральной селенониевой группой. Пирамида ониевого атома селена в селенимидах имеет высокий барьер инверсии [91].

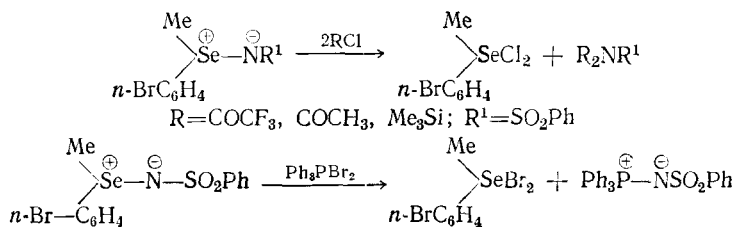
Измерения  $pK_a$  селенимидов показывают, что их основность близка к основности анилов ароматических альдегидов [91].

Селенимиды — стабильные соединения, устойчивые к действию водных щелочей и кислот при 20° С. Однако при длительном нагревании с 2N водным раствором гидроксида натрия они гидролизуются до селенокислов и аренсульфамидов [87].

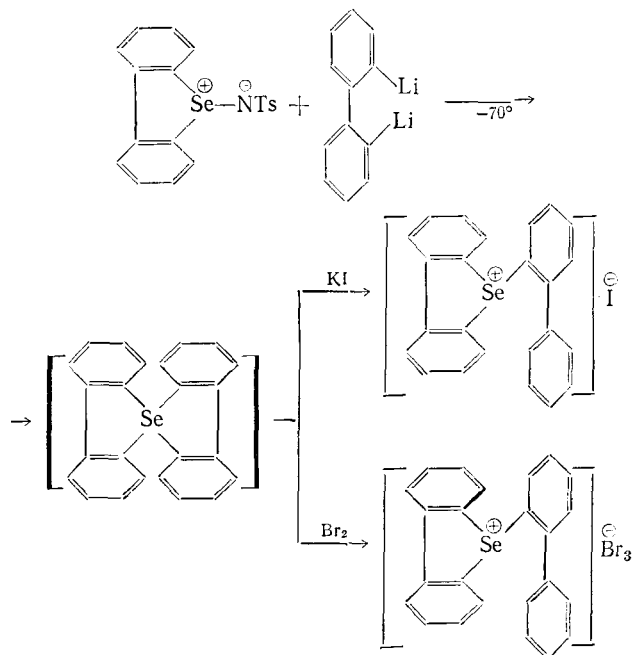
Диарилселенимиды, легко расщепляются хлористым водородом или хлором по связи  $\overset{\oplus}{Se}-\overset{\ominus}{N}$  [87]:



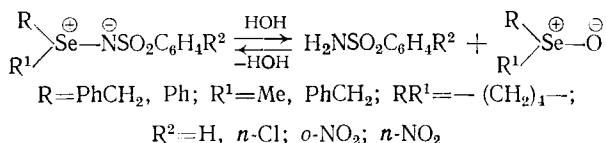
Селенимиды подобным образом реагируют и с ацилхлоридами, трифенилфосфиндибромидом и триметилхлорсиланом [92]:



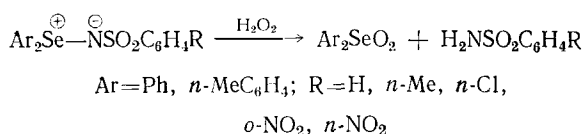
Реакция 2,2-бифенилселентозилимида с 2,2-бифенилдилитием протекает через образование  $\sigma$ -селенурана спиранового строения [86]. Обработка эфирного раствора последнего водным иодидом калия или бромом приводит к продуктам его расщепления [86]:



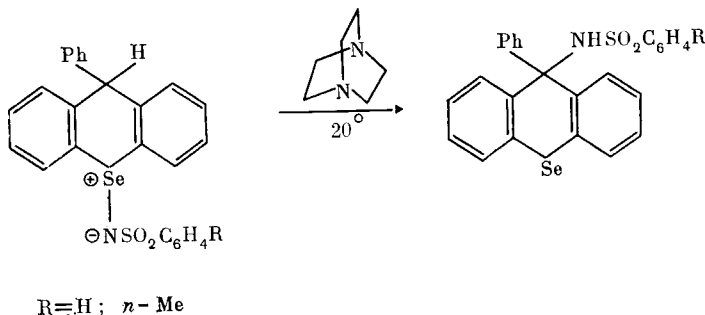
При нагревании водных растворов селенимидов протекает обратимый гидролиз с образованием селеноксидов и соответствующих амидов [87, 88]:



Эта реакция ускоряется в присутствии гидроксида натрия или силикагеля [87]. Селенимиды окисляются перекисью водорода или двуокисью азота с последующей обработкой водой до диарилселенонов [87]:



Реакция N-арилсульфонилселенимидов с 1,4-диазабисцикло[2,2,2]октаном при 20° С в бензоле протекает количественно с образованием 9-арилсульфонамидо-9-фенилселеноксанта, а гидролиз на пластинке силикагеля (TLC) — дает 9-фенилселеноксантион-10-оксид [93]:



Таким образом, приведенные в обзоре данные свидетельствуют о том, что за последние 15 лет химия селениевых соединений интенсивно развивалась, особенно в последние годы.

На основе селениевых соединений, в первую очередь реакционно-способных и легко доступных илидов селена, разработаны новые препаративные методы синтеза различных классов органических соединений: третичных спиртов, олефинов различного строения, в том числе пространственно затрудненных, α-метилселенокарбонильных соединений, фосфоранов, содержащих метилселено- или эпокси-группу, гетероарилциклопропанов, нитронов, кетоформазанов, оксиранов, фуранов, конденсированных и неконденсированных α- и γ-пиранов, α-пирантионов, конденсированных дигидрофуранов, изоксазолин-N-оксидов и т. д.

Особый интерес среди реакций селениевых соединений представляют различные процессы типа [1+2]-, [3+3]- или [1+4]-дипольного циклоприсоединения с участием илидов селена, которые в большинстве случаев протекают региоселективно и стереонаправленно.

Все это говорит о перспективности применения селениевых соединений в целенаправленном тонком органическом синтезе.

Несомненно, можно ожидать открытия новых реакций с участием селениевых соединений, которые найдут практическое применение. Это в свою очередь усилит интерес к химии селениевых соединений с точки зрения вовлечения их в селективные химические процессы.

Быстрое развитие химии селеноорганических соединений находит также отражение в том, что за время подготовки рукописи обзора к печати в литературе появилась монография [95].



# ЛИТЕРАТУРА

1. *Clave D.*//Tetrahedron. 1978. V. 37. P. 1049.
2. *Haines A.* Methodes for the Oxidation of Organic Compounds. Acad. Press, 1985.
3. *Reich H.*//Oxidation in Organic Chemistry. Pt C. Acad. Press, 1978. P. 1.
4. *Shine R.*//Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology/Eds Klaiman D., Günther H. N. Y.: Wiley, 1973. P. 223.
5. *Dumont W., Bayet P., Krief A.*//Angew. Chem. 1974. B. 86. S. 308.
6. Кондратенко В. Н., Тимофеева Г. Н., Попов В. И., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 2432.
7. *Gassman P., Miura T., Mossman A.*//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 954.
8. *Halazy S., Krief A.*//Tetrahedron Lett. 1979. P. 4233; 1981. P. 2135.
9. *Grivello J., Lem J.*//J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 3055.
10. Деркач Н. Я., Ляпина Т. В.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 1991.
11. *Miyoshi N., Agari Y., Murai S., Sonoda N.*//Synthesis. 1977. V. 9. P. 796.
12. Елифанов В. С., Коняхина Л. В., Мошкова В. Г., Сыскова В. П. А. с. 672198 СССР//Б. И. 1979. № 25.
13. *Ishii Y., Ywata Y., Ogawa M. A.*//Synthesis. 1978. V. 8. P. 93.
14. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А.//Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 2228.
15. Кянджециан Р. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975. С. 181.
16. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Астафуров В. Н.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 508.
17. *Ende D., Krief A.*//Tetrahedron Lett. 1976. P. 457.
18. Магдесиева Н. Н., Гордеев М. Ф.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 5480.
19. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 1091.
20. *Lindgren G., Schmid G.*//Chem. Scripta. 1984. V. 23. P. 98.
21. *Holliman F. G., Mann F. G.*//J. Chem. Soc. 1945. P. 37.
22. *McCullough J. G., Marsh R. E.*//J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4556.
23. Елифанов В. С., Коняхина Л. В., Сыскова В. П.//Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 2250.
24. *Wynne K. J., George J. W.*//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1649.
25. Кушнарев Д. Ф., Калабин Г. А., Кянджециан Р. А., Магдесиева Н. Н.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 119.
26. *Amberger E.*//Chem. Ber. 1968. B. 101. S. 1200.
27. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Кирпиченок М. А., Човникова Н. Г.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 2552.
28. *Tamagaki S., Tamura K., Kozuka S.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 333.
29. *Dumont W., Bayet P., Krief A.*//Angew. Chem. 1974. B. 86. S. 857.
30. Птицына О. А., Гурский Н. Е., Реутов О. А.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 2246.
31. *Lotz W. W., Gosselck J.*//Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 917.
32. Магдесиева Н. Н., Колоскова Н. М., Ле Нгуен Нги//Химия гетероцикл. соединений. 1977. С. 1475.
33. *Sharpless K. B., Gordon K. M., Lander R. F. et al.*//Chim. Scripta. 1975. V. 8A. P. 9.
34. *Freeman B. H., Lloyd D., Singer M.*//Tetrahedron. 1972. V. 28. P. 343.
35. *Freeman B. H., Harris G. S., Kennedy B. W., Lloyd D.*//Chem. Commun. 1972. P. 912.
36. Магдесиева Н. Н., Ле Нгуен Нги, Колоскова Н. М.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1010.
37. *Gassmann P. G., Miura T., Mossman A.*//Chem. Commun. 1980. P. 558.
38. Яновская Л. А., Юфит С. С.//Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982. С. 184.
39. Магдесиева Н. Н., Сергеева Т. А.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1598.
40. *Dumont W., Bayet P., Krief A.*//Angew. Chem. 1974. B. 86. S. 308.
41. Магдесиева Н. Н., Човникова Н. Г.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 2402.
42. *Takaki K., Yasumura M., Negora K.*//Angew. Chem. 1981. B. 93. S. 707.
43. Магдесиева Н. Н., Гордеев М. Ф., Кянджециан Р. А.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 2433.
44. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Гордеев М. Ф.//Там же. 1982. Т. 18. С. 2514.
45. Магдесиева Н. Н., Ле Нгуен Нги, Колоскова Н. М.//Там же. 1979. Т. 15. С. 609.
46. Магдесиева Н. Н., Сергеева Т. А.//Там же. 1986. Т. 22. С. 1776.
47. Магдесиева Н. Н., Сергеева Т. А.//Там же. 1986. Т. 22. С. 2114.
48. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Сергеева Т. А.//Там же. 1986. Т. 22. С. 1980.
49. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Гордеев М. Ф.//Там же. 1983. Т. 19. С. 666.
50. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Даниленко В. А.//Химия гетероцикл. соединений. 1973. С. 1447.
51. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Ракитин О. А.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 36.
52. *Magdesieva N. N., Kandgeltsyan R. A., Ibragimov A. A.*//J. Organometal. Chem. 1972. V. 42. P. 399.
53. *Wei K. T. H., Paul I. C., Chang M.*//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 4099.
54. *Tamagaki S., Sakaki K.*//Chem. Lett. 1975. P. 503.
55. *Sakaki K., Oae S.*//Tetrahedron Lett. 1976. P. 3703.
56. Семенов В. В., Мельникова Л. Т., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 138.
57. *Tamagaki S., Akutsuka R., Kozuka S.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. P. 1641.

58. Reich H. J., Trend J. E.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2503.
59. Гордеев М. Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.
60. Саатсазов В. В., Кянджециан Р. А., Кузнецов С. И., Магдесиева Н. Н. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 671.
61. Саатсазов В. В., Кянджециан Р. А., Кузнецов С. И., Магдесиева Н. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. С. 1130.
62. Tatsumi K., Yoshioka Y., Yamaguchi K., Tueno T.//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 1705.
63. Терентьев П. Б., Кянджециан Р. А., Магдесиева Н. Н.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2504.
64. Tamagaki S., Hatanaka J.//Chem. Lett. 1976. P. 301.
65. Tamagaki S., Hatanaka J.//Ibid. 1976. P. 1303.
66. Tamagaki S., Tamura K., Kozuka S.//Ibid. 1977. P. 375.
67. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Ракитин О. А.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 2562.
68. Магдесиева Н. Н., Ле Нгуен Нги, Колоскова Н. М.//Там же. 1980. Т. 16. С. 124.
69. Садеков И. Д., Минкин В. И., Семенов В. В., Шевелев С. А.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 813.
70. Tamagaki S., Tamura K., Kozuka S.//Chem. Lett. 1977. P. 725.
71. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Буслаева Г. Е.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1625.
72. Бутин К. П., Слободкин Г. М., Магдесиева Н. Н.//Вестн. МГУ. Сер. хим. 1978. Т. 19. С. 343.
73. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А.//Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 1755.
74. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. С. 1708.
75. Магдесиева Н. Н., Даниленко В. А.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 379.
76. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А.//Там же. 1979. Т. 15. С. 2396.
77. Даниленко В. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979. С. 111.
78. Магдесиева Н. Н., Даниленко В. А.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1978.
79. Магдесиева Н. Н., Даниленко В. А.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 2428.
80. Магдесиева Н. Н., Даниленко В. А.//Там же. 1979. Т. 15. С. 2055.
81. Магдесиева Н. Н., Даниленко В. А.//Там же. 1980. Т. 16. С. 654.
82. Човникова Н. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983. С. 157.
83. Магдесиева Н. Н., Човникова Н. Г., Бруновленская И. И.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 2097.
84. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Човникова Н. Г., Емельянова Н. Н.//Там же. 1981. Т. 17. С. 340.
85. Магдесиева Н. Н., Човникова Н. Г., Кянджециан Р. А.//Там же. 1984. Т. 20. С. 2092.
86. Hellwinkel D., Fahrbach G.//Liebigs Ann. Chem. 1968. B. 715. S. 68.
87. Деркач Н. Я., Ляпина Т. В., Пасмурцева Н. А.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 807.
88. Tamagaki S., Oae S., Sakaki K.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 649.
89. Hori M., Kataoka T., Chen-Fu Hsu//Chem. Pharm. Bull. 1974. V. 22. P. 15.
90. Наддака В. И., Гарькин В. П., Садеков И. Д. и др.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 896.
91. Наддака В. И., Краснов В. П., Попова Л. Л., Минкин В. И.//Там же. 1982. Т. 18. С. 259.
92. Наддака В. И., Краснов В. П., Минкин В. И.//Там же. 1983. Т. 19. С. 2632.
93. Hori M., Kataoka T., Shimizu H., Tomimatsu K.//Tetrahedron Lett. 1982. P. 901.
94. Наддака В. И., Гарькин В. П., Аванесян К. В.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 1102.
95. Liotta D.//Organoselenium Chemistry. N. Y.—L.: Wiley, 1986.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет