

Микроволновое облучение в органическом синтезе

Н.Н.Романова, А.Г.Гравис, Н.В.Зык

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–8846

Рассмотрены работы по применению микроволнового облучения в органическом синтезе, опубликованные в 2000–2002 гг. Кратко обсуждены теоретические представления о влиянии микроволнового облучения на ход органических реакций.

Библиография — 354 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1059
II. Образование новых C=C- и C—C-связей в условиях микроволнового облучения	1060
III. Реакции с участием кратных углерод-углеродных связей	1062
IV. Синтез ароматических соединений и реакции с их участием	1066
V. Дейтерированные соединения	1068
VI. Синтез спиртов и фенолов. Снятие защиты с ОН-группы	1068
VII. Реакции с участием спиртов и фенолов	1070
VIII. Синтез альдегидов и кетонов. Защита карбонильной группы и снятие защиты	1072
IX. Синтез карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов	1074
X. Синтез аминов, иминов, оксимов, замещенных гидроксиламинов, гидразинов, гидразонов и реакции с их участием	1077
XI. Синтез амидов и имидов карбоновых кислот, их тиоаналогов, тиомочевин и тиосемикарбазидов	1080
XII. Получение нитрилов	1082
XIII. Ионные жидкости	1083
XIV. Синтез гетероциклических соединений	1083
XV. Органические соединения фосфора	1099
XVI. Прочие реакции	1100
XVII. Заключение	1101

I. Введение

В настоящее время в различных областях науки и промышленности ведутся активные исследования, направленные на создание ресурсо- и энергосберегающих экологически безопасных технологий. В этой связи приобретает большое значение микроволновое облучение (МВО), так как оно позволяет существенно интенсифицировать различные процессы, в том числе не поддающиеся оптимизации традиционными методами.

Начало использования МВО в качестве эффективного источника тепловой энергии относится к концу 1940-х годов,

а уже в 1970–1980 годах его стали активно применять в неорганической и аналитической химии при выполнении анализов различных объектов, для сушки и дегидратации препаратов, при синтезе различных неорганических материалов, при изучении полиморфных превращений и т.д.¹ Толчком к использованию МВО в органическом синтезе послужили работы Гедью с соавт.² и Жигуэра с соавт.,³ в которых было обнаружено значительное сокращение времени проведения некоторых классических химических реакций в условиях МВО по сравнению со временем их проведения в условиях традиционного нагревания. К другим преимуществам МВО относятся экономия электроэнергии или других энергоресурсов; возможность проведения реакций в условиях повышенного давления при температурах, намного превышающих температуру кипения растворителя, или в отсутствие растворителя; возможность получения соединений, недоступных или труднодоступных при использовании других методов активации.

Химики-синтетики быстро оценили преимущества применения МВО для активации органических реакций. Следует отметить, что распространению данного метода способствовала простота эксперимента, так как для его осуществления требовалась лишь обычная коммерческая СВЧ-печь. Однако использование таких печей для проведения микроволновых (МВ) химических реакций имеет ряд недостатков:

— непригодность печей к проведению химических экспериментов;

Н.Н.Романова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений кафедры органической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–3518, e-mail: romanova@org.chem.msu.ru
А.Г.Гравис. Инженер той же лаборатории. Телефон: (095)939–3518, e-mail: gravis@org.chem.msu.ru

Н.В.Зык. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)939–4652, e-mail: zyk@org.chem.msu.ru
Область научных интересов авторов: нуклеофильное присоединение по кратной связи, использование микроволнового облучения в органическом синтезе, синтез и стереохимия β-лактамов и их предшественников.

Дата поступления 7 декабря 2004 г.

— неоднородность микроволнового поля в реакционном сосуде;

— отсутствие контроля за изменением температуры и давления реакционной смеси во время эксперимента;

— непостоянная мощность МВО.

Все это приводит к низкой воспроизводимости результатов, а иногда к выбросам и воспламенению растворителей. В настоящее время налажено производство специальных химических микроволновых реакторов, в которых обеспечивается равномерное распределение электромагнитного поля в реакционном объеме и имеется возможность регулирования мощности излучения с помощью компьютера. Такие реакторы снабжены магнитными мешалками и датчиками для измерения температуры и давления. Цена на такие печи на порядок выше, чем на бытовые, поэтому и сегодня ~70% экспериментальных работ выполняется в обычных СВЧ-печах.

В опубликованных ранее обзорных работах рассмотрены различные аспекты применения МВО в органическом синтезе: теоретические основы МВО и достижения в области микроволнового органического синтеза;^{4–8} микроволновый синтез в отсутствие растворителя;⁹ использование МВО в реакциях, проводимых на твердых носителях;^{10, 11} микроволновый синтез в условиях межфазного катализа;¹² применение МВО в синтезе гетероциклических соединений;¹³ реакции циклоприсоединения, проводимые в условиях МВО.¹⁴

Несмотря на обилие работ, в которых описаны практические аспекты применения МВО, к настоящему моменту теория микроволнового органического синтеза разработана недостаточно. Предполагается, что влияние МВО на протекание химических процессов складывается из термических эффектов (скорость нагрева, супернагрев или «горячие пятна»), селективного поглощения излучения полярными веществами и специфического микроволнового эффекта (МВЭ), связанного с «нетермическим» действием СВЧ-излучения.

Термин МВЭ впервые был введен Лупи и Перье⁶ и сегодня широко используется в публикациях, связанных с микроволновым органическим синтезом. Основываясь на хорошо известном постулате Хэммонда,¹⁵ Лупи и Перье предположили,⁶ что в реакциях с низкой энергией активации переходное состояние близко к основному. В этом случае различие в полярности переходного и основного состояний невелико и микроволновый эффект незначителен. В противоположность этому, в реакциях с высокой энергией активации

переходное состояние ближе к продуктам реакции. В этом случае полярность в ходе реакции изменяется значительно и МВЭ усиливается.

При использовании полярных апротонных растворителей, интенсивно поглощающих МВ-излучение, энергия к реагентам поступает главным образом от растворителя (косвенным путем), поэтому можно ожидать, что МВЭ будет маскироваться абсорбцией микроволн молекулами растворителя. Вследствие этого разница в скоростях реакций при МВО и конвекционном нагреве уменьшается.

При применении неполярных растворителей (CCl₄, алканы, бензол и т.д.), которые не взаимодействуют с микроволнами, происходит прямое взаимодействие МВ-излучения с реагентами, и МВЭ наблюдается «в чистом виде».⁶

В наибольшей степени МВЭ проявляется в реакциях, проводимых в отсутствие растворителя, когда взаимодействию микроволн с реагентами не препятствуют никакие посторонние факторы, и абсорбция микроволнового излучения определяется только природой исходных соединений.

К сожалению, в подавляющем большинстве работ по микроволновому органическому синтезу данные о влиянии мощности МВО, интенсивности перемешивания и типа реакционной среды на селективность реакций и выход продуктов носят фрагментарный характер, поэтому настоящий обзор имеет преимущественно справочный характер. В нем приведены только те работы по синтезу различных классов органических соединений в условиях МВО, которые были опубликованы в период с 2000 по 2002 гг. Более ранние работы были рассмотрены в обзоре Линдстрема и соавт.,⁷ поэтому здесь они не обсуждаются.

Литературные данные сгруппированы по типам соединений и по реакциям с их участием.

II. Образование новых C=C- и C—C-связей в условиях микроволнового облучения

Для образования двойной углерод-углеродной связи используют альдольно-кетоновую конденсацию или родственные ей реакции (примеры №№ 1–7, табл. 1); конденсацию нитрометана и его производных с 5-нитро-6-хлорметилимидазотиазолом (№ 8), бензальдегидом и его производными (№ 9); реакцию Виттига (№№ 10–12); реакции элиминирования (№ 13).

Таблица 1. Образование новых C=C- и C—C-связей в условиях микроволнового облучения.

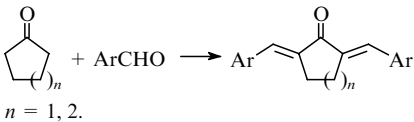
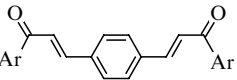
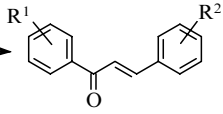
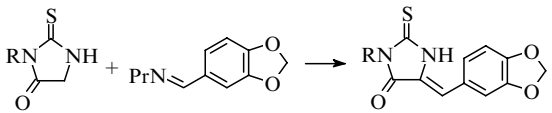
Пример №	Реакция	Условия проведения реакции	Количество при-меров	Выход, %	Ссылки
<i>Образование новой C=C-связи</i>					
1	 $n = 1, 2.$	KF/Al ₂ O ₃ , МВО, 2–5 мин	9	75–90	16
2		NaOH—EtOH, МВО, 2–4 мин	7	66–85	17
3	 $R^1, R^2 = H, Cl, Me, OMe, Ph.$	Кислоты Льюиса, МВО, 8 мин	11	0–84	18
4	 $R = Alk, Ph.$	МВО, 1 ч	3	75–87	19

Таблица 1 (продолжение).

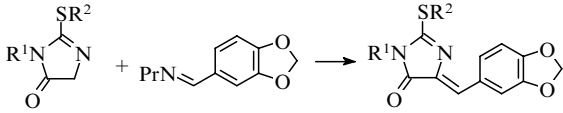
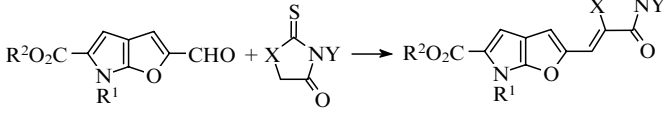
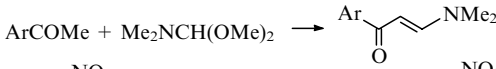
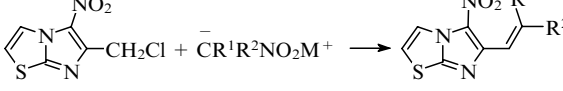
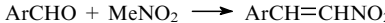
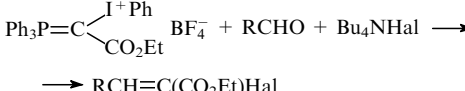
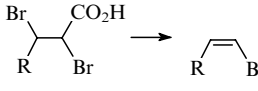
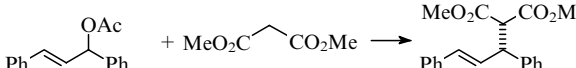
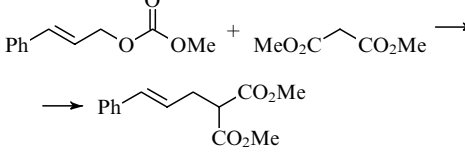
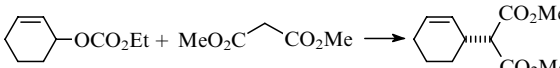
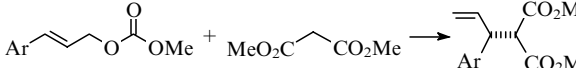
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
5	 $R^1 = \text{Alk, Ph}; R^2 = \text{Me, CH}_2\text{CO}_2\text{Et}.$	МВО, 1 ч	6	71–92	19
6	 $R^1, R^2 = \text{H, Alk}; X = \text{NH, S}; Y = \text{H, NH}_2.$	AcONa, МВО, 2–8 мин	7	50–89	20
7		МВО, 3–9 мин	8	83–95	21
8	 $R^1, R^2 = \text{H, Alk, Het}; M = \text{Li, NBu}_4.$	a) $\text{H}_2\text{O, Li}^+$, МВО, 6 мин; b) Bu_4N^+ , Δ , 24 ч	9 9	48–98 45–99	22 22
9		$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, МВО, 4–6 мин	12	71–95	23
10	 $R^1 = \text{CN, CO}_2\text{Me, Ph}; R^2 = \text{Ar, Het}.$	K_2CO_3 , MeOH, МВО, 5 мин	15	11–95	24
11	 $R^1 = \text{COMe, CO}_2\text{Et, CN, CON(Me)OMe}; R^2 = \text{H, Me}.$	a) ДМСО, МВО, 5 мин b) ТГФ, Δ , 1 ч	25 10	48–100 16–92	25 25
12	 $R = \text{Pr}^n, \text{Ar}.$	a) ДМФА (CHCl_3 , MeCN и др.), МВО, 2–5 мин b) Δ , 8–32 мин	13 13	68–97 61–97	26 26
13	 $R = \text{Alk, Ar}.$	Et_3N , ДМФА, МВО, 0.2–1 мин	15	73–99	27
Образование новой С–С-связи					
14		$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, AcOK, BSA, ^a L ^b a) МВО, 0.25–15 мин b) Δ , 4.5–5760 мин	17 6	85–99 56–99	28
15		$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, BSA, ^a ТГФ, МВО, 5 мин	1	73	29
16		$[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, L, ^b МВО, 1.5–6 мин	5	65–83	28
17	 $\text{Ar} = \text{Ph, } p\text{-RC}_6\text{H}_4.$	a) $\text{Ar} = \text{Ph}$: $\text{Mo}(\text{CO})_6$, L, ^b PPh ₃ , BSA, ^a ТГФ, МВО, 4–9 мин b) $\text{Ar} = \text{Ph, } p\text{-RC}_6\text{H}_4$: $\text{Mo}(\text{CO})_6$, L, ^b NaCH(CO ₂ Me) ₂ , BSA, ^a ТГФ, МВО, 5–6 мин	10 8	59–84 50–89	29 30

Таблица 1 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Образование новой С—С-связи</i>					
18	$R^1-CH=CH-CH_2-OAc + R^2CH(CO_2R^3)_2 \longrightarrow R^1-CH=CH-CH(R^2)-C(OR^3)_2$ $R^1 = H, Ph; R^2 = H, Me; R^3 = Me, Et.$	$Pd_2(dba)_3$ (см.с.), KF/Al ₂ O ₃ , MBO, 5–30 мин	4	30–98	31
19	$Ph-CH=CH-C(Ph)=N-CO_2R + AlkHal \longrightarrow Ph-CH=CH-C(Ph)(Alk)=N-CO_2R$ $R = Me, PEG.^d$	PEG, ^d M ₂ CO ₃ (M = K, Cs), MBO, 15–60 мин	8	75–98	32
20	$2-naphthol + PhCHO + Alk_2NH \longrightarrow 2-(Ph-CH(Alk)_2)-naphthol$	Al ₂ O ₃ , MBO, 5 мин	3	68–73	33
21	$N^{R^1}-indole + R^2CHO + Alk_2NH \longrightarrow N^{R^1}-2-(R^2-CH(Alk)_2)-indole$ $R^1 = H, Alk, R^2 = H, p-NO_2C_6H_4.$	Al ₂ O ₃ , MBO, 4–5 мин	4	50–91	33
22	$2 \text{ molecules of } R^1, R^2, R^3 \text{ substituted phenols} \longrightarrow \text{trimeric product}$ $R^1 = H, Me, CO_2Me; R^2 = H, Br; R^3 = H, OH, OMe.$	FeCl ₃ ·6 H ₂ O, MBO, 4–20 мин	8	80–97	34

^a BSA — *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамид; ^b L — различные диамидные лиганды; ^c dba — дибензилиденацетон; ^d PEG — полиэтиленгликоль.

К сожалению, только в работах ^{22,25,26} есть сравнительные данные для различных видов активации. Так, в работе ²² на 9 примерах показано, что в микроволновых условиях конденсация хлорметилимидазотиазола с производными нитрометана идет в 240 раз быстрее, чем при термической активации (см. табл. 1). По-видимому, здесь можно говорить о наличии МВЭ.

Введение в органическую молекулу двойной связи по Виттигу в условиях МВО (примеры №№ 10–12) проходит с небольшим ускорением по сравнению с термической реакцией, причем использование привитых на подложку реагентов не изменяет время проведения реакции.

В табл. 1 приведены также примеры образования новой С—С-связи в условиях МВО (примеры №№ 14–22). Для этого использовали реакции аллильного замещения, С-алкилирования, С-аминоалкилирования, окислительного сочетания.[†] К сожалению, говорить о наличии или отсутствии МВЭ в этих случаях нельзя из-за отсутствия сравнительных данных. Здесь уместно остановиться лишь на результатах работы ²⁹, авторы которой на примере асимметрического аллильного алкилирования метил-(*E*)-3-фенилаллилкарбоната (пример № 17) изучили влияние природы катализатора (ср. с примером № 15) и растворителя, мощности излучения, а также закрепления реагента на носителе на выход продукта.

[†] Другие примеры образования С—С-связи см. в табл. 2, где рассматриваются реакции с участием С=С-связей.

III. Реакции с участием кратных углерод-углеродных связей

В табл. 2 приведены примеры реакций с участием связи С=С, протекающих в условиях МВО. Гидрирование двойной связи представлено тремя примерами (№№ 1–3). Из приведенных данных видно, что микроволновое гидрирование без использования подложки идет почти столько же времени, что и гидрирование в термических условиях, однако применение подложки приводит к ускорению реакции в 360 раз.

С-Арилирование соединений с двойной связью в присутствии катализаторов на основе палладия представлено примерами №№ 4–7. Авторы работы ⁴⁰ показали, что при микроволновой активации С-арилирование по Хеку проходит в 200 раз быстрее, чем при термической (пример № 6, табл. 2).

Сравнение микроволнового и термического способов активации на примере присоединения альдегидов к алкенам с неактивированной двойной связью (пример № 8) показывает, что выходы целевых продуктов в обоих случаях одинаковы, но использование МВО приводит к ускорению реакции в 24 раза.

Реакции присоединения соединений с реакционноспособной метиленовой или метиновой группой к алкенам с активированной двойной связью (присоединение по Михаэлю) представлены примерами №№ 9–14 (табл. 2).

В работе ⁴⁷ показано, что в катализируемых пиперидином реакциях двойного присоединения по Михаэлю бензилиденциануксусных эфиров к нитрометану (пример № 13) с последующей межмолекулярной циклизацией образуется смесь

Таблица 2. Реакции с участием связи C=C.

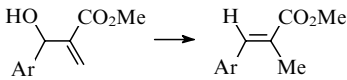
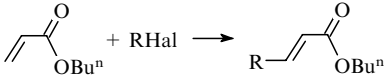
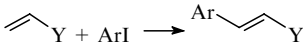
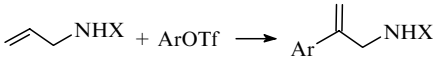
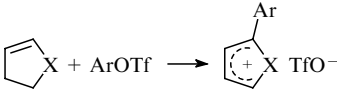
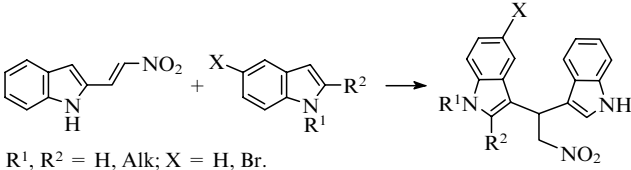
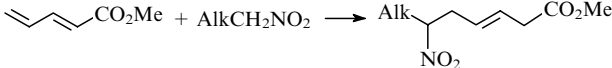
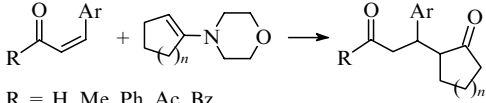
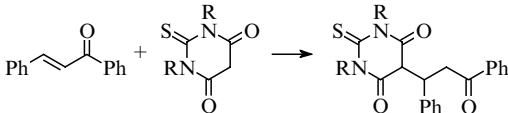
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Гидрирование</i>					
1	$R^1CH=CHR^2 \longrightarrow R^1CH_2CH_2R^2$ $R^1 = Et, Ph; R^2 = CO_2Alk, C(O)Me, C(O)NMe_2, CN, CHO.$	a) $\text{---CH}_2\text{NMe}_3^+ \text{HCO}_2^-$, $RhCl(PPh)_3$, ДМСО, МВО, 30 с b) Δ , 3 ч	8	80–95	35
2	$PhCH=CHR \longrightarrow PhCH_2CH_2R$ $R = Ph, CO_2Me.$	10% Pd/C, HCO_2NH_4 или HCO_2NEt_4 , МВО, 80 мин	4	83–99	36
3		$NaBH_4/Al_2O_3$, МВО, 8–12 мин	6	72–90	37
<i>C-Арилирование</i>					
4	 $R = Ar, Het.$	$PdCl_3, P(Tol-o)_3$, (bmim)PF ₆ (см. ^a), Et ₃ N, МВО, 5–45 мин	7	39–95	38
5	 $Y = Ph, CO_2H, CO_2Me.$	$Pd(PPh_3)_2Cl_2, Bu_4^+NBr, K_2CO_3$, H_2O , МВО, 10 мин	7	86–93	39
6	 $X = Boc, Pht; Ar = Ph, 1-Naph, p-MeOC_6H_4$ и др.	$Pd(OAc)_2, (C_5H_4PPh_2)_2Fe$, $K_2CO_3, MeCN$ a) МВО, 3–6 мин b) Δ , 20 ч	14 14	6–68 7–74	40
7	 $X = CH_2, O.$	$[Pd_2(dba)_3]L$, бензол, МВО, 10–480 мин	11	53–85 ^b	41
<i>Присоединение к неактивированной двойной связи</i>					
8	$R^1CH=CH_2 + R^2CHO \longrightarrow R^2CH_2CH(R^1)CHO$ $R^1, R^2 = Alk, Ar.$	a) 2-NH ₂ -3-MeC ₅ H ₃ N, МВО, 10 мин b) PhMe, Δ , 4 ч	11 11	0–95 13–93	42 42
<i>Присоединение по Михаэлю</i>					
9	 $R^1, R^2 = H, Alk; X = H, Br.$	a) SiO ₂ , МВО, 7–10 мин b) Комнатная температура, 8–14 ч	6 6	70–86 69–84	43 43
10		Амберлист А, МВО, 7 мин	8	55–75	44
11	 $R = H, Me, Ph, Ac, Bz.$	Al_2O_3 , МВО, 5–8 мин	13	80–89	45
12	 $R = H, Ar.$	Al_2O_3 , МВО, 1.5–2.3 мин	6	83–88	46

Таблица 2 (продолжение).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Присоединение по Михаэлю</i>					
13	$Z = \text{H, Hal, OMe, NO}_2$.	Пиперидин, МВО, 11–25 мин	7	0–80 (A) 100–20 (B)	47
14	$X = \text{O, NH, NBn}$.	Si(M) ^c (M = Zn, Al, Ti), МВО, 15–30 мин	10	> 3–70 ^b	48
<i>Реакции Дильса–Альдера</i>					
15	$R^1, R^4 = \text{H, Ph}; R^2, R^3 = \text{H, Alk}; Y = \text{CH}_2, \text{O}; X = \text{F, Cl}$.	a) МВО, 3–25 мин b) PhMe, Δ, 10–24 ч	7 5	71–90 70–90	49 49
16	$R^1, R^2 = \text{H, Alk}; R^3, R^4 = \text{CO}_2\text{Me, C(O)OC(O), C(O)NHC(O), C(O)CH=CHC(O)}$.	a) ДМСО, МВО, 2 ч b) ДМСО, Δ, 5 ч c) Бензол, Δ, 5 ч	9 6 9	30–78 0–75 0–89	50 50 50
<i>Реакции Посона–Кхана</i>					
17	$R^1-R^4 = \text{H, Alk, Ph}$.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, МВО, 2–20 мин	9	11–90	51
18	$R^1 = \text{Alk, Ph, CO}_2\text{Me}; R^2 = \text{H, CO}_2\text{Me}$.	cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, МВО, 5 мин	4	48–81	52
<i>Каскадная реакция циклизации</i>					
19		PhMe, DBO, ^d МВО, 60 мин	7	60–98	53

Таблица 2 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Реакции замещения</i>					
20	$\text{Ar}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^2)\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{N-Hal-2-naphthylmaleimide}} \text{Ar}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{C}(\text{R}^2)\text{Hal}$	LiOAc, MeCN – H ₂ O, MBO, 1 – 2 мин	15	33 – 96	54
R ¹ = H, Me, Ph; R ² = H, Me.					

^a bmim — 1-бутил-3-метилимидазол; ^b приведен суммарный выход изомеров; ^c нанесенные на кремний металлы; ^d DBO — 1,4-диаза-бицикло[2.2.2]октан.

функционально замещенных циклогексенов с двумя (соединение **A**) или одной (соединение **B**) метоксикарбонильной группой, причем их соотношение зависит от условий проведения МВО и количества взятого пиперидина. Так, применение эквимольных количеств пиперидина и нитрометана приводит к преимущественному образованию монометоксикарбонильного соединения (**B**) и, наоборот, максимальный выход (80%) диметоксикарбонилциклогексена (**A**) достигается при использовании каталитических количеств пиперидина.

Реакции циклоприсоединения Дильса – Альдера, идущие при МВО как в растворителе (пример № 16, табл. 2), так и без него (пример № 15) и приводящие к полициклическим системам с изолированными двойными связями, значительно ускоряются по сравнению с аналогичными реакциями, протекающими в условиях термической активации. Хотя выходы продуктов при различных условиях и сопоставимы,

следует особо подчеркнуть, что некоторые реакции (см., например, работу⁵⁰) осуществимы только в условиях МВО.

В табл. 3 представлены некоторые примеры каталитических реакций с участием производных ацетилена — аминометилирование по Манниху (примеры №№ 1, 2), кросс-сочетание по Соногашире (№№ 3–6), десилилирование (№ 7), получение сопряженных диацетиленовых производных по Глэйзеру (№ 8), метатезис (№ 9), С-ацилирование (№ 10).

Из приведенных данных видно, что время проведения реакций в условиях МВО существенно ниже, чем в условиях термической активации. Так, при аминометилировании оно сокращается в 360 раз (пример № 2, табл. 3). Однако преимуществ в химических выходах продуктов реакций при МВО практически нет, а в некоторых случаях выходы даже становятся меньше (пример № 6).

Таблица 3. Реакции с участием связи C≡C, протекающие в условиях МВО.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH} + (\text{CH}_2\text{O})_n + \text{R}^2\text{R}^3\text{NH} \longrightarrow \text{R}^1\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NR}^2\text{R}^3$ R ¹ = Alk, Ar; R ² = Alk, Ph; R ³ = Alk.	CuI/Al ₂ O ₃ , MBO, 4 мин	8	40 – 90	55
2	$\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH} + \text{HCHO} + \text{R}^2\text{R}^3\text{NH} \longrightarrow \text{R}^1\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{NR}^2\text{R}^3$ R ¹ , R ² = Alk, Ph; R ³ = Alk.	a) CuCl/Al ₂ O ₃ , MBO, 1 мин b) Δ, 6 ч	13 13	70 – 94 73 – 95	55 55
3	$\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CH} + \text{R}^2\text{I} \longrightarrow \text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ R ¹ = CH ₂ OH, Ph, C ₆ H ₄ NO ₂ -p; R ² = Alk, Ar.	CuI – PPh ₃ , K ₂ CO ₃ , ДМФА, аргон a) MBO, 10 мин b) Δ, 10 – 24 ч	7 7	80 – 92 75 – 95	56
4	$\text{PEGO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I} + \text{RC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{PEGO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CR}$ R = Alk, Ph.	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , CuI, K ₂ CO ₃ , MBO, 1.5 мин	6	68 – 91	57
5	$\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CX} + \text{R}^2\text{I} \longrightarrow \text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$ R ¹ , R ² = Alk, Ar, Het; X = H, SiMe ₃ .	Pd – CuI – PPh ₃ , KF/Al ₂ O ₃ , MBO, 2.5 мин	26	31 – 98	58
6	$\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3 + \text{ArX} \longrightarrow \text{ArC}\equiv\text{CSiMe}_3$ X = Hal, OTf.	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , CuI, Et ₂ NH, ДМФА a) MBO, 5 – 25 мин b) Δ, 5 – 300 мин	26 6	80 – 99 95 – 99	59
7	$\text{RC}\equiv\text{CSiMe}_3 \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{CH}$	KF/Al ₂ O ₃ , MBO, 1 – 3.5 мин	17	0 – 98	60

Таблица 3 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
8	$RC\equiv CH \longrightarrow RC\equiv C-C\equiv CR$ R = Alk, Ar.	KF/Al ₂ O ₃ , CuCl ₂ , МВО, 8 мин	7	53–75	61
9	$RC\equiv CR + PhC\equiv CPh \longrightarrow RC\equiv CPh$ R = Alk, SiMe ₃ .	Mo(CO) ₆ , n-C ₈ H ₁₈ , МВО, 10–15 мин	7	~ 50	62
10	$PhC\equiv CH + RCOC\equiv C \longrightarrow PhC\equiv C-C(=O)R$ R = Alk, Ar.	CuI, Et ₃ N			63
		a) МВО, 10 мин	9	76–93	
		b) Δ, 30 ч	9	52–81	
		Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI, Et ₃ N, KF/Al ₂ O ₃			64
		a) МВО, 4 мин	7	81–94	
		b) Δ, 8 ч	7	72–90	

IV. Синтез ароматических соединений и реакции с их участием

В табл. 4 представлены примеры использования МВО в синтезе ароматических соединений (примеры №№ 1–4), а также некоторые примеры реакций с участием аромати-

ческих соединений: кросс-сочетание по Сузуки (примеры №№ 5–7), реакции нуклеофильного (примеры №№ 8–21) и электрофильного (пример № 22) замещения в ароматическом ядре.

Реакции Дильса–Альдера, приводящие к ароматическим соединениям (примеры №№ 1–4), демонстрируют

Таблица 4. Синтез ароматических соединений и реакции с их участием.

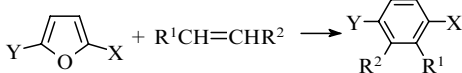
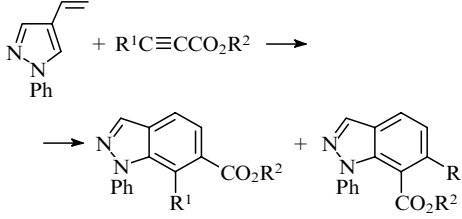
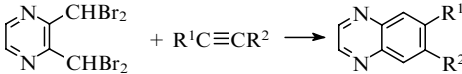
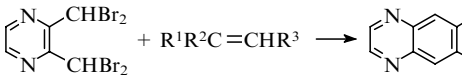
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Синтез ароматических соединений</i>					
1		a) Si(M) (M = Ti, Zn, Al), МВО, 25–45 мин b) Δ, 25–45 мин	25 8	0–100 3–31	65 65
	X = Me, Et, OMe; Y = H, Me; R ¹ = CN, CO ₂ Me; R ² = H, CN.				
2		a) МВО, 6–30 мин b) CH ₂ Cl ₂ , Δ, 3–7 сут	4 4	22–72 ^a 7–53 ^a	66 66
	R ¹ = H, CO ₂ R ² , Ph; R ² = Me, Et.				
3		NaI, ДМФА, МВО, 13–15 мин	3	38–43	67
	R ¹ = H; R ² = Ph, 1-Naph; R ¹ = Me, R ² = Ph.				
4		NaI, ДМФА, МВО, 10–15 мин	3	33–69	67
	R ¹ = NO ₂ , R ² = H, R ³ = Ph; R ¹ =  , R ² –R ³ = (CH ₂) _n (n = 3, 4).				
<i>Реакции кросс-сочетания ароматических соединений</i>					
5	HetHal + Ph ₂ BNa → HetPh	Pd(OAc) ₂ , Na ₂ CO ₃ , H ₂ O или MeNHCHO, МВО, 8–12 мин	7	60–85	68

Таблица 4 (продолжение).

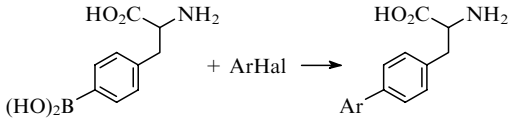
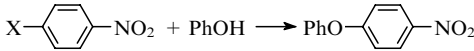
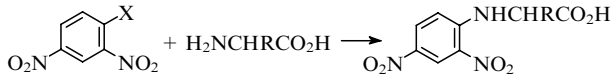
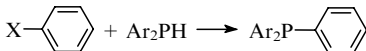
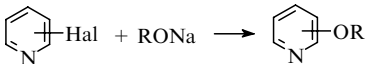
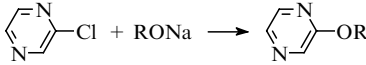
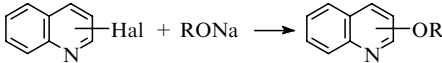
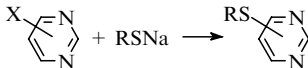
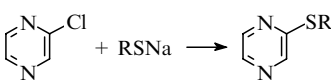
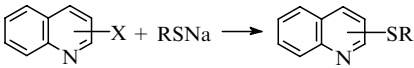
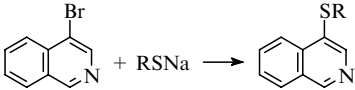
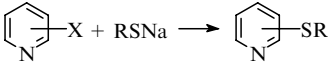
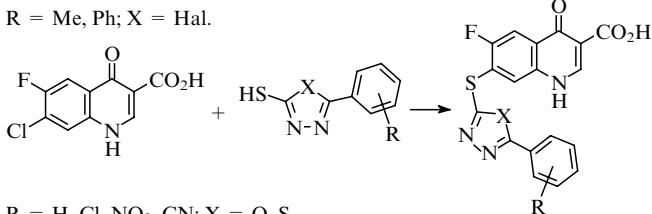
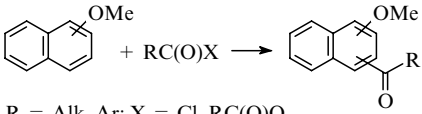
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Реакции кросс-сочетания ароматических соединений</i>					
6	$\text{Ar}^1\text{B}(\text{OH})_2 + \text{Ar}^2\text{Hal} \longrightarrow \text{Ar}^1-\text{Ar}^2$	a) PdCl_2 , KF, PEG-400, MBO, 50 с b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, KF/ Al_2O_3 , MBO 2–15 мин c) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Na_2CO_3 , Bu_4^iNBr , H_2O , MBO, 5 мин	16 6 25	66–92 40–98 45–96	69 31 70
7	 $+$ $\text{ArHal} \longrightarrow$	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, Na_2CO_3 , $\text{MeCN}-\text{H}_2\text{O}$, MBO, 5–10 мин	9	68–86	71
<i>Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре</i>					
8	 X = Cl, F.	a) KOH, $\text{R}_4\text{N}^+\text{Y}^-$ или 18-краун-6, MBO, 0.5–10 мин b) Δ , 0.5–10 мин	15 14	38–98 24–86	72 72
9	 R = H, Alk, Ph; X = F, Cl, Br.	NaHCO_3 , H_2O , MBO, 0.6–15 мин (N-ариллирование)	18	48–93	73
10	$\text{ArX} + \text{MeOK} \longrightarrow \text{ArOMe}$ X = F, Cl.	a) $\text{R}_4\text{N}^+\text{Y}^-$ или 18-краун-6, MBO, 3.5–90 мин b) Δ , 3.5–1440 мин	15 9	38–100 24–93	72 72
11	 X = I, Br, OTf.	Al_2O_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ или Pd/C или $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, AcOK, ДМФА, MBO, 2–20 мин	18	26–98	74
12	 R = Ph, Bn.	NMP ^b или НМРА, ^c или ДМСО, MBO, 45–900 с	28	0–95	75
13	 R = Ph, Et.	NMP или НМРА, или ДМСО, MBO, 35–600 с	11	20–88	76
14	 R = Ph, Et.	NMP или НМРА, или ДМСО, MBO, 40–50 с	4	54–69	76
15	 R = Me, Et; Hal = Cl, Br.	NMP или НМРА, MBO 30–360 с	12	30–99	77
16	 R = Me, Ph; X = Cl, Br.	NMP или НМРА, или ДМСО, MBO, 30–60 с	15	7–97	76
17	 R = Me, Ph.	NMP, MBO, 35–50 с	2	88–96	76

Таблица 4 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре</i>					
18	 $\text{Quinoline-2-X} + \text{RSNa} \rightarrow \text{Quinoline-2-SR}$ R = Me, Ph; X = Cl, Br.	NMP или HMPA, MBO, 30–240 с	17	0–99	77
19	 $\text{2-Br-Quinoline} + \text{RSNa} \rightarrow \text{2-SR-Quinoline}$ R = Me, Ph.	NMP или HMPA, MBO, 1–10 мин	5	0–98	77
20	 $\text{Pyridine-2-X} + \text{RSNa} \rightarrow \text{Pyridine-2-SR}$ R = Me, Ph; X = Hal.	NMP или HMPA, MBO, 0.5–10 мин	28	0–99	78
21	 $\text{6-Cl-2-F-4-O-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1-CO}_2\text{H} + \text{HS-Ar-X-Ar} \rightarrow \text{Product}$ R = H, Cl, NO₂, CN; X = O, S.	a) Al ₂ O ₃ , MBO, 60–90 с b) CH ₂ Cl ₂ , MBO, 4–5 мин c) Δ, 10–12 ч	10 10 10	90–96 70–78 59–65	79 79 79
<i>Реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре</i>					
22	 $\text{1-MeO-2-Naphthol} + \text{RC(O)X} \rightarrow \text{1-MeO-2-RC(O)-Naphthalene}$ R = Alk, Ar; X = Cl, RC(O)O.	EPZG [®] , ^d MBO, 2–5 мин (X = Cl), 4–8 мин (X = RC(O)O)	12	38–100 ^a	80

^a Приведен суммарный выход изомеров. Здесь и далее: ^b NMP — N-метилпирролидон-2; ^c HMPA — гексаметилфосфортриамид, ^d EPZG — материал подложки.

проявление МВЭ. Так, в первом примере при одинаковом времени протекания реакций в условиях термической и микроволновой активации выходы продуктов при МВО существенно выше, а во втором — имеет место значительное ускорение реакций и 20%-ное увеличение выходов. Реакции образования хиноксалинов (примеры №№ 3, 4) с использованием неактивированных диенофилов вообще идут только в условиях МВО без растворителя (в обычных условиях для их осуществления требуется нагревание до 200°C, а при этой температуре промежуточный продукт — хинодиметан — быстро разрушается и хиноксалины образуются лишь в следовых количествах (< 3%)).

Реакции кросс-сочетания по Сузуки проходят в условиях МВО за 1–15 мин с выходами, достигающими 40–98%. К сожалению, ни в одной из рассмотренных работ не проводились эксперименты с использованием других методов активации, поэтому никаких выводов о наличии МВЭ сделать нельзя.

Использование МВО для активации реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ядре не столь эффективно; лишь в некоторых случаях наблюдалось незначительное ускорение реакций (примеры №№ 8, 10) и 10–20%-ное увеличение выходов конечных продуктов. Исключением являются реакция замещения атома хлора в ароматическом ядре на гетарилтиогруппу (пример № 21). В этом

случае при использовании микроволнового облучения скорость реакции увеличивается в ~140 раз (в присутствии растворителя) или в 480 раз (при проведении той же реакции на твердом носителе в отсутствие растворителя), что свидетельствует о наличии МВЭ.

V. Дейтерированные соединения

Примеры использования МВО для введения дейтериевой метки посредством замещения атомов водорода (примеры №№ 1, 2) или галогена (пример № 3) на дейтерий, а также путем присоединения дейтерия по кратной связи представлены в табл. 5. Из приведенных данных видно, что хотя дейтеробмен в условиях МВО и ускоряется, но до конца не проходит ни при микроволновой, ни при термической активации.

VI. Синтез спиртов и фенолов. Снятие защиты с ОН-группы

Работ по использованию МВО в синтезе спиртов и фенолов опубликовано достаточно много. Наиболее часто спирты получают восстановлением альдегидов, кетонов и сложных эфиров (примеры №№ 1–3, табл. 6) под действием PrOH или NaBH₄. Кроме восстановления применяют также гидролиз сложных эфиров (пример № 4) и раскрытие оксиранового

Таблица 5. Введение дейтериевой метки в условиях МВО.

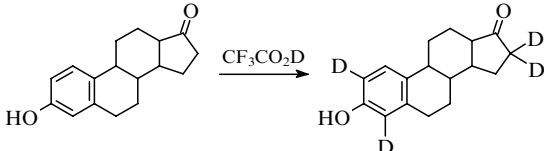
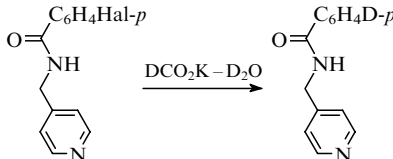
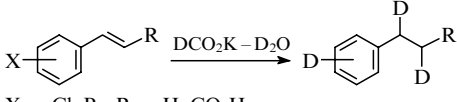
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{R}^2 \xrightarrow{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}, \text{D}_2\text{O}} \text{R}^1-\text{C}(=\text{O})\text{CD}_2\text{R}^2$ $\text{R}^1 = \text{Me, biphenyl}; \text{R}^2 = \text{Alk.}$	a) МВО, 15–20 мин b) Δ, 8–24 ч	5	75–96	81
2		a) EtOH, МВО, 10–600 с b) Δ, 1–1200 мин	9	0–95	82
3		EtOH или ДМСО, Pd/C или Pd(OAc)2, МВО, 20 с	3	> 50	83
4	 $\text{X} = \text{Cl, Br}; \text{R} = \text{H, CO}_2\text{H.}$	RhCl3, Pd(OAc)2, ДМСО, МВО, 40 с	3	> 95	84

Таблица 6. Синтез спиртов и фенолов. Удаление защиты с OH-группы.

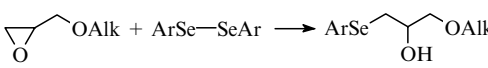
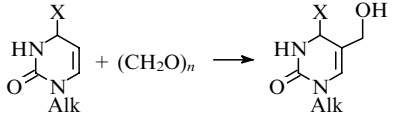
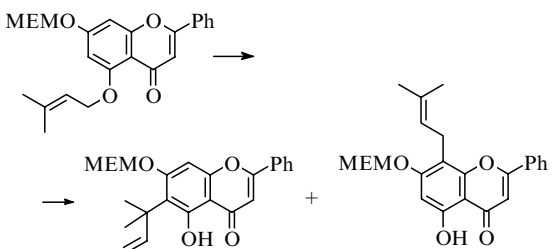
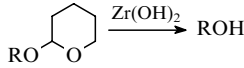
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Синтез спиртов</i>					
1	$\text{PhCHO} + (\text{CH}_2\text{O})_n \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{OH}$	a) KF/Al2O3, МВО, 5 мин b) Δ, 7 ч	1	92	85
2	$\text{R}^1\text{COR}^2 \xrightarrow{\text{Pr}^t\text{OH}} \text{R}^1\text{CH}(\text{OH})\text{R}^2$ $\text{R}^1 = \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me, Bu}^t$ (условия a); $\text{R}^1 = \text{Alk, Ar}; \text{R}^2 = \text{H, Alk, Ar}$ (условия b).	a) Ru-Катализатор, МВО, 1.5–14 мин b) Al2O3, КОН, МВО, 9–16 мин	19	24–99	86
3	$\text{R}^1\text{CO}_2\text{R}^2 \longrightarrow \text{R}^1\text{CH}_2\text{OH} + \text{R}^2\text{OH}$ $\text{R}^1 = \text{Ar, Bn}; \text{R}^2 = \text{Me, Et.}$	NaBH4/LiCl, МВО, 2–8 мин	12	55–97	88
4	$\text{R}^1\text{CO}_2\text{R}^2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}^1\text{CO}_2\text{H} + \text{R}^2\text{OH}$ $\text{R}^1 = \text{Ph, Me}; \text{R}^2 = \text{Alk, Ph, Bn.}$	KF/Al2O3, МВО, 2 мин	7	92–97	89
5		NaBH4, NaOH–EtOH, МВО, 13 мин	11	84–92	90
6	 $\text{X} = \text{O, NH}_2.$	КОН, МВО, 3 мин	6	93–99	91
7	 MEM = MeOCH2CH2OCH2.	a) PhEt2N, МВО, 30–150 мин b) Et2BuⁿN, Δ, 72 ч	4	83–90 ^a	92
			1	86 ^a	92

Таблица 6 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
Снятие защитной группы					
8	$\text{ROSiMe}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ROH}$ R = Alk, Ar.	Каолин, МВО, 1–2.5 мин	17	58–87	93
9	 R = Alk, Ar.	a) МВО, MeCN, 7–10 мин	16	80–97	94
		b) Δ, 65–95 мин	16	70–90	94

^a Приведен суммарный выход продуктов.

цикла (пример № 5). Описаны также гидроксиметилирование урацилов в щелочной среде (пример № 6) и контролируемая перегруппировка Кляйзена (пример № 7).

Все указанные реакции при МВО протекают в течение нескольких минут и приводят к образованию гидроксилсодержащих продуктов с выходами, достигающими 90–99%. Так, время проведения перегруппировки Кляйзена в микроволновых условиях сокращается в 28 раз (пример № 7), а время восстановления бензальдегида — в 84 раза (пример № 1) по сравнению со временем протекания этих реакций в условиях термической активации (химические выходы различаются мало).

Известны примеры снятия защитных групп с ОН-функций в условиях МВО (примеры №№ 8, 9 в табл. 6).

VII. Реакции с участием спиртов и фенолов

Из реакций спиртов, проводимых в условиях МВО, в табл. 7 представлены реакции замещения (пример № 1), О-сульфонилирования (пример № 2), О-алкилирования (примеры №№ 3–11) и О-гликозилирования (№№ 12, 13), а также вве-

дение защиты для ОН-групп (примеры №№ 14–17). Из приведенных данных видно, что в некоторых случаях МВО приводит к сокращению времени реакции и увеличению выхода продуктов по сравнению с теми же параметрами, полученными при обычном нагревании. Так, выходы 3,4-диалкоксибензальдегидов (пример № 9) при их синтезе в классических условиях (K_2CO_3 , кипячение в ацетоне) составляли ~60% при времени реакции 1440 мин, а при микроволновом синтезе в отсутствие растворителя в условиях межфазного катализа ($\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$, Bu_4NBr) — 86%, при этом время реакции сокращалось до 10 мин. Перспективным оказалось также использование МВО для раскрытия азиридинового кольца под действием спиртов (пример № 11). В этом случае время реакций уменьшалось в 480 раз по сравнению с термической активацией. Более того, фенолы раскрывали азиридиновый цикл только в условиях МВО. Все это свидетельствует о наличии МВЭ.

Однако использование МВО не всегда приводит к положительному результату. Так, время О-алкилирования (пример № 3) в условиях микроволновой активации в 2 раза больше, чем в условиях термической активации. В ряде

Таблица 7. Реакции с участием спиртов и фенолов.

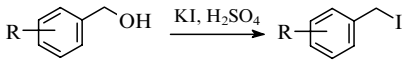
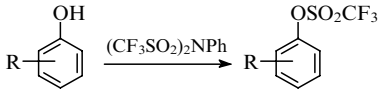
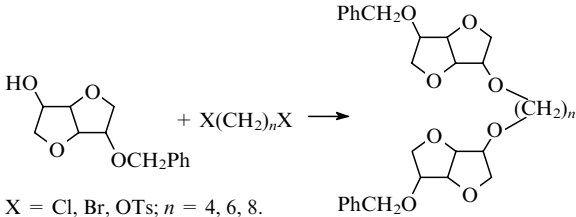
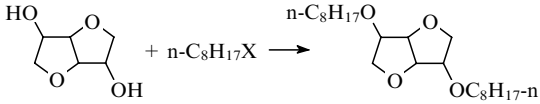
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Реакция замещения</i>					
1	 $\text{R} = \text{H, Hal, NO}_2$	Глина, МВО, 2–8 мин	15	74–93 ^a	95
<i>О-Сульфонилирование</i>					
2		K_2CO_3 , ТГФ, МВО, 6 мин	10	69–91	96
<i>О-Алкилирование</i>					
3	 $\text{X} = \text{Cl, Br, OTs}; n = 4, 6, 8$	KOH , Bu_4NBr , PhMe или ксилол, или циклогексан a) МВО, 5–30 мин b) Δ, 15 мин (для $\text{X} = \text{OTs}$)	31 10	27–96 36–92	97
4	 $\text{X} = \text{Cl, Br, OTs, OMs, OSO}_2\text{R}$	a) МОН ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Cs}$), Bu_4NI , ксилол, МВО, 10 мин b) Δ, 10 мин	40 39	0–96 0–76	98

Таблица 7 (продолжение).

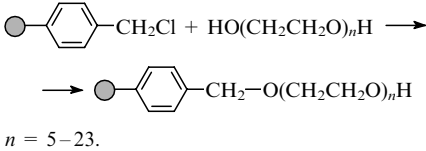
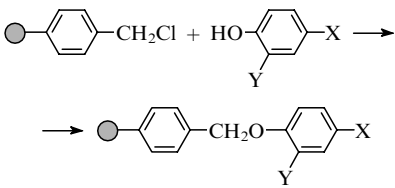
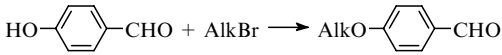
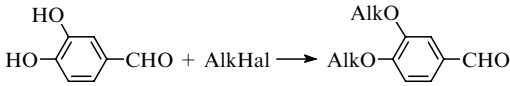
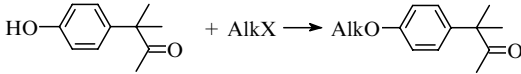
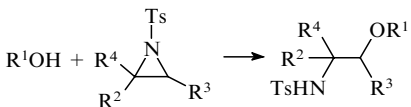
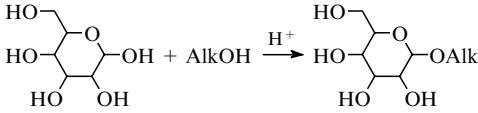
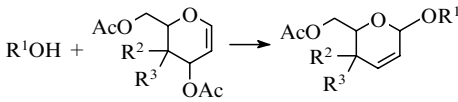
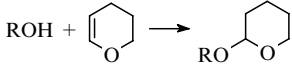
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>O-Алкилирование</i>					
5	$\text{ArOH} + \text{RCl} \longrightarrow \text{ArOR}$ $\text{R} = \text{Bn, Ar.}$	$\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, МВО, 1–2.5 мин	9	52–88	99
6	 $n = 5-23.$	a) NaOH , МВО, 2 мин b) Δ , 30 мин	9 5	34–39 40–60	100 100
7	 $\text{X} = \text{CHO, CO}_2\text{Et}; \text{Y} = \text{H, OMe.}$	MeONa , ДМФА–EtOH, МВО, 7 мин	3	82–95	101
8		KOH , ДМФА–бензол a) МВО, 45–60 мин b) Δ , 6 ч	2 2	85–96 58–62	102
9	 $\text{Alk} = \text{C}_n\text{H}_{n+1} \ (n = 12, 14, 16, 18).$	a) $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$, Bu_4NBr , МВО, 10 мин b) K_2CO_3 , Me_2CO , Δ , 1440 мин	4 4	80–86 49–66	103 103
10	 $\text{X} = \text{Hal, SAlk.}$	Анионообменная смола, МВО, 3–5 мин	10	62–90	104
11	 $\text{R}^1, \text{R}^4 = \text{Alk, Ar}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, Alk}; \text{R}^2 - \text{R}^3 = (\text{CH}_2)_n \ (n = 3, 4).$	$\text{Sn}(\text{OTf})_2$ или $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a) МВО, 15 мин b) Δ , 5–7200 мин	39 39	40–98 0–99	105
<i>O-Гликозилирование</i>					
12		МВО, 4–60 мин	20	10–100	106
13	 $\text{R}^1 = \text{Alk, Ar}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, OAc.}$	a) K-10, ^b МВО, 10–20 мин b) K-10, ^b PhCl , МВО, 2–15 мин	6 20	71–87 52–93	107 108
<i>Защита OH-группы</i>					
14	 $\text{R} = \text{Alk, Ar.}$	a) $\text{Zr}(\text{OH})_2$, МВО, 7–15 мин b) Δ , 50–110 мин c) $\text{Me}-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5-\text{Bu}^n \ \text{AlCl}_4^-$, МВО, 15–30 мин d) FeSO_4 , МВО, 0.5–4 мин	20 21 9 13	81–97 70–91 74–98 78–97	94 94 109 110

Таблица 7 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
15	$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \longrightarrow \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ $n = 2-6.$	I_2 , ТГФ, МВО, 150–170 с	5	75–78 ^c	78
16	$\text{ROH} + \text{Pr}_3^i\text{SiCl} \longrightarrow \text{ROSiPr}_3^i$ $\text{R} = \text{Alk, Ar.}$	Имидазол, МВО, 30–120 с	14	70–96	111
17	$\text{ROH} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \longrightarrow \text{ROSiMe}_3$ $\text{R} = \text{Alk, Ar.}$	LiClO_4 , МВО, 1–4 мин	17	58–83	93

^a С алифатическими спиртами и фенолами реакция не идет; ^b здесь и далее К-10 — тип монтмориллонита; ^c с выходом 15–17% образуется дизамещенный продукт.

случаев, несмотря на ускорение микроволновых реакций (пример № 6), выходы продуктов уступают выходам при термической активации.

VIII. Синтез альдегидов и кетонов.

Защита карбонильной группы и снятие защиты

Для синтеза карбонильных соединений в условиях МВО применяется окисление активированной метиленовой группы (табл. 8, пример № 1); селективное окисление спиртов (в частности, окисление бензиловых спиртов гипохлоритом кальция (пример № 2), мягкое окисление бензоина на оксиде алюминия или на цеолите без использования какого-либо окислителя (пример № 3), окисление 1-гидроксифосфо-

натов на твердом носителе (пример № 4)); селективное дезалкилирование (пример № 5); окислительное депротонирование тетрагидропиранильных эфиров (пример № 6) и триметилсилиловых эфиров (пример № 7). Можно использовать также реакцию Хека (пример № 8), внутримолекулярную конденсацию дикарбоновых кислот на графите (пример № 9), конденсацию хлорангидридов карбоновых кислот с 2-метилхинолинами (пример № 10), кросс-сочетание органо-боратов натрия с ацил- и ароилхлоридами (пример № 11), каталитическое [2+2+1]-циклоприсоединение (реакция Посона – Кхана, см. примеры №№ 17, 18 в табл. 2).

Сравнение микроволнового и термического способов активации этих реакций показывает, что химические выходы целевых продуктов в обоих случаях практически одинаковы,

Таблица 8. Синтез альдегидов и кетонов.

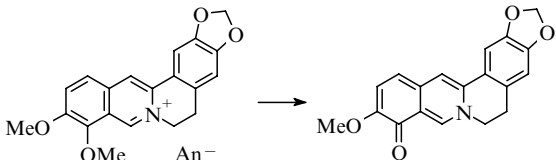
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$\text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{R}^2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{O}^- \longrightarrow \text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2$ $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk, Ar.}$	HNIB, ^a МВО, 90–150 с	10	45–90	112
2	$\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R} \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OCl})_2} \text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ $\text{R} = \text{H, Alk.}$	H_2O , Al_2O_3 , МВО, 6–120 с	8	57–98	113
3	$\text{Ar}^1-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}^2 \longrightarrow \text{Ar}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Ar}^2$	$a)$ AlO_3 , МВО, 1 мин $b)$ Цеолит А, МВО, 6 мин	1 ^b 6	65 69–91	113 114
4	$\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{P}(\text{OEt})_2 \longrightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{P}(\text{OEt})_2$ $\text{R} = \text{Alk, Ar.}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, МВО, 0.5–3 мин	17	68–89	115
5		Al_2O_3 , МВО, 5 мин	1	98	116

Таблица 8 (продолжение).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
6	 $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}.$	K-10, MBO, 20–120 с	10	78–94	117
7	 $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk};$ $[\text{O}]$ — цеофен ^c (a), $[\text{PhCH}_2\text{PPh}_3][\text{HSO}_3]$ (b).	a) MBO, 20–120 с b) BiCl_3 , CH_2Cl_2 , MBO, 3–5 мин	9 10	78–98 80–99	118 119
8		a) 1) ДМФА– H_2O , MBO, 1 ч; 2) H^+ b) $[\text{Pd}]$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (dppp), K_2CO_3 , ДМФА– H_2O (12.5:1), 80°C , 16 ч	1 1	62 82	120 120
9	 $\text{R} = \text{H}, \text{Me}; n = 2-4.$	a) Графит, оксиды Fe, Al, Bi, MBO, 4 мин b) Δ , 30 мин	11 6	10–90 7–90	121 121
10	 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Het}.$	a) SiO_2 , MBO, 4 мин b) 200°C , 60 мин	13 13	53–91 ^d 0	122 122
11	 $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}.$	a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, KF, Me_2CO , MBO, 9 мин b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, KF/ Al_2O_3 , Me_2CO MBO, 5 мин c) Δ , 20 ч	10 10 10	87–98 90–97 68–90	123 124 123

^a HNIB — гидрокси(*n*-нитробензилсульфонил)иодбензол; ^b для $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ph}$; ^c цеофен (zeofen) — окислитель $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{HZSM-5}$; ^d с хлорангидридами карбоновых кислот ($\text{R}^2 = \text{Bu}^t, \text{Pr}^t$) реакция не идет.

но использование МВО ускоряет реакции, а реакция конденсации хлорангидридов карбоновых кислот с 2-метилхинолинами (пример № 10) в отсутствие МВО вообще не идет.

Для защиты карбонильных групп в ходе различных химических превращений используют ангидриды кислот (табл. 9, пример № 1), многоатомные спирты (примеры №№ 2, 3) или гидроксилмин (пример № 4).

Для снятия защитных групп применяют окислительное депротонирование ацеталей и кеталей (примеры №№ 5, 6), мягкую окислительную конверсию оксимов (примеры №№ 7, 8), гидразонов (примеры №№ 8, 9) и семикарбазонов (пример № 10) на различных носителях (K-10, SiO_2 , Al_2O_3 и др.).

Таблица 9. Защита карбонильной группы в условиях МВО и снятие защиты.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
Защита карбонильной группы					
1	$\text{RCHO} + \text{Ac}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCH}(\text{OAc})_2$	a) Envirocac EPZ10, ^a MBO, 10–55 с b) $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$, MBO, 3–5 мин	13 12	83–92 78–95	125 126
2	 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{Alk}.$	a) H^+ , бензол, MBO, 50–120 мин b) Δ , 4–5 ч	4 4	75–90 58–72	102 102
3	 $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}.$	$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, MeCN, MBO, 2–12 мин	10	0–93	127

Таблица 9 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Защита карбонильной группы</i>					
4	$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}^1 \end{array} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagup \\ \text{HO}-\text{N}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}^1 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}.$	a) Al_2O_3, МВО, 1–7 мин b) Молекулярные сита, 20°C, 30–95 мин	18	47–99	128
<i>Снятие защиты с карбонильной группы</i>					
5	$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \xrightarrow{[\text{BnPPH}_3]^+ [\text{HSO}_3]^-} \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R} = \text{H}, \text{Alk}.$	BiCl_3 , CH_2Cl_2 , МВО, 4–6 мин	6	80–95	119
6	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \xrightarrow{[\text{BnPPH}_3]^+ [\text{HSO}_3]^-} \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}.$	BiCl_3 , CH_2Cl_2 , МВО, 3–5 мин	10	80–96	119
7	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}.$	a) K-10, МВО, 1–6 мин b) BTSC^b/K-10, МВО, 60 мин c) BTSC^b/K-10, CH_2Cl_2, МВО, 40 мин d) $\text{HCO}_2\text{H}/\text{SiO}_2$, МВО, 2–4 мин	7	80–94	129
8	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{X} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}; \text{X} = \text{OH}, \text{NHTs}.$	Цеолит-41/ SiO_2 , Cг-MSM-4/ SiO_2 (см. ^c), МВО, 5–10 мин	30	72–98	132
9	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{NMe}_2 \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}.$	a) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, SiO_2, МВО, 5–10 мин b) $\text{PdCl}_2 \cdot \text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, МВО, 90 с	19	83–91	133
10	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{NHCN} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array}$ $\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ph}.$	a) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{K-10}$ (clayfen), МВО, 20–240 с b) $\text{CAN}^{\text{d}}/\text{Al}_2\text{O}_3$, МВО, 10–300 с	11	82–95	135
			11	68–90	136

^a Envirocet EPZ10 — тип подложки; ^b BTSC — бис(триметилсилил)хромат; ^c Cг-МММ-4 — ионообменный алюмосиликат; ^d CAN — церий-аммонийнитрат.

IX. Синтез карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов

Примеры применения МВО для синтеза карбоновых кислот приведены в табл. 10. Для этих целей можно использовать гидролиз сложных эфиров на твердом носителе (пример № 1) и амидов в присутствии серной кислоты разной концентрации (пример № 2), а также так называемый «сухой гидролиз» по Матье амидов и нитрилов в присутствии фталевой кислоты без использования растворителя (примеры №№ 3, 4). β, γ -Непредельные карбоновые кислоты получали конденсацией Кневенегеля альдегидов с малоновой кислотой с последующей изомеризацией двойной связи (пример № 5). Проведение последней реакции в отсутствие растворителя в условиях МВО позволило не только сократить время реак-

ции, но и значительно увеличить выход продукта (на 43%), что свидетельствует о наличии МВЭ.

Эфиры карбоновых кислот в микроволновых условиях получают взаимодействием кислот со спиртами (табл. 11, примеры №№ 1–3). Полиэфиры образуются при межмолекулярной поликонденсации L-2-гидрокси-3-фенилпропионовой кислоты (пример № 4), а также в результате каталитической полимеризации лактонов (пример № 5).

Имеются примеры твердофазного синтеза сложных эфиров в условиях МВО (примеры №№ 6, 7): действием алифатических и ароматических кислот на привитый на подложку пара-замещенный бензилхлорид или действием ангидрида бензойной кислоты на привитые на подложку спирты.

Осуществлены селективное бензоилирование первичной спиртовой группы в 1,2-дигидроксиспиртах (пример № 8) и

Таблица 10. Синтез карбоновых кислот.

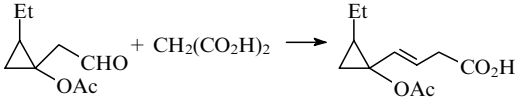
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссылки
1	$\text{RCO}_2\text{Alk} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCO}_2\text{H}$ $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}.$	KF/Al ₂ O ₃ , МВО, 2 мин	14	90–98	89
2	$\text{PhCONH}_2 \longrightarrow \text{PhCO}_2\text{H}$	a) 20%-ная H ₂ SO ₄ , МВО, 1–7 мин b) 5%-ная H ₂ SO ₄ , МВО, 1–10 мин	9 13	25–99 9–99	137 137
3	$\text{RCONH}_2 \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_{2-o}} \text{RCO}_2\text{H}$ $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}.$	МВО, 10 атм, 15–30 мин	7	53–99	138
4	$\text{RC}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_{2-o}} \text{RCO}_2\text{H}$ $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}.$	МВО, 10 атм, 15–30 мин	3	98–99	138
5		a) SiO ₂ , МВО, 15 мин Δ, ксилол, 2 ч	1 1	83 40	139 139

Таблица 11. Синтез сложных эфиров и лактонов.

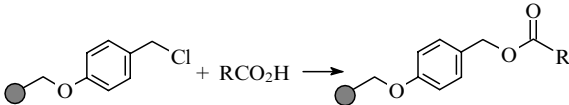
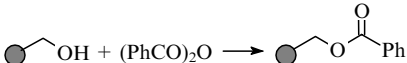
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
Синтез сложных эфиров					
1	$\text{AcOH} + \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{AcO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	PPh ₃ , Pr ⁱ O ₂ CN=NCO ₂ Pr ⁱ , МВО, 5–7 мин	5	72–99	140
2	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H} + \text{AlkOH} \longrightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Alk}$ $\text{R} = \text{H}, \text{OH}.$	МВО, 22–60 мин	8	76–90	141
3	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H} + \text{Bu}^n\text{OH} \longrightarrow \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Bu}^n$	a) ZnCl ₂ , МВО, 150 с b) TsOH, МВО, 150 с c) ZnCl ₂ , Δ, 45 мин d) TsOH, Δ, 45 мин	1 1 1 1	43 41 3.5 76	142 142 142 142
4	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$ $n = 25-55.$	a) МВО, 1.5–2.5 ч b) Δ, 30–96 ч	2 2	20–22 36–38	143 143
5	$\text{Me}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me} \longrightarrow \left(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Me} \right)_n$ $n = 540-930.$	(n-C ₈ H ₁₇) ₂ SnO, МВО, 10–60 мин	5 ^a	31–57	144
6	 $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}.$	CS ₂ CO ₃ , МВО, 3–15 мин	33	73–99	145
7		NMP, МВО, 5–20 мин	10	27–99	146

Таблица 11 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Синтез сложных эфиров</i>					
8	$\text{PhCOCl} + \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph} \end{array}$ R = Et, n-C ₈ H ₁₇ .	a) Bu ₂ SnO, Et ₃ N, PhMe, MBO, 9 мин b) Δ, 7–820 мин	9 5	29–99 61–95 ^b	147 147
9	$\text{ArCOCl} + \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Ph} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	MBO, 8 мин	8	37–87	148
10	$\text{R}_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{Ac}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OAc} \quad (\text{см.}^{\text{с}})$ R _n = 2-Ac; 2,6-Bu ₂ -4-X (X = OH, CO ₂ H); 2-C(O)CH ₂ OMe-3,5-(OH) ₂ .	a) I ₂ , MBO, 2–4 мин b) Δ, 3–5 ч	7 7	94–98 50–70	149 149
11	$\text{MeO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OMe} + \text{RCO}_2\text{H} \longrightarrow \text{RCO}_2\text{Me}$ R = Alk, Ar.	a) DBU, ^d MBO, 2–24 мин b) Δ, 4–24 ч	9 8	95–99 90–99	150 150
12	$\text{Pr}^i\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{OAlk} + \text{RCO}_2\text{H} \longrightarrow \text{RCO}_2\text{Alk}$ R = Alk, Bn.	ТГФ, MBO, 5 мин	11	75–94	151
13	$\text{ROH} + \text{Ac}_2\text{O} \longrightarrow \text{ROAc}$ R = Alk, Ar.	MBO, 2–10 мин	22	80–95	152
14	$\text{ArOH} + \text{Ac}_2\text{O} \longrightarrow \text{ArOAc}$	Al ₂ O ₃ , Py, MBO, 1–6 мин	13	54–100	153
<i>Синтез лактонов</i>					
15	$\text{Alk}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{NBr} \\ \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Alk}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	a) MBO, 15–60 мин b) Ультразвук, 12–15 мин c) Δ, 32–48 ч	5 5 5	62–76 56–62 36–42	154 154 154
16	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} + \text{Ac}_2\text{O} + \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}-p \longrightarrow$ $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OAc}-p \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	a) KF/AlPO ₄ , ^с MBO, 15 мин b) KF/Al ₂ O ₃ , ^с Δ, 4 ч	25 25	0–87 0–72	155 155

^a Использовали различные время и мощность излучения; ^b получены также продукты замещения второй OH-группы; ^c осуществлено также ацелирование замещенных 5-гидроксифлавонов; ^d DBU — 1,2-диазабисцикло[5.4.9]ундец-7-ен; ^e изучено 25 видов подложек (приведена подложка, с использованием которой был достигнут максимальный выход продукта).

кетогруппы в пиразолоне (пример № 9); каталитическое ацелирование стерически затрудненных фенолов и 5-гидроксифлавонов с помощью уксусного ангидрида (пример № 10), а также этерификация кислот диметилкарбонатом (пример № 11). Эти реакции проводили как в термических условиях, так и в условиях MBO. Показано, что применение MBO значительно сокращает время проведения реакции.

Для этерификации карбоновых кислот могут быть использованы также О-алкилированные изомочевины (пример № 12).

Ацелирование уксусным ангидридом спиртов и фенолов приводит к соответствующим алкиловым и ариловым эфирам уксусной кислоты (примеры №№ 13, 14).

Лактоны образуются при мягком окислении фурана N-бромсукцинимидом (табл. 11, пример № 15). Эта реакция была использована в синтезе природных биологически активных лимоненоидов. Авторы работы¹⁵⁴ получали лактоны в условиях термической, ультразвуковой и микроволновой активации. Наибольших выходов удалось достичь при микроволновой активации, однако время проведения реакции при ультразвуковой активации оказалось в 4 раза

меньше, чем при микроволновой и в 190 раз меньше, чем при термической.

Азлактоны (пример № 16) образуются при трехкомпонентной конденсации уксусного ангидрида, *n*-гидроксibenзальдегида и гипсуrowой кислоты.

Х. Синтез аминов, иминов, оксимов, замещенных гидросиламинов, гидразинов, гидразонов и реакции с их участием

В табл. 12 представлены примеры синтеза анилинов (пример № 1), иминов (примеры №№ 2, 3), гидросиламинов (пример № 4), гидразинов (№№ 5, 6) и гидразонов (примеры №№ 7, 8) в условиях МВО. Во всех этих реакциях выходы

продуктов достигали 81–99%; время реакций варьировало от 0.5 до 30 мин.

В тех случаях, когда приводятся сравнительные данные по микроволновому и термическому синтезам, можно видеть, что при МВ-активации скорости реакций существенно возрасали.

Из реакций аминов, протекающих в условиях МВО, следует отметить восстановительное аминирование стиролов (табл. 13, пример № 1) и алкинов (пример № 2), многочисленные реакции N-алкилирования (примеры №№ 3–11) и N-арилирования (примеры №№ 12–20), а также гидрогенолиз (пример № 21).

Из отдельных (к сожалению, немногочисленных, см. табл. 13) примеров можно видеть, что хотя МВО и приводит

Таблица 12. Синтез аминов, иминов, замещенных гидросиламинов, гидразинов и гидразонов.

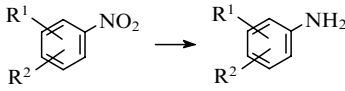
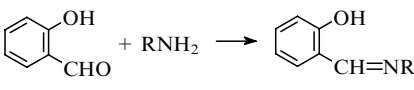
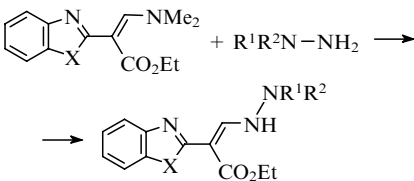
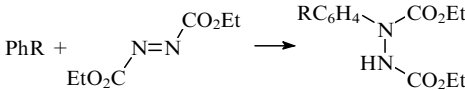
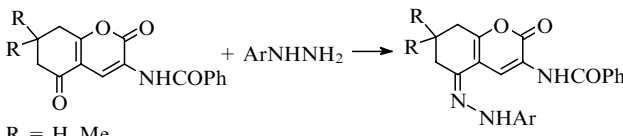
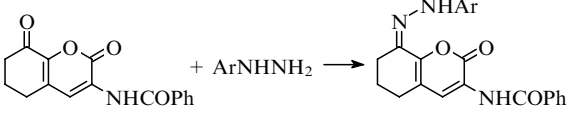
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	 a) R¹, R² = H, Me, Ph, OH, NH₂, CONH₂, CO₂H, CN; b) R¹ = H, Hal, Me, OMe, OH, NH₂; R² = H, Alk.	a) NaH₂PO₄, FeSO₄ · 7 H₂O, МВО, 50–100 с b) N₂H₄ · H₂O/Al₂O₃, FeCl₃ · 6 H₂O, МВО, 8–10 мин	15	68–88	156
2	 R = Ar, Het.	МВО, 0.5–4 мин	16	77–98	158
3	ArN=O + RCH₂CN → ArN=C(R)CN R = Ar', CN, CO₂H, CO₂Alk, CPh, CONH₂.	LiBr, МВО, 30–130 с	11	60–90	159
4	R¹R²NH $\xrightarrow{[O]}$ R¹R²NOH R¹ = Alk; R² = H, Alk.	OXONE, Al₂O₃ или SiO₂ a) МВО, 40–60 с b) Δ, 0.5–24 ч	5 10	89–97 50–100	160
5	 R¹ = H, Me; R² = Me, Ph, CO₂Me; X = O, S, NH.	a) МВО, 30 мин b) Δ, 6–216 ч	5 3	90–95 71–80	161 161
6	 R = Me, OMe.	a) InCl₃/SiO₂, МВО, 2–6 мин b) Δ, 8–22 ч	13 13	68–92 60–80	162 162
7	 R = H, Me.	МВО, 6–10 мин	6	61–85	163
8		МВО, 3–8 мин	5	65–98	164

Таблица 13. Реакции с участием аминов.

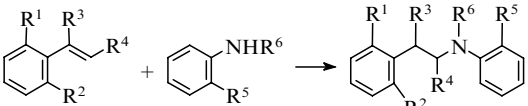
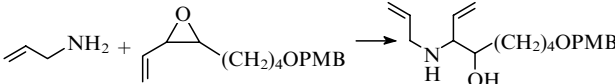
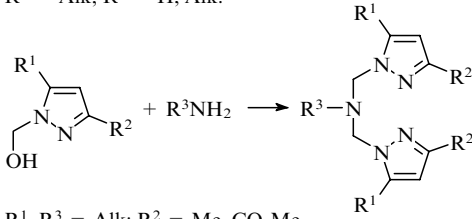
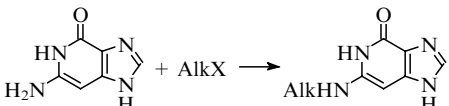
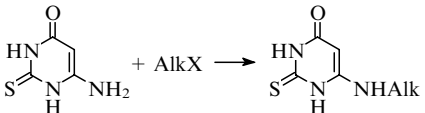
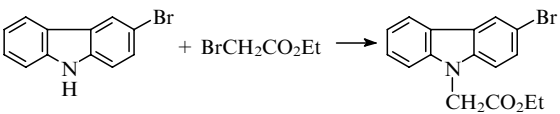
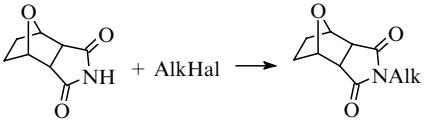
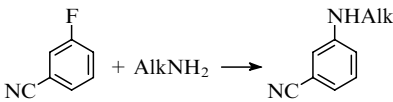
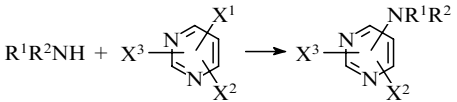
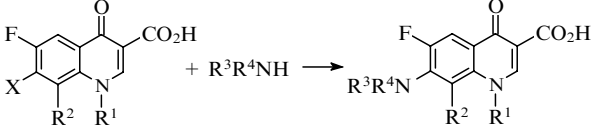
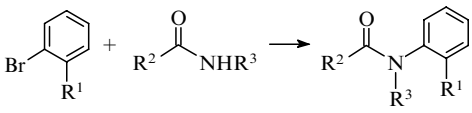
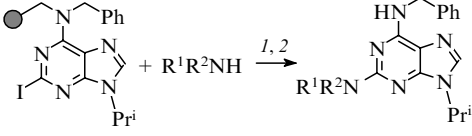
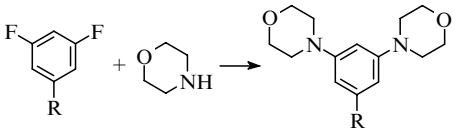
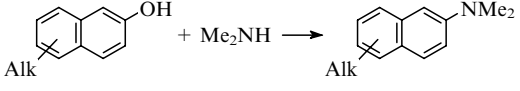
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Присоединение по кратной связи</i>					
1	 $R^1-R^6 = H, Alk.$	Bu ^t OK, МВО, 1.5–10 мин	7	42–100	165
2	$R^1C\equiv CR^2 + R^3NH_2 \xrightarrow{1,2} R^1CH_2CH(R^2)NHR^3$ $R^1-R^3 = Alk, Ar.$	1) Cp ₂ TiMe ₂ , PhMe, МВО, 2–3 ч; 2) H ₂ , Pd/C	18	34–93	166
<i>N-Алкилирование</i>					
3	$RNH_2 + ArCHO + HO_2CCH_2CO_2Et \xrightarrow{AcOH} ArCH(NHR)CH_2CO_2Et$	a) МВО, 8–20 мин b) EtOH, Δ, 10–24 ч	11 2	0–27 ^a 2–4	167 167
4	 PMB = <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ CH ₂ .	LiOTf, MeCN, МВО, 1 ч	1	92	168
5	$NH_4OH + R \text{ (epoxide)} \rightarrow R \text{ (polyol derivative)}$ R = Me, Ph.	a) AlkOH, МВО, 35–180 мин b) Δ, 6 сут	8 2	43–100 ^b 18–72 ^b	169 169
6	$R^1R^2NH + HCHO \rightarrow R^1R^2NMe$ $R^1 = Alk; R^2 = H, Alk.$	HCO ₂ H, ДМСО, МВО, 1 мин	1	93	170
7	 $R^1, R^3 = Alk; R^2 = Me, CO_2Me.$	a) МВО, 20 мин b) Δ, 4 ч c) MeCN, 25°C, 4 сут	5 5 5	75–90 80–87 80–85	171 171 171
8	 X = Cl, Br.	ДМФА, МВО, 6–9 мин	3	21–70	172
9	 X = Cl, Br.	a) ДМФА, МВО, 9–11 мин b) Na ₂ CO ₃ , Bu ₄ N ⁺ I ⁻ , МВО, 6–10 мин	2 9	83–84 87–95	172 172
10		KOH, ДМФА, МВО, 2.4–6 мин	8	52–85	173

Таблица 13 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>N</i> -Алкилирование					
11		K ₂ CO ₃ , Bu ₄ NBr, МВО, 1–1.5 мин	7	90–98	174
<i>N</i> -Арилирование					
12		a)  , МВО, 5 ч b) Δ, 60 ч	3 3	29–56 19–31	175 175
13	R ¹ R ² NH + ArBr → R ¹ R ² NAr R ¹ , R ² = H, Alk.	Pd-Катализатор, Bu ^t ONa, PhMe, МВО, 4–15 мин	13	0–86	176
14	R ¹ C ₆ H ₄ Br- <i>p</i> + R ² R ³ NH → R ¹ C ₆ H ₄ NR ² R ³ - <i>p</i> R ¹ = H, Me, OMe, CN; R ² , R ³ = H, Alk, Ph.	Pd(OAc) ₂ , Bu ^t OK, ДМФА, МВО, 4 мин	13	48–85	177
15	 R ¹ = Alk; R ² = H, Alk; X ¹ = Cl, Br; X ² = H, Hal, OMe; X ³ = H, NH ₂ , OMe.	Pr ₂ ⁱ EtN, Pr ⁱ OH, МВО, 5–160 мин	12	29–97	178
16	 R ¹ , R ³ , R ⁴ = Alk; R ² = H, OAlk, F; X = F, Cl.	ДМСО, МВО, 8–35 мин	9	75–94	179
17	 R ¹ = H, OMe; R ² , R ³ = Alk, Ar.	CuI, K ₂ CO ₃ , NMP, МВО, 20–40 мин	6	51–77	180
18	 R ¹ = R ² = HO(CH ₂) ₂ ; R ¹ = H, R ² = HO(CH ₂) ₃ .	1) NMP, МВО, 30 мин 2) CF ₃ CO ₂ H, H ₂ O, 1 ч	2	77–89	181
19	 R = CN, NO ₂ .	a) ДМСО, МВО, 5 ч b) Δ, 60 ч	2 2	65–76 16–37	175 175
20		H ₂ O, NH ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₃ , МВО, 30 мин	8	70–90	182
<i>Гидрогенолиз</i>					
21	R ¹ R ² NX → R ¹ R ² NH R ¹ = Alk, Ar; R ² = Alk; X = Bn, Cbz.	HCO ₂ NH ₄ , Pd/C, Pr ⁱ OH, МВО, 3–8 мин	14	70–95	183

^a С выходами 87–34% образуются этиловые эфиры замещенных коричных кислот ArCH=CHCO₂Et; ^b с низкими выходами образуются продукты монозамещения.

к ускорению реакций, однако выходы продуктов возрастают незначительно.

XI. Синтез амидов и имидов карбоновых кислот, их тиоаналогов, тиомочевин и тиосемикарбазидов

В условиях микроволнового облучения амиды и имиды получали реакцией аминов с карбоновыми кислотами (или

солянокислых солей аминов с солями металлов карбоновых кислот) (табл. 14, примеры №№ 1–6); взаимодействием аминов с эфирами карбоновых кислот (пример № 7), хлорангидридами (примеры №№ 8, 9) и ангидридами (примеры №№ 9–14). Амиды образуются также в результате специфической перегруппировки α -диазокетон по Вольфу (пример № 15); катализируемого палладием аминокарбонилирования арилбромидов по Хеку с использованием ДМФА как источника оксида углерода (пример № 16) и гидролиза али-

Таблица 14. Синтез амидов и имидов карбоновых кислот, их тиоаналогов, тиомочевин и тиосемикарбазидов.

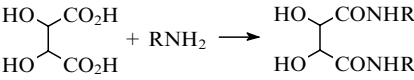
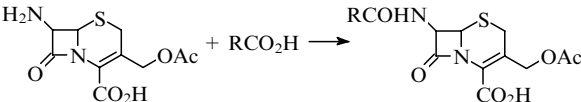
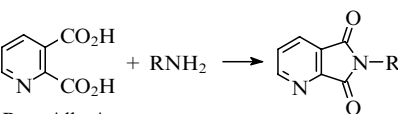
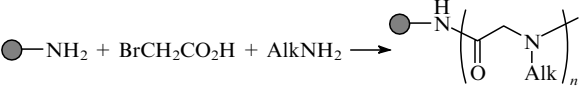
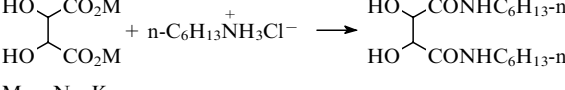
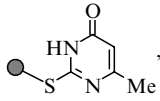
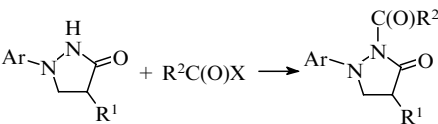
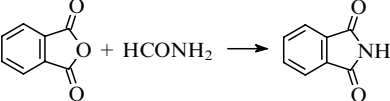
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$R^1CO_2H + R^2NH_2 \longrightarrow R^1CONHR^2$ $R^1 = \text{Alk, Ph}; R^2 = \text{Alk, Ar.}$	a) МВО, 30–120 мин b) Δ , 30–120 мин	37 32	2–93 8–72	184 184
2	 $R = \text{Alk, Ph.}$	МВО, 12 мин	10	30–83	185
3	 $R = \text{Alk, Ar, Het.}$	a) Al_2O_3 , МВО, 90–120 с b) Δ , 2–6 ч	10 10	82–93 63–76	186 186
4	 $R = \text{Alk, Ar.}$	a) Et_3N , МВО, 90–300 с b) Δ , 0.5–2 ч	11 5	51–95 0–20	187 187
5		a) DIC^a , ДМФА, МВО, 1 мин b) Δ , 105 мин	6 5	65–88 63–80	188 188
6	 $M = Na, K.$	МВО, 25 мин	2	13–40	185
7	$R^1CO_2R^2 + R^3R^4NH \longrightarrow R^1CONR^3R^4$ $R^1 = \text{Alk}; R^2 = \text{Me, Et}; R^3, R^4 = H, \text{Alk.}$	a) Bu^tOK , МВО, 2–8 мин b) Δ , 3–48 ч	20 15	17–97 3–42	189 189
8	$R^1COCl + R^2NH_2 \longrightarrow R^1CONHR^2$ $R^1 = \text{Me, Ph, } p\text{-XC}_6\text{H}_4 \text{ (X = Me, Cl, Br), Bn, PhCH=CH, } o\text{-BrC}_6\text{H}_4; R^2 = \text{Bn, (CH}_2)_4\text{OH.}$	 , Py, МВО, 3 мин	9	42–100	190
9	 $R^1 = H, \text{Me}; R^2 = \text{Alk, Ar}; X = Cl, OC(O)R^2.$	МВО, 1 ч	11	19–63	191
10	$R^1R^2NH + Ac_2O \longrightarrow AcNR^1R^2$ $R^1 = \text{Alk, Ar}; R^2 = H, \text{Alk.}$	Al_2O_3 , МВО, 0.25–16 мин	36	65–100	152
11		МВО, 2 мин	1	98	192

Таблица 14 (продолжение).

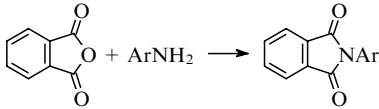
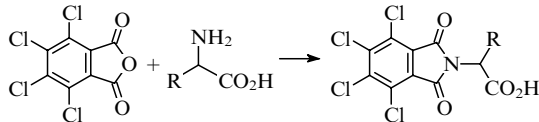
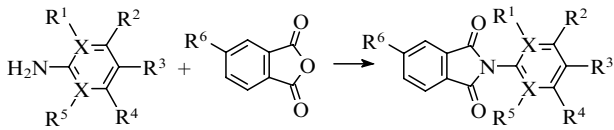
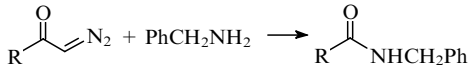
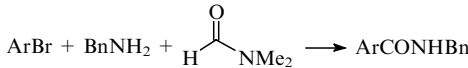
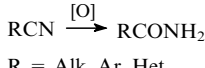
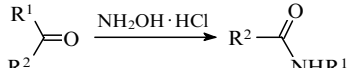
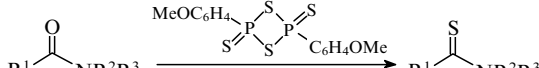
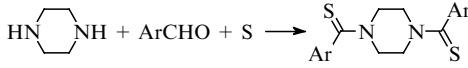
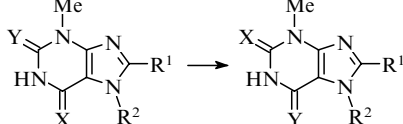
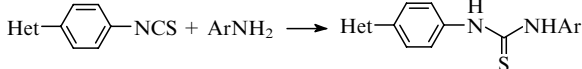
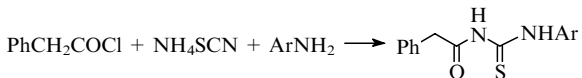
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
12		МВО, 2–10 мин	8	91–95	193
13	 R = Alk, Ar.	a) МВО, 4–8 мин b) Δ, 24.5 ч	30 6	62–69 67–98	194 194
14	 X = C: R ¹ –R ⁶ = H, Alk, Hal, OMe, CO ₂ Me; X = N: R ¹ и R ⁵ — отсутствуют, R ² = R ⁴ = H, R ³ = Br, R ⁶ = H, Me.	МВО, 8.5 мин	28	34–98	195
15	 R = Alk, Ar.	a) МВО, 15–30 мин b) Δ, 10 мин	14 14	68–93 0–74	196 196
16		Pd(OAc) ₂ L, Bu ^t OK, HN  , МВО, 15–20 мин	9	59–94	197
17	 R = Alk, Ar, Het.	a) NaBO ₃ ·4 H ₂ O, H ₂ O–EtOH, МВО, 2–4 мин b) MnO ₂ /SiO ₂ , МВО, 14 мин	8 9	83–97 40–99	198 199
18	 R ¹ , R ² = Alk, Ar.	a) Цеолит HY, МВО, 2–3 мин b) Цеолит HY, PhMe, N ₂ , Δ, 9–11 ч	8 8	82–95 56–67	200 200
19	 R ¹ = Ar, Bn; R ² = Alk; R ³ = H, Alk.	МВО, 8 мин	20	38–91	201
20		a) ДМФА, МВО, 1.5–10 мин b) Δ, 5 мин	10 1	53–83 48	202 202
21	 R ¹ , R ² = H, Me; X = O, Y = S; X = S, Y = O.	МВО, 5–10 мин	8	90–99	203
22		МВО, 2–4.5 мин	9	83–95	204
23		PEG-400, CHCl ₃ , МВО, 14 мин	10	86–94	205

Таблица 14 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
24	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NCS} + \text{ArOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{OAr}$	МВО, 4 мин	8	82–95	206
25	$\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} + \text{ArOCH}_2\text{CONHNH}_2 + \text{NH}_4\text{SCN} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{Me}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{OAr}$	PEG-400, CHCl_3 –ДМФА, МВО, 13 мин	12	88–98	207
26	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl} + \text{ArOCH}_2\text{CONHNH}_2 + \text{NH}_4\text{SCN} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{OAr}$	PEG-400, CHCl_3 –ДМФА, МВО, 13 мин	13	82–95	208

^a DIC — *N,N*-диизопропилкарбодиимид.

фатических и ароматических нитрилов с применением различных катализаторов (пример № 17). Описан синтез амидов из кетонов и гидроксиламина (пример № 18). Синтез тиааналогов амидов карбоновых кислот в условиях МВО представлен примерами №№ 19, 20, а тиомочевин — примерами №№ 21–23. 1,4-Дизамещенные тиосемикарбазиды получали по реакции нуклеофильного замещения в микроволновых условиях в отсутствие растворителя (примеры №№ 24–26).

Некоторые из описанных выше реакций в отсутствие МВО вообще не идут (примеры №№ 4, 15), что свидетель-

ствует о проявлении МВЭ. На наличие МВЭ указывает также увеличение выходов амидов при микроволновой активации по сравнению с термической активацией (см. примеры №№ 3, 4, 7, 18, 20).

ХИ. Получение нитрилов

Алифатические и ароматические нитрилы образуются в условиях МВО с хорошими выходами при взаимодействии альдегидов с солянокислым гидроксиламином (табл. 15, пример № 1). Реакции проводят в присутствии либо ацетата аммония

Таблица 15. Получение нитрилов.

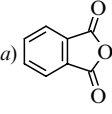
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$\text{RCHO} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}} \text{RCN}$ $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}.$	a) AcONH_4, МВО, 1–3 мин b) Цеолит НУ, МВО, 1–2 мин c) Цеолит НУ, PhMe, N_2, Δ, 6–8 ч d) NMP, МВО, 2–5 мин	12	80–95	209
2	$\text{ArHC}=\text{N}-\text{OH} \longrightarrow \text{ArCN}$	a) , MeCN, МВО, 3–15 мин b) Молекулярные сита Е4, МВО, 4–10 мин c) Al_2O_3, тетрахлолпиперидин, МВО, 35–180 мин	10	78–94	211
3	$\text{RBr} + \text{Zn}(\text{CN})_2 \longrightarrow \text{RCN}$ $\text{R} = \text{Ar}, \text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}.$	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, ДМФА a) МВО, 2–2.5 мин b) Δ, 2–16 ч	8	78–95	214
			7	71–97	

Таблица 16. Синтез солей 1,3-диалкилимидазолия и 1-алкилпиридиния.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1		a) МВО, 75–240 с b) МВО, 1–2.5 мин c) Δ, 3–5 ч	7 10 10	82–100 71–94 50–95	215 216 216
2		a) МВО, 50–90 с b) Δ, 3–5 ч	8 8	78–94 56–97	216 216
3		МВО, 400–600 с	2	100	215
4		МВО, 2–4 мин	8	100	109
5		a) МВО, 2.5–3.5 мин b) Δ, 3 ч	9 3	88–92 28–36	217 217

(условия *a*) либо на цеолите в отсутствие растворителя (*b*), либо в *N*-метилпирролидоне-2 (*d*). Ароматические нитрилы можно получать также дегидратацией соответствующих оксимов (пример № 2) под действием фталевого ангидрида в присутствии растворителя (*a*) или с использованием молекулярных сит Е4 в отсутствие растворителя (*b*), или на поверхности оксида алюминия в присутствии тетрагидропиридина (*c*). Описано каталитическое превращение арил- и винилгалогенидов в нитрилы реакцией замещения атома брома на цианогруппу (пример № 3). Во всех случаях время проведения реакций в условиях микроволнового облучения меньше, чем при термической активации, однако химические выходы практически не увеличиваются.

XIII. Ионные жидкости

Примеры получения ионных жидкостей, состоящих из гетероциклического катиона и неорганического аниона, в микроволновых условиях приведены в табл. 16. Для этих целей использовали взаимодействие 1-метилимидазола (примеры

№№ 1, 2) или пиридина (пример № 3) с алкилгалогенидами. Можно видеть, что при одинаковых выходах продуктов время проведения реакций в условиях микроволновой активации существенно меньше, чем в условиях термической активации.

С помощью МВО можно также осуществлять анионный обмен (примеры №№ 4, 5), причем выходы продуктов обменных реакций значительно увеличиваются по сравнению с их выходами в условиях термической активации, т.е. имеет место МВЭ.

XIV. Синтез гетероциклических соединений

1. Трехчленные гетероциклы

В работе²¹⁸ описан каталитический синтез разнообразных азиридинов в микроволновых условиях посредством взаимодействия олефинов с галогенаминами натрия (TsNXNa) (табл. 17, пример № 1). Эпоксиды в условиях МВО получали окислением алкенов пероксидом водорода (пример № 2), а

Таблица 17. Синтез трехчленных гетероциклов.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1		CuCl ₂ , МВО, 12 мин	5	36–88	218
	R ¹ = Alk, Ar; R ² = H, Alk; R ³ = H, Alk, CO ₂ Me; X = Cl, Br.				
2		a) Гидротальцит, MeCN, МВО, 1–8 мин b) Δ, 4–24 ч	13 13	62–100 25–100	219 219
	R ¹ = Alk; R ² , R ³ = H, Alk.				
3		a) NaBH ₄ –Al ₂ O ₃ , МВО, 2–4 мин b) Δ, 11–15 ч	11 11	81–94 39–49	220 220
	R ¹ = Alk, Ar; R ² = H, Alk, Ar.				

тираны — восстановительной циклизацией α -галогенкетон и диэтилдитиофосфорной кислоты в присутствии боргидрида натрия, нанесенного на оксид алюминия (пример № 3). Выход продуктов зависит от структуры исходных соединений и типа реакций. Во всех случаях наблюдался МВЭ: значительное ускорение реакций и увеличение выхода продуктов.

2. Образование четырехчленных гетероциклических соединений

В табл. 18 приведены некоторые примеры получения четырехчленных гетероциклов (β -лактамов, оксетанов и тиазанов) в условиях МВО. Для синтеза β -лактамов использовали реакцию Штаудингера (табл. 18, примеры №№ 1–5). Оксетаны получали посредством [2+2]-циклоприсоединения алкинов к β -формиленаминам. Реакцию осуществляли на поверхности оксида алюминия без использования растворителя (пример № 6). Для синтеза функционализированных тиазанов использовали нуклеофильное присоединение

HSP(S)(OEt)₂ по двойной связи α,β -ненасыщенных кетонов с последующей индуцируемой нуклеофилом восстановительной циклизацией (пример № 7).

3. Пятичленные гетероциклы

а. Пятичленные гетероциклы с одним атомом азота

Замещенные пирролы получали трехкомпонентной конденсацией аминов, кетонов (или альдегидов) и нитросоединений в условиях МВО (табл. 19, примеры №№ 1–3). Функционально замещенные индолы синтезировали по реакции Фишера (пример № 4) и конденсацией *o*-иоданилинов с алканами (примеры №№ 5, 6). Производные пирролидинов получали сочетанием α -аминокислот с алкенами (примеры №№ 7, 8). Для микроволнового синтеза 7,7'-бисиндолизин было использовано 1,3-диполярное циклоприсоединение алкинов к пиридиновым солям (пример № 9). Индолины образуются из *N*-аллиламинов при перегруппировке Коупа (пример № 10).

Таблица 18. Получение четырехчленных гетероциклов, содержащих атомы азота, кислорода или серы, в условиях МВО.

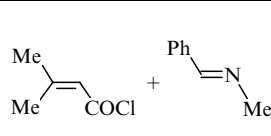
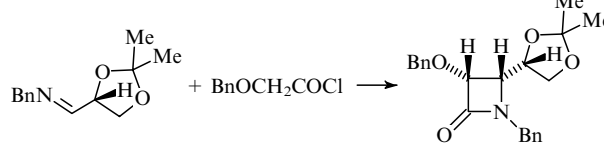
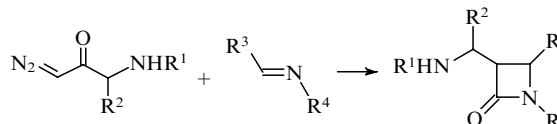
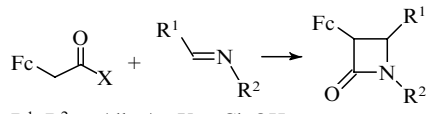
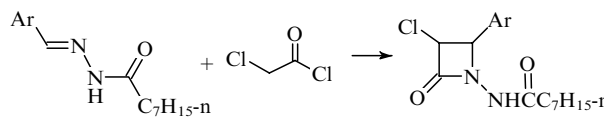
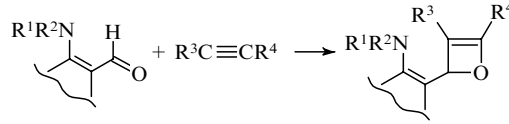
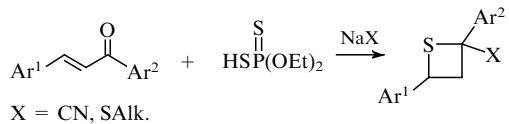
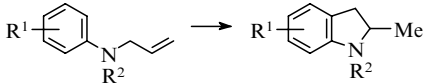
Пример №	Реакция	Условия проведения реакции	Количество примеров	Выход, %	Ссылки
1		PhCl, Et ₃ N, МВО, 0.5–10 мин	8	70–75	221
2		CH ₂ Cl ₂ , Et ₃ N, МВО, 3 мин	1	90	222
3	 R ¹ = Cbz, Boc, Fmoc; R ² –R ⁴ = Alk.	<i>o</i> -Cl ₂ C ₆ H ₄ , МВО, 5 мин	7	40–85	223
4	 R ¹ , R ² = Alk, Ar; X = Cl, OH.	a) PhOP(O)Cl ₂ , Et ₃ N, PhMe, МВО, 4–6 мин b) Δ , 3.5–6 ч	10 15	17–96 17–58	224 224
5	 a) Et ₃ N, CH ₂ Cl ₂ , МВО, 5–8 мин b) Δ , 5–8 ч	a) Et ₃ N, CH ₂ Cl ₂ , МВО, 5–8 мин b) Δ , 5–8 ч	5 5	70–78 55–62	225 225
6	 R ¹ , R ² = H, Alk; R ³ , R ⁴ = H, Alk, Ar, CO ₂ Et.	Al ₂ O ₃ , МВО, 5–8 мин	6	72–80	226
7	 X = CN, Salk.	Al ₂ O ₃ , МВО, 2–4 мин	9	77–92	227

Таблица 19. Синтез производных пиррола.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$R^1-CH=C(R^2)-C(=O)R^3 + R^4NH_2 + R^5CH_2NO_2 \longrightarrow R^5-CH_2-N(R^4)-C(R^3)=C(R^2)-R^1$ $R^1 = H, Alk, Ar; R^2, R^5 = H, Me, Ph; R^3, R^4 = Alk, Ar.$	SiO ₂ , MBO, 5–10 мин	19	60–72	228
2	$R^1CH_2CHO + R^2NH_2 + ArHC=CR^3NO_2 \longrightarrow R^1-CH_2-CH(R^2)-N(Ar)-C(R^3)=CH_2$ $R^1-R^3 = Alk.$	Al ₂ O ₃ , MBO, 13–15 мин	12	71–81	228
3	$Cyclohexanone + R^1NH_2 + ArHC=CR^2NO_2 \longrightarrow R^1-CH_2-CH(R^2)-N(Ar)-C(R^2)=CH_2$ $R^1, R^2 = Alk; n = 1-4.$	Al ₂ O ₃ , MBO, 13–15 мин	15	74–86	228
4	$2,6-dimethyl-4-(R-CH_2)pyridine + PhNHNH_2 \longrightarrow 2,6-dimethyl-4-(R-CH_2)pyridine-1-ylhydrazine$ $R = H, Et.$	a) K-10, ZnCl₂, MBO, 35–180 мин b) Δ, 1-MeNaph, 3 ч	2 2	50–65 25–35	229 229
5	$4-iodo-2-methoxyaniline + Me_3SiC\equiv C-CH_2CH_2NHAc \longrightarrow 4-(methoxycarbonyl)-2-(trimethylsilyl)-1H-indole-3-yl-NHAc$	Pd(OAc) ₂ , AcONa, Ph ₃ P, LiCl, DMA ^a или ДМФА–MeCN, MBO, 8–17 мин (DMF–MeCN) или 30–120 мин (DMA)	9 ^b	72–84 (ДМФА–MeCN) 34–63 (DMA)	230
6	$X-NH_2 + 4-iodo-2-methoxyaniline + Me_3SiC\equiv C-CH_2CH_2NHAc \longrightarrow X-CH_2-CH_2-NHAc$ $X = H, I.$	a) MBO, 3–26 мин b) Δ, 4–48 ч	6 6	8–100 56–100	231 231
7	$AlkHN-CH_2-C(=O)OEt + XHC=CHX \longrightarrow Alk-CH_2-CH(X)-CH(X)-CO_2Et$ $X = CN, CO_2Me.$	MBO, 15 мин	6	35–78	232
8	$R^1-CH(NH_2)-C(=O)X + R^2CHO + R^3-C(=O)-NR^5 \longrightarrow R^1-CH(NH-C(=O)-R^3)-C(=O)-R^2$ $R^1, R^3, R^4 = H, Alk; R^2, R^5 = Alk, Ar; X = OH, OMe.$	C ₂ H ₄ Cl ₂ , MBO, 5 мин	10	0–89	233
9	$\left(Y-C_6H_3(X)-C(=O)-N^+(C_4H_9)_2 \right)_2 + R^1C\equiv CCO_2R^2 \longrightarrow \left(Y-C_6H_3(X)-C(=O)-N(R^1)-C(=O)-R^2 \right)_2$ $R^1 = H, CO_2Et; R^2 = Me, Et; X, Y = H, Hal, NO_2, OMe.$	a) KF/Al₂O₃, MBO, 7–10 мин b) Δ, 3–6 ч	8 8	81–93 50–59	234 234

Таблица 19 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
10	 $R^1 = \text{H, Me, F, Cl, NO}_2, \text{OMe, CN}; R^2 = \text{H, Me, Et, Bn.}$	Zn^{2+} -монтмориллонит, МВО, 6–9 мин	10	70–85	235

^a DMA — *N,N*-диметилацетамид; ^b использовали различные температуры и растворители.

При синтезе индолов по Фишеру (пример № 4) в условиях микроволновой и термической активации было затрачено одинаковое время, однако в первом случае выходы продуктов были в 2 раза выше. Увеличение химического выхода продуктов в условиях МВО (в среднем на 30%) наблюдалось и в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (пример № 9), что можно объяснить наличием МВЭ.

6. Пятичленные гетероциклы с одним атомом кислорода

Дигидрофураны в условиях МВО получали трехкомпонентной конденсацией α -гидроксикетонов с малондинитрилом и альдегидами (табл. 20, пример № 1), внутримолекулярной циклизации дигалогенидов (пример № 2), перегруппировкой простых эфиров фенолов и аллиловых спиртов (пример

№ 3). Для синтеза бензофуранов применяли реакцию Манниха (пример № 4), конденсацию эфиров хлоруксусной кислоты с замещенными салициловыми альдегидами при использовании межфазного катализа (пример № 5) и внутримолекулярную циклизацию α -феноксиацетофенонов (пример № 6). Конденсацию фурана (или алкилфуранов) и производных акриловой кислоты, приводящую к тетрагидрофуранам (пример № 7), осуществляли в условиях микроволновой и термической активации, при этом время проведения реакции в условиях МВО сокращалось в 32 раза по сравнению с конвекционным нагреванием (различие в химических выходах незначительно). При синтезе конденсированного дигидрофурана (пример № 2) время реакции в условиях МВО также уменьшалось, однако выходы продуктов в ряде случаев были даже ниже, чем при термической активации.

Таблица 20. Синтез производных фурана.

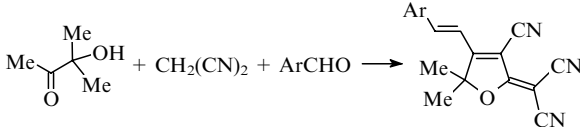
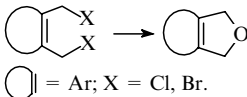
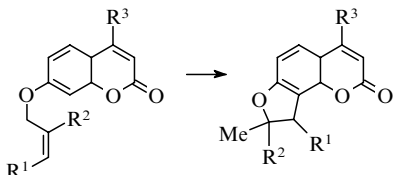
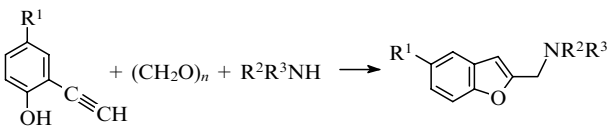
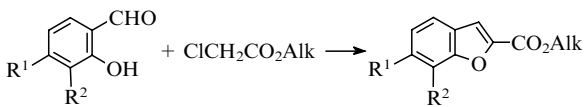
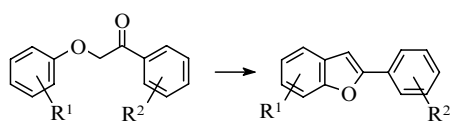
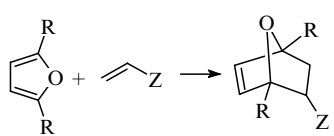
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	 $\text{Me} - \text{C}(\text{OH})(\text{Me}) - \text{C}(\text{O}) - \text{Me} + \text{CH}_2(\text{CN})_2 + \text{ArCHO} \rightarrow$	EtONa–EtOH, МВО, 30 мин	8	65–84	236
2	 $\text{Ar} = \text{Ar}; \text{X} = \text{Cl, Br.}$	$a) \text{Al}_2\text{O}_3, \text{МВО}, 5–15 \text{ мин}$ $b) \text{Al}_2\text{O}_3, \text{C}_6\text{H}_{14}, \Delta, 20–90 \text{ мин}$	5 5	59–82 49–98	237 237
3	 $R^1 = \text{H, Me, Ph}; R^2, R^3 = \text{H, Me.}$	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}, \text{NMF},^a \text{МВО},$ 18–25 мин	11	54–74	238
4	 $R^1 = \text{H, Me, C(O)Me}; R^2 = \text{Alk, Ph}; R^3 = \text{Alk.}$	$\text{CuI} - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{МВО}, 5 \text{ мин}$	12	38–70	239
5	 $R^1, R^2 = \text{H, Alk, NEt}_2, \text{OMe.}$	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Bu}_4\text{NBr}, \text{МВО},$ 8–10 мин	12	65–96	240

Таблица 20 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
6	 $R^1 = \text{H, Hal, Alk}; R^2 = \text{Me, Ph.}$	KSF, MBO, 2–6 мин	14	76–92	241
7	 $R = \text{H, Me}; Z = \text{CN, CO}_2\text{Me.}$	a) SiO ₂ или Si(M) (M = Ti, Al, Zn), MBO, 7–45 мин b) 20°C, 2–24 ч	11 14	0–80 0–79	242 242

^a NMF — *N*-метилформамид.

в. Пятичленные гетероциклы с двумя атомами азота

Осуществлен микроволновой синтез производных пиразола из замещенных гидразинов и соединений, содержащих карбонильную группу (табл. 21, примеры №№ 1–5). Замещенные пиразолилпиразолино[60]фуллерены образуются в ходе реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения C₆₀ к арил-

гидразонам (пример № 6), а пиразолоны-3 — *транс*-аминированием диметиламиноакрилатов с последующей циклоконденсацией енгидразидов (пример № 7). Незамещенные триарилимидазолы получают конденсацией α -дикетонов, альдегидов и ацетата аммония, а замещенные — конденсацией тех же реагентов и аминов (пример № 8). Индолилзамещенные имидазолы образуются при циклизации соот-

Таблица 21. Синтез производных пиразола и имидазола.

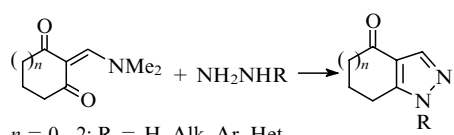
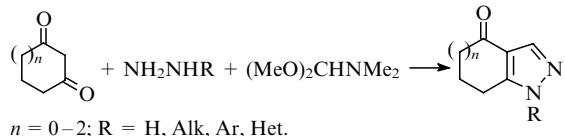
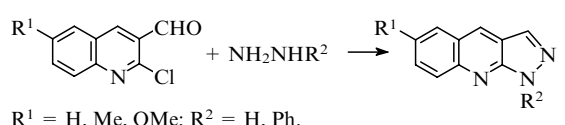
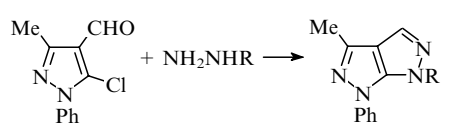
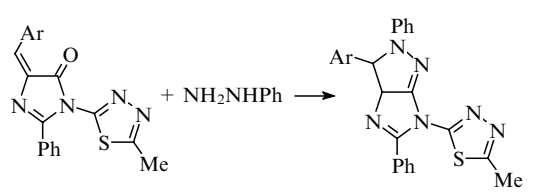
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	 $n = 0-2; R = \text{H, Alk, Ar, Het.}$	AcOH, H ₂ O, MBO, 2 мин	9	65–99	243
2	 $n = 0-2; R = \text{H, Alk, Ar, Het.}$	AcOH, H ₂ O, MBO, 2 мин	6	66–87	243
3	 $R^1 = \text{H, Me, OMe}; R^2 = \text{H, Ph.}$	TsOH, MBO, 1.5–2 мин	6	78–97	244
4	 $R = \text{H, Ph.}$	TsOH, MBO, 2–2.5 мин	2	94–96	244
5		a) Al ₂ O ₃ , MBO, 5–6 мин b) Δ , 7.5–8 ч	3 3	89–92 70–74	245 245

Таблица 21 (продолжение).

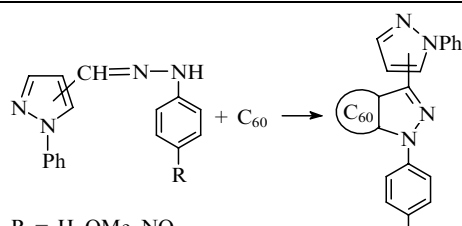
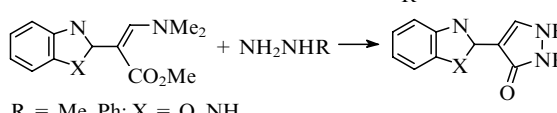
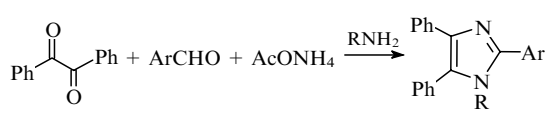
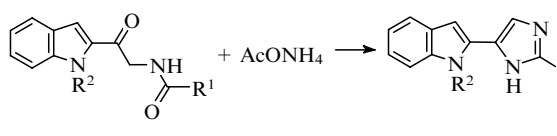
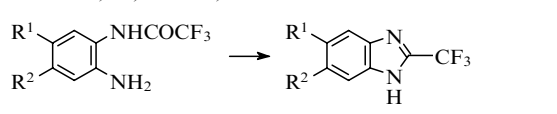
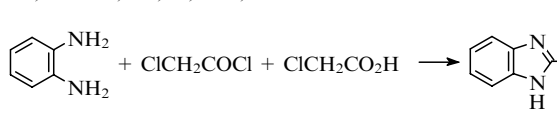
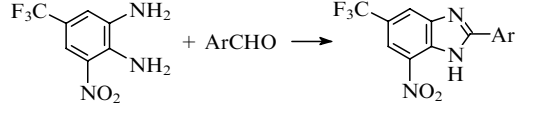
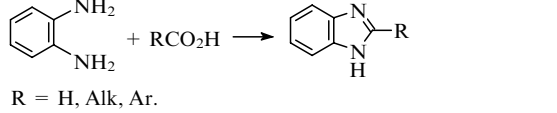
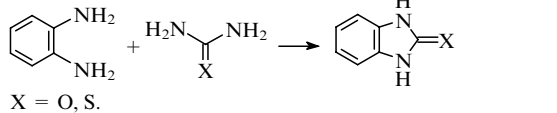
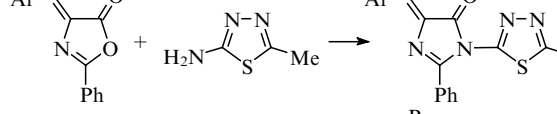
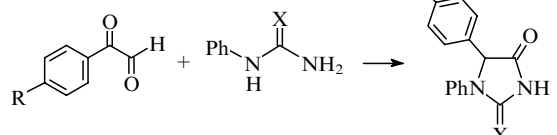
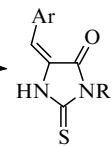
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
6	 R = H, OMe, NO₂.	NBS, ^a Et ₃ N, бензол, МВО, 30 мин	6	22–44	246
7	 R = Me, Ph; X = O, NH.	a) МВО, 30 мин b) Δ, 2–264 ч	1 2	96 74–92	161 161
8	 R = H, Alk, Ar.	R = H: a) Цеолит НУ, МВО, 6 мин b) SiO ₂ , МВО, 6 мин R = Alk, Ar: a) Цеолит НУ, МВО, 6 мин b) SiO ₂ , МВО, 6 мин	8 8 17 17	80–94 54–89 42–85 60–91	247 248
9	 R¹ = Alk, Ar; R² = H, Bn.	a) ДМФА, МВО, 10–30 мин b) ДМФА, 180°C, 12–16 ч	10 9	50–75 25–75	249 249
10	 R¹, R² = H, Me, Cl, NO₂, CO₂Et.	a) К-10, МВО, 2 мин b) Δ, 20 ч	7 6	84–95 18–31	250 250
11		a) SiO ₂ , МВО, 4 мин b) HCl, Δ, 8 ч	1 1	90 92	251 251
12		a) ZnCl ₂ , Al ₂ O ₃ , МВО, 4 мин b) Δ, 2 ч	10 10	72–90 60–80	252 252
13	 R = H, Alk, Ar.	PPA, ^b МВО, 6–8 мин	12	39–88	253
14	 X = O, S.	PPA, ^b МВО, 8 мин	2	71–86	253
15		a) Al ₂ O ₃ , МВО, 5–6 мин b) Δ, 7–8 ч	3 3	90–94 70–72	245 245
16	 R = H, Me, OAlk, Hal, NO₂; X = O, S.	PPE, ^c МВО, 2.5–3.5 мин	16	80–95	254

Таблица 21 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
17	$R^1HN-CH_2-CO_2H + R^2NCS \longrightarrow R^1N \begin{array}{c} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ S \end{array} NR^2$ $R^1 = Ph, Bn; R^2 = Alk, Ar.$	а) $Et_3N-C_2H_4Cl_2$, МВО, 5 мин б) PS-DMAP, ^d MeCN, МВО, 5 мин	5 4	57–91 56–87	255 256
18	$MeHN-CH_2-CO_2H + RNCS + ArCHO \longrightarrow$  $R = Alk, Ph.$	а) МВО, 12 мин б) Δ, 12 ч	56 56	69–94 65–98	256 256

Здесь и далее: ^a NBS — *N*-бромсукцинимид; ^b PPA — полифосфорная кислота; ^c PPE — полифосфорный эфир; ^d PS-DMAP — диметил-аминопиридин, привитый к полистиролу.

ветствующих кетоамидов под действием ацетата аммония (пример № 9). В микроволновых условиях циклоконденсацией *N*-трифторметилацетилфенилендиамин (пример № 10) или конденсацией *o*-фенилендиаминов с карбонильными соединениями (примеры №№ 11–13) получены производные бензоимидазолов. Имидазолы образуются при взаимодействии *o*-фенилендиамина с мочевиной или тиомочевиной (пример № 14), а также при действии оксазолонов на гетариламины (пример № 15). Конденсацию α-кетоальдегидов с мочевиной или тиомочевиной используют в синтезе гидантоинов и тиогидантоинов (пример № 16); последние получены также в микроволновых условиях конденсацией глицина с изотиоцианатами (примеры №№ 17, 18).

Выходы продуктов реакций колеблются в широких пределах и зависят от структуры исходных соединений. В большинстве случаев зафиксировано сокращение времени реакций при МВО.

г. Пятичленные гетероциклы с одним атомом азота и одним атомом кислорода

Для синтеза оксазолинов в условиях микроволнового облучения применяли реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения ароматических альдегидов к имидатам (табл. 22, пример № 1) — потенциальным азометиновым

Таблица 22. Микроволновой синтез производных оксазола и изоксазола.

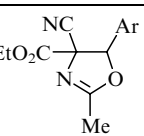
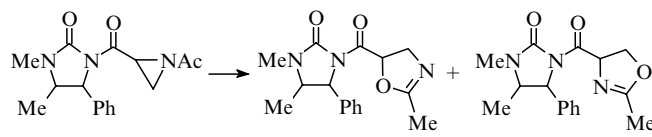
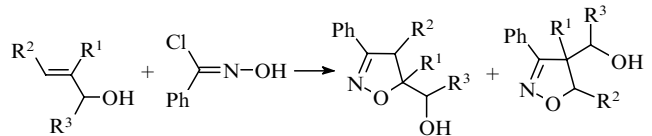
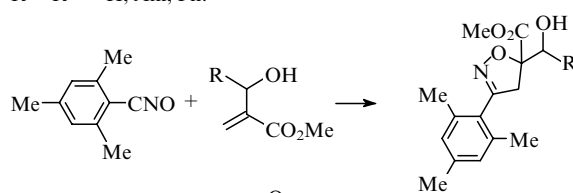
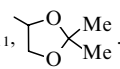
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$Me-CH=N-CH(CO_2Et)-CN + ArCHO \xrightarrow{-EtOH}$ 	а) МВО, 1–4.5 ч б) Δ, 1–6 ч	6 6	87–98 86–96	257 257
2		$M(OTf)_2$ ($M = Zn, Cu$) или $BF_3 \cdot Et_2O$, или $MgBr_2 \cdot Et_2O$; ТГФ или PhMe, МВО, 10 мин	7	50–95 ^a	258
3	$R^2-CH=CH-R^1 + Cl-CH=N-OH \longrightarrow$  $R^1-R^3 = H, Alk, Ph.$	а) Et_3N , бензол, МВО, 30–120 с б) Δ, 50 ч	22 11	15–90 ^a 40–84 ^a	259 259
4	 $R = Ph, Pr^i, cyclo-C_6H_{11},$ 	а) $MeMgBr$, PhCl или CCl_4 , МВО, 1.5–90 мин б) CH_2Cl_2 , 20°C, 24–78 ч в) PhMe, 80°C, 2–4 ч	4 6 5	34–99 35–96 56–99	260 260 260

Таблица 22 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
5	$R-CH=N-OH + C_{60} \rightarrow \text{C}_{60}\text{-fused heterocycle}$ $R = \text{Me, Ar, Het.}$	NBS, Et ₃ N, MBO, 30 мин	8	16–36	261
6	$\text{Cyclohexenone derivative} + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow \text{Isoxazoline derivative}$ $R^1 = \text{H, Alk, Ar}; R^2, R^3 = \text{H, Alk.}$	a) PhMe–Py, MBO, 6 мин b) HCl–MeOH, Δ, 16 ч	13 13	78–95 60–90	262 262
7	$Ar-CH=N-OH + \text{alkene} \rightarrow \text{Isoxazoline derivative}$	a) MBO, 9–30 мин b) Δ, 12–120 ч c) <i>hν</i> , 72–168 ч	6 6 5	73–93 ^a 71–98 ^a 66–81 ^a	263 263 263
8	$XHN-CH(R)-CO_2H + (CH_2O)_n \rightarrow \text{Oxazoline derivative}$ $X = \text{Fmoc, Boc, Cbz}; R = \text{Me, Pr}^i, \text{Bn, CH}_2\text{CO}_2\text{H и др.}$	TsOH, PhMe, MBO, 3–6 мин	14	81–98	264
9	$\text{Cyclopropane derivative} \rightarrow \text{Oxazoline derivative}$	M(OTf) ₂ (M = Zn, Cu) или BF ₃ ·Et ₂ O, PhMe, MBO, 10 мин	4	65–99 ^a	265
10	$R^1-CH(OH)-CH_2-NH_2 + R^2CHO \rightarrow \text{Oxazoline derivative}$ $R^1 = \text{Bu}^t, \text{Ph, Bn}; R^2 = \text{Bu}^t, p\text{-FC}_6\text{H}_4.$	MBO, 1–3 мин	14	55–98	266

^a Приведен суммарный выход изомеров.

илидам — и внутримолекулярную перегруппировку азиридинового кольца (пример № 2).

Микроволновая активация реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения оксимов к аллиловым спиртам (табл. 22, примеры №№ 3–5) или α,β-ненасыщенных кетонов к гидроксиламину (пример № 6) использовалась при получении изоксазолинов. Аналогично по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения алкенов к оксидам были синтезированы изоксазолидины (пример № 7). Оксазолонны получали конденсацией производных α-аминокислот с формальдегидом (пример № 8) или альдегидами (см. табл. 11, пример № 15) и внутримолекулярной перегруппировкой азиридинового кольца (табл. 22, пример № 9), а оксазолидины — из α-аминоспиртов и альдегидов (пример № 10). Хотя в ряде случаев в условиях микроволновой активации время проведения реакции сокращалось по сравнению с термической активацией, выходы продуктов либо сохранялись, либо были даже ниже, чем при обычном нагревании или в его отсутствие.

Следует особо остановиться на синтезе изоксазолидинов (пример № 7). Авторы использовали три вида активации: УФ-, термическую и микроволновую. При МВ-активации время проведения реакции не превышало 0.5 ч, в то время как при термической и УФ-активации оно варьировало в пределах 12–120 и 72–168 ч соответственно. Наименьшие выходы наблюдались при УФ-активации.

д. Пятичленные гетероциклы с тремя и более гетероатомами

Микроволновый синтез 1,2,3-триазолов осуществлен путем конденсации органических азидов с трифенилацетилметилфосфоранами (табл. 23, пример № 1) или с амидами ацетиленкарбоновой кислоты (пример № 2). 1,2,4-Триазолы можно получать в микроволновых условиях конденсацией ароматических альдегидов с гидразином, солянокислыми гидразином и гидроксиламином (пример № 3), а 1,2,4-триазолины — трехкомпонентной конденсацией изатина с анилинами и тиосемикарбазидом (пример № 4). Окса- и тиадiazолы образуются в результате внутримолекулярной циклизации производных гидразина, семикарбазида и тиосемикарбазида (примеры №№ 5–9). Взаимодействие арилцианидов с азидом натрия приводит к тетразолам (пример № 10). Выходы продуктов во всех этих реакциях зависят от характера заместителей в исходных реагентах.

4. Шестичленные гетероциклы

а. Шестичленные гетероциклы с одним атомом азота

Замещенные пиридины могут быть получены по реакциям Больмана–Ратца (табл. 24, пример № 1), Дильса–Альдера (примеры №№ 2, 3) или в результате ароматизации 1,4-дигидропиридина под действием различных окислителей (при-

Таблица 23 (окончание).

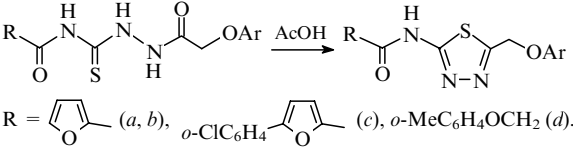
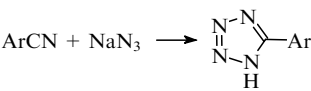
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
9	 $R = \text{furan ring (a, b), } o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{ (c), } o\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{ (d).}$	a) МВО, 5 мин b) Δ , 6 ч c) МВО, 5 мин d) МВО, 5 мин	10 3 10 10	94–98 78–85 86–98 91–97	275 275 276 277
10	 $\text{ArCN} + \text{NaN}_3 \rightarrow \text{1,2,4-triazole-Ar}$	NH_4Cl , ДМФА a) МВО, 10–25 мин b) Δ , 3–96 ч	8 6	36–98 35–97	214 214

Таблица 24. Синтез производных пиридина.

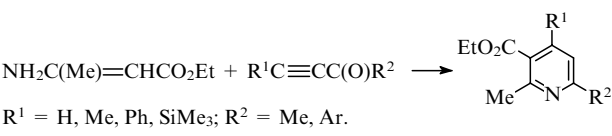
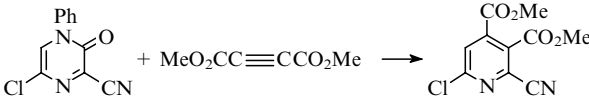
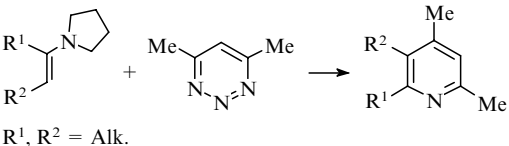
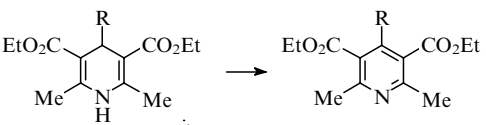
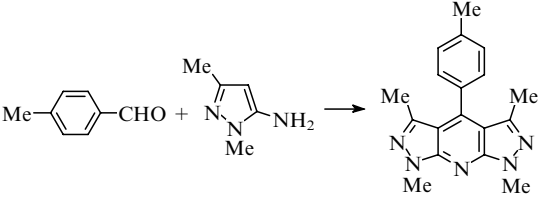
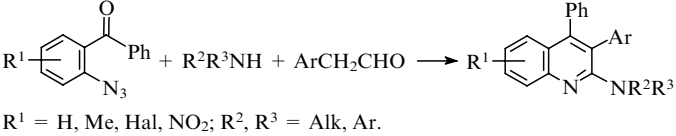
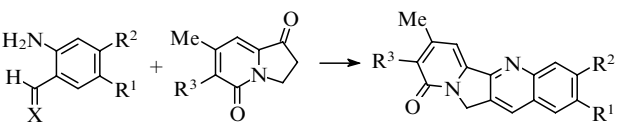
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	 $\text{NH}_2\text{C(Me)=CHCO}_2\text{Et} + \text{R}^1\text{C}\equiv\text{CC(O)R}^2 \rightarrow \text{substituted pyridine}$ $\text{R}^1 = \text{H, Me, Ph, SiMe}_3; \text{R}^2 = \text{Me, Ar.}$	a) ДМСО, МВО, 10–20 мин b) ДМСО, Δ , 10 мин	5 1	24–94 27	278 278
2	 $\text{substituted pyridine} + \text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me} \rightarrow \text{substituted pyridine}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, (bmim)PF ₆ , МВО, 5 мин	1	82	279
3	 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk.}$	МВО, 3–20 мин	11	18–71	280
4	 $\text{R} = \text{H, Alk, Ar.}$	a) $\text{H}_2\text{N-C(=O)-NHONO}_2$, MeCN, МВО, 0.5–2 мин b) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Co(II)}$, MeCN, МВО, 10–15 мин c) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Co(II)}$, MeCN, Δ , 1.5–3 ч	14 14 14	89–98 80–94 18–96	281 281 281
5		МВО, 15 мин	1	91	282
6	 $\text{R}^1 = \text{H, Me, Hal, NO}_2; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk, Ar.}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, МВО, 10 мин	7	57–100	283
7	 $\text{X} = \text{O, NAr}; \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, OAlk}; \text{R}^3 = \text{CN, CONH}_2, \text{Alk.}$	ДМФА, Et ₂ O или EtOH, AcOH a) МВО, 15 мин b) Δ , 8 ч	9 9	57–91 31–51	284

Таблица 24 (продолжение).

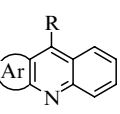
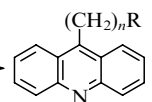
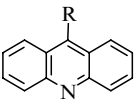
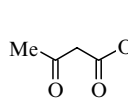
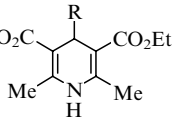
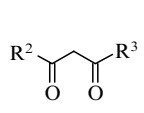
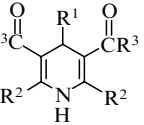
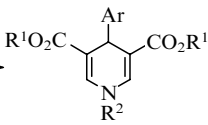
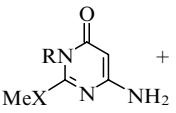
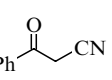
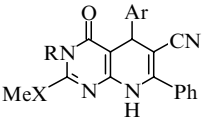
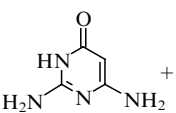
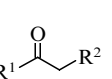
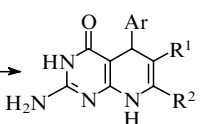
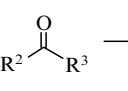
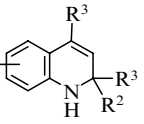
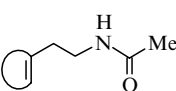
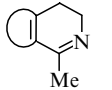
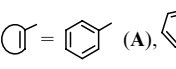
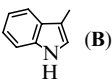
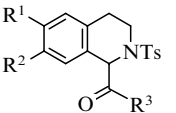
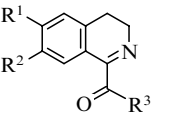
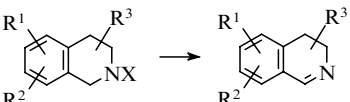
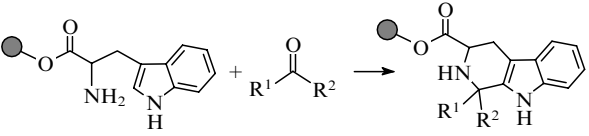
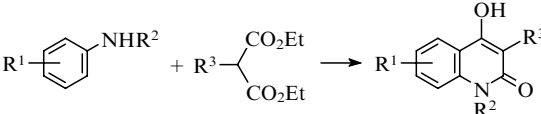
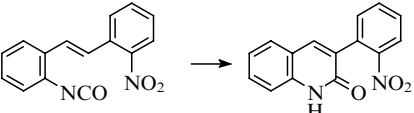
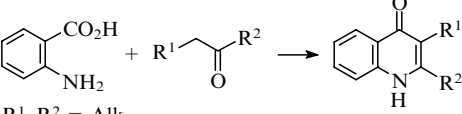
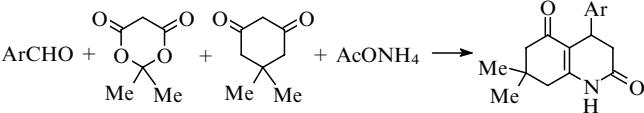
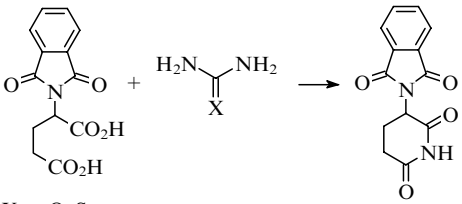
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
8	$\text{PhArNH} + \text{RCO}_2\text{H} \rightarrow$  $\text{R} = \text{H, Alk, Ar}'.$	ZnCl_2 , МВО, 5–22 мин	16	0–87	285
9	$\text{Ph}_2\text{NH} + \text{R}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H} \rightarrow$  $\text{R} = \text{Ar, CO}_2\text{H}; n = 1-8.$	ZnCl_2 , МВО, 4–8 мин	9	50–80	286
10	$\text{Ph}_2\text{NH} + \text{RCO}_2\text{H} \rightarrow$  $\text{R} = \text{Alk, Ar}.$	а) ZnCl_2 , МВО, 2.5–12 мин б) ZnCl_2 , Δ , 2.5–12 мин	7 7	57–98 18–53	287 287
11	$\text{RCHO} + \text{NH}_2\text{CONH}_2 +$  $\rightarrow$  $\text{R} = \text{Alk, Ar, Het}.$	а) SiO_2 , МВО, 2–6 мин б) Δ , 12 ч	14 13	70–93 15–77	288 288
12	$\text{R}^1\text{CHO} + \text{NH}_2\text{OH} +$  $\rightarrow$  $\text{R}^1 = \text{Alk, Ar}; \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{OEt, OBu}^t, \text{OBn}; \text{R}^2-\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2.$	а) МВО, 4–10 мин б) Δ , 12 ч	28 8	21–89 15–72	289 289
13	$\text{ArCHO} + \text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{R}^1 + \text{R}^2\text{NH}_2 \rightarrow$  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}.$	SiO_2 , МВО, 4 мин	8	62–94	290
14	 $+$  $+$ $\text{ArCHO} \rightarrow$  $\text{R} = \text{H, Me}; \text{X} = \text{O, S}; \text{Ar} = \text{Ph, } p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$	а) МВО, 15–20 мин б) EtOH , Δ , 40–48 ч	7 7	70–75 21–25	291 291
15	 $+$  $+$ $\text{ArCHO} \rightarrow$  $\text{R}^1 = \text{Me, Ph}; \text{R}^2 = \text{COMe, CO}_2\text{Et, CONH}_2, \text{CN}.$	а) ДМСО, ZnBr_2 , МВО, 20 мин б) Δ , 3 сут	10 10	55–91 14–86	292 292
16	$\text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 +$  $\rightarrow$  $\text{R}^1 = \text{H, Alk, Ar, Het, Hal, OMe}; \text{R}^2 = \text{Alk}; \text{R}^3 = \text{Alk, Ar}.$	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$, MeCN , МВО, 50–60 мин	44	30–98	293
17	 $\rightarrow$   $=$ (A),  (B).	а) POCl_3 , P_2O_5 , MeCN (A) или PhMe (B), МВО, 600 с (A) или 160 с (B) б) MeCN , Δ , 2 ч (B)	2 1	75 (A), 86 (B) 37 (B)	294 294
18	 $\rightarrow$  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, OAlk}; \text{R}^3 = \text{Alk, Ar}.$	$\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, МВО, 10–20 с	5	60–92	295

Таблица 24 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
19	 $R^1, R^2 = H, OMe, OBn; R^3 = Alk, Ar; X = Ts, SPh, COAr.$	KF/Al ₂ O ₃ , MBO, 20–420 с	12	16–86	295
20	 $R^1 = Alk, Ar; R^2 = H, Alk, Ar.$	TsOH, CHCl ₃ , MBO, 15 мин	15	87–99	296
21	 $R^1 = H, Hal, CF_3, OMe; R^2 = H, Alk; R^3 = Ph, OAlk.$	MBO, 15 мин	19	0–94	297
22		PhNO ₂ , MBO, 12 мин	1	80	298
23	 $R^1, R^2 = Alk.$	DMA, MBO, 6–10 мин	7	56–81	299
24		MBO, 3–5 мин	7	72–86	300
25	 $X = O, S.$	MBO, 15 мин	2	65–85	301

мер № 4), причем лучшим окислителем оказался нитрат мочевины. Симметричный дипиразолопиридин образуется при конденсации 5-амино-1,3-диметилпиразола с *n*-метилбензальдегидом (пример № 5). Производные хинолина получали трехкомпонентной конденсацией альдегидов, вторичных аминов и 2-азидобензофенонов (пример № 6), а поликонденсированные хинолины — конденсацией 2-аминозамещенных бензальдегидов или бензиминов с различными гетероциклами (пример № 7). Для синтеза акридинов использовали конденсацию диариламина с карбоновыми кислотами (реакция Бернтсена) (примеры №№ 8–10). Производные 1,4-дигидропиридина получали по методу Ганча (примеры №№ 11–15), а 1,2-дигидрохинолины — по Скраупу (пример № 16). Дигидроизохинолины синтезировали циклоконденсацией соответствующих амидов (пример № 17) или прямым окислением тетрагидроизохинолинов (примеры №№ 18, 19), а производные тетрагидроизохинолина —

микроволновой циклоконденсацией аминов (например, производных триптофана) с соединениями, имеющими карбонильную группу (пример № 20). В табл. 24 приведены также примеры получения различных хинолинонов (примеры № 21–23), октагидрохинолин-2,5-дионов (пример № 24) и гексагидропиридин-2,6-дионов (пример № 25).

Обычно время проведения реакций в условиях микроволновой активации существенно меньше, чем в условиях термической активации (примеры №№ 7, 14, 17); в некоторых случаях применение МВО приводит к увеличению выходов гетероциклов (см. примеры №№ 7, 10, 14, 17), что свидетельствует о наличии МВЭ.

6. Шестичленные гетероциклы с одним атомом кислорода

В табл. 25 приведены примеры образования в условиях МВО гетероциклов с одним атомом кислорода: замещенных

Таблица 25. Получение шестичленных гетероциклов с одним атомом кислорода.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1		AcONH ₄ , МВО, 4–8 мин	7	61–90	302
2		AcONH ₄ , МВО, 1.5–4 мин	7	89–96	303
3		Py–EtOH, МВО, 2–8 мин	6	61–91	304
4	 R = Me, Et.	K-10, МВО, 2–5 мин	4	65–90	305
5	 R ¹ = H, Me, Cl; R ² , R ³ = H, OMe.	DBU, Na ₂ SO ₄ , МВО, 20 мин	5	0–27	306

γ-пиранов (конденсацией кислоты Мельдрума с β-карбокси-β-цианостиролами (пример № 1) или бензилиденмалондинитрилами (пример № 2), трехкомпонентной конденсацией малондинитрила, ароматических альдегидов и 3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-она (пример № 3)), дигидропиранов (внутримолекулярной циклизацией гидроксикетонов (пример № 4)) и флавононов (внутримолекулярной циклоконденсацией халконов (пример № 5)).

Во всех примерах, за исключением № 5, время проведения реакции в условиях МВО составляет 1.5–8 мин, а выходы продуктов достигают 90%, что свидетельствует об эффективности данного способа активации.

в. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами

Микроволновая активация оказалась эффективной и при получении гетероциклических соединений с двумя атомами азота в цикле: производных пиразина, пиридазина, пиримидина (табл. 26, примеры №№ 1–11), пиримидопиримидинов (примеры №№ 12–14). 1,3-Оксазин-2-оны получали внутримолекулярной циклизацией замещенных семикарбазонов салицилового альдегида (табл. 26, пример № 15), а 1,4-бензотиазины — конденсацией 2-аминотиофенолов с β-дикетонами (пример № 16).

Таблица 26. Синтез шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1		МВО, 35–270 с	5	42–95	307
2		МВО, 62–270 с	5	28–70	307
3		SiO ₂ или KSF, ^a или KH ₂ PO ₄ , H ⁺ , МВО, 1–6 мин	17	8–94	308

Таблица 26 (продолжение).

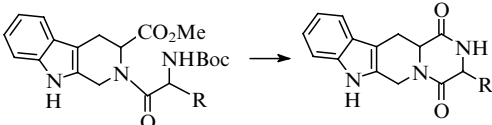
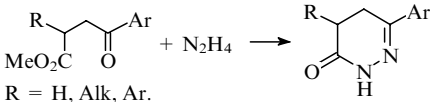
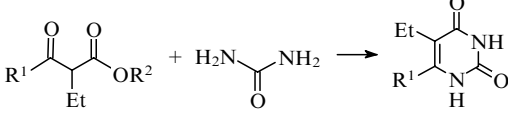
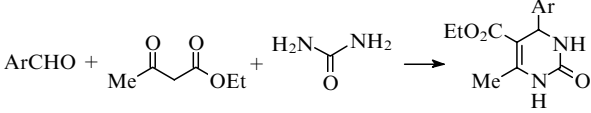
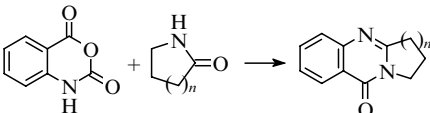
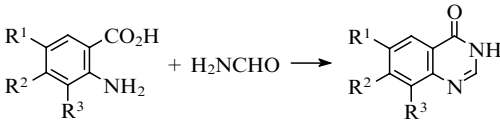
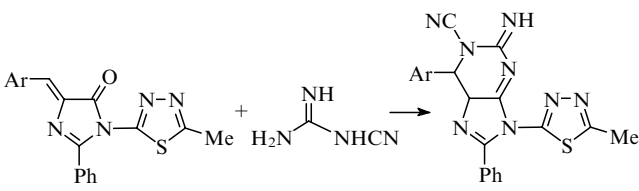
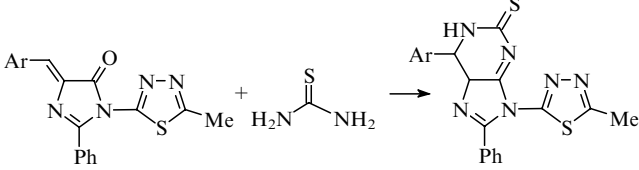
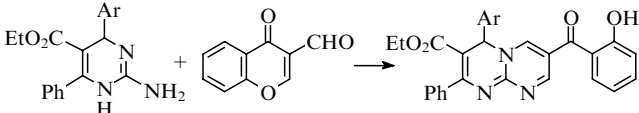
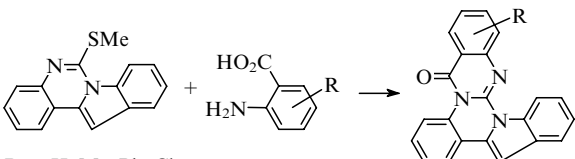
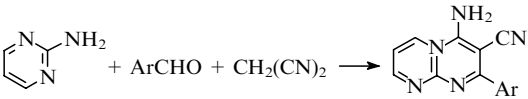
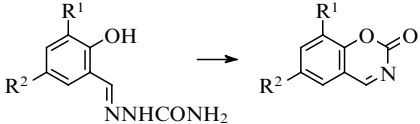
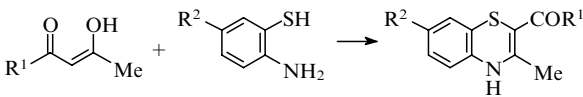
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
4	 R = H, Alk.	SiO ₂ , МВО, 5 мин	5	> 85	309
5	 R = H, Alk, Ar.	МВО, 1.5–12 мин	9	24–70	310
6	 R¹ = Me, CH₂Cl, Ph; R² = Me, Et.	МВО, 2–6 мин	7	77–93	311
7		FeCl ₃ ·6H ₂ O, МВО, 4–6 мин	8	87–95	312
8	 n = 1–3.	МВО, 6–8 мин	3	89–92	313
9	 R¹ = H, Alk, NO₂, Br, OH, OMe; R², R³ = H, OMe, Br.	a) МВО, 15–40 мин b) Δ, 6 ч	10 1	70–90 59	314 314
10		a) Al ₂ O ₃ , МВО, 7–8 мин b) Δ, 5–5.5 ч	3 3	89–95 65–71	245 245
11		a) Al ₂ O ₃ , МВО, 8–9 мин b) Δ, 3.5–4 ч	3 3	90–98 69–74	245 245
12		a) МВО, 20 мин b) EtOH, Δ, 4 ч	5 5	> 95 60–80	315 315
13	 R = H, Me, Ph, Cl.	Графит, МВО, 30 мин	4	14–90	316

Таблица 26 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
14		Пиперидин, МВО, 3 мин	1	85	317
15	 $R^1, R^2 = H, \text{Hal}, \text{OMe}, \text{NO}_2$	К-10, МВО, 1.5–3 мин	10	83–94	318
16	 $R^1 = \text{Me}, \text{Ar}, \text{OEt}; R^2 = H, \text{Me}, \text{Hal}, \text{OAlk}$	Al_2O_3 , МВО, 6–11 мин	14	69–85	319

^a Здесь и далее KSF — материал подложки.

Из приведенных в табл. 26 данных видно явное преимущество микроволновой активации перед термической.

г. Синтез шестичленных гетероциклов с тремя атомами азота

Примеры использования микроволновой активации в синтезе 1,2,4-триазинов и 1,3,5-триазинов приведены в табл. 27.

Особого внимания заслуживают результаты работы³²⁰, авторы которой на 12 модельных реакциях показали явные преимущества микроволновой активации перед термической. Используя оксид алюминия в качестве носителя, они добились количественных выходов 1,2,4-триазинов и ускорения реакции в 1000 раз. Этот пример является яркой демонстрацией действия МВЭ.

5. Гетероциклические соединения, содержащие 7 и более атомов в цикле

В табл. 28 приведены результаты применения микроволновой активации для получения гетероциклов с числом атомов

≥ 7 . Так, семичленные гетероциклы с двумя атомами азота получали конденсацией *o*-фенилендиаминов с кетонами в разных каталитических условиях (пример № 1), а также действием непредельных аминов на *N*-карбоксиантраниловый ангидрид (пример № 2). Производные 4,7-дигидро-1,2,4-триазепин-8-она образуются в результате конденсации гидразидов с ортоэфирами (пример № 3). Реакция *o*-амино-тиофенолов с α,β -ненасыщенным кетоном приводит к образованию 2,3-дигидро-1,5-бензотиазепинов (пример № 4). 8-Членный дибензодиазоцинохинолинон был получен из 3-гидроксикиназолинонов и *N*-карбоксиантранилового ангидрида (пример № 5). Тетраарилпорфирины образуются в результате циклоконденсации бензальдегидов с пирролом (пример № 6). Циклоконденсацию фталевой кислоты или ее производных использовали для синтеза фталоцианинов (пример № 7). Катионные циклофаны получены циклоконденсацией прециклофанов с *m*-терфенилдибромидом (пример № 8). Для синтеза биядерных фталоцианинов двух типов

Таблица 27. Получение 1,2,4- и 1,3,5-триазинов.

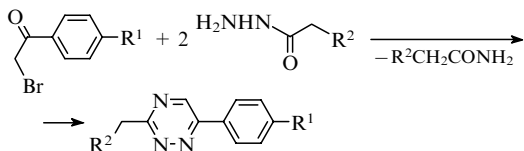
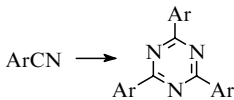
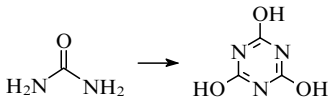
При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	 $R^1 = H, \text{Cl}, \text{NH}_2; R^2 = \text{Ar}, \text{OAr}$	a) МВО, 300–420 с b) SiO_2 , МВО, 90–120 с c) К-10, МВО, 95–120 с d) Al_2O_3 , МВО, 60–95 с e) Δ , 18–25 ч	12	60–64	320
2		a) $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ или $\text{Si}(\text{M})$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}, \text{Ti}$), МВО, 30–60 мин b) Δ , 1–24 ч	10	0–95	321
3		a) Графит, МВО, 1–3 мин b) Δ , 1–3 мин	2	10–61	322

Таблица 28. Синтез гетероциклов, содержащих 7 и более атомов в цикле.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
<i>Семичленные циклы</i>					
1	$R^1, R^2 = H, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{Cl}, \text{PhCO}; R^3, R^4 = H, \text{Alk}, \text{Ar}.$	a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$, МВО, 1 мин b) AcOH , МВО, 2–7 мин	6 12	73–85 90–99	323 324
2	$R = \text{Me}, \text{Alk}; X = H, \text{Hal}.$	a) МВО, 5 мин b) ДМФА, 60 мин	6 6	55–69 27–45	325 325
3	$R = \text{Alk}, \text{Ph}.$	a) EtOH , МВО, 3 ч b) Δ , 22 ч	2 3	38–47 8–74	326 326
4	$X = \text{Me}, \text{OMe}, \text{Hal}.$	a) KSF , МВО, 9–15 мин b) EtOH , HCl , Δ , 420–840 мин	6 6	59–71 50–62	327 327
<i>Восьмичленные циклы</i>					
5	$R = H, \text{Me}, \text{Et}.$	Монтмориλλονит, МВО, 7 мин	2	72–73	328
<i>16-Членные циклы</i>					
6	$R^1 - R^3 = H, \text{Me}, \text{Cl}, \text{OMe}, \text{NO}_2.$	EtCO_2H , МВО, 3–5 мин	8	4–43	329
7	$R = H, \text{Bu}^t; M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mn}.$	МВО, 3–10 мин	> 15	< 30–80 ^b	330

Таблица 28 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
8	R = H, Br, CO₂H, CO₂Me; X = CR' (R' = H, Me), N.	a) Na ₂ SO ₄ , MBO, 13–15 мин b) Δ, 5 сут	10 10	30–60 40–70	331 331
9		a) Zn(OAc) ₂ ·2 H ₂ O (2 экв.), o-Cl ₂ C ₆ H ₄ , MBO, 15 мин b) Zn(OAc) ₂ ·2 H ₂ O (20 экв.), o-Cl ₂ C ₆ H ₄ , MBO, 3 мин c) iso-C ₃ H ₁₁ OH, Δ, 14 ч	1 1 1	6.8 33 1.8	332 332 332
10		MBO, 5 мин	1	22 ^c	333

^a При использовании метилата лития образуется комплекс с двумя атомами лития; ^b при использовании вместо RC₆H₃(CN)₂ фталимида, фталевого ангидрида или RC₆H₃(CO₂H)₂ в присутствии мочевины выходы продуктов уменьшаются; ^c с выходом 28% образуется продукт монозамещения.

(№№ 9, 10) использовали циклоконденсацию 1,2-бис(3,4-дицианофеноксиметил)бензола.

XV. Органические соединения фосфора

Алкилфосфонаты в условиях МВО получали действием на триалкилфосфиты алкилгалогенидов (перегруппировка

Арбузова) (табл. 29, примеры №№ 1, 2) или альдегидов (модифицированная реакция Арбузова) (пример № 3); аминалфосфонаты — реакцией Кабачника–Филдса в отсутствие растворителя на твердой поверхности (примеры №№ 4, 5), а также с использованием катализаторов в ионной жидкости (пример № 6) или в 1,2-дихлорэтано (пример № 7). Фосфониевые соли образуются при взаимодействии

Таблица 29. Синтез фосфонатов, аминалфосфонатов и солей фосфония.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
1	$\text{AlkX} + \text{P}(\text{OEt})_3 \longrightarrow \text{Alk}-\text{P}(\text{OEt})_2$ $\text{X} = \text{Br}, \text{I}.$	MBO, 15–30 с	3	95–97	334
2	$\text{Alk}^1\text{Cl} + \text{P}(\text{OAlk}^2)_3 \longrightarrow \text{Alk}^1-\text{P}(\text{OAlk}^2)_2$	Al ₂ O ₃ , MBO, 5–15 мин	10	0–90	335

Таблица 29 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссыл- ки
3	$\text{R}^1\text{--R}^4 = \text{H, Alk, Cl.}$	Me ₃ SiCl, МВО, 5–10 мин	13	70–95	336
4	$\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{Alk, Ar; R}^2 = \text{H, Alk.}$	<i>a)</i> KSF, МВО, 3–8 мин <i>b)</i> PhMe, Δ, 5–12 ч	18 18	75–91 65–80	337 337
5	$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk, Ar.}$	<i>a)</i> Al ₂ O ₃ , МВО, 3–6 мин <i>b)</i> Δ, 4–8 ч	13 14	65–95 59–80	338 338
6		Yb(OTf) ₃ , (bmim)BF ₄ , МВО, 2 мин	6	83–100	339
7	$\text{R} \text{ — порфирин.}$	CdI ₂ , C ₂ H ₄ Cl ₂ , МВО, 9–10 мин	4	80–85	340
8	$\text{AlkX} + \text{PPh}_3 \longrightarrow [\text{Ph}_3\text{AlkP}]^+ \text{X}^-$ $\text{X} = \text{Br, I.}$	Ксилол, МВО, 30 с	3	> 99	334

трифенилфосфина с алкилгалогенидами (пример № 8). О наличии МВЭ можно судить по увеличению выхода продуктов в условиях МВО (примеры №№ 4, 5).

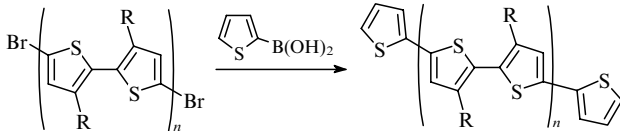
XVI. Прочие реакции

В табл. 30 приведено еще несколько примеров реакций, идущих в условиях МВО и не вошедших в табл. 1–29.

Таблица 30. Прочие реакции.

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссылки
1		Bu ₄ NBr/SiO ₂ , МВО, 2–4 мин	8	84–95	341
2	$n = 1, 2.$	InCl ₃ /SiO ₂ , МВО, 10–15 мин	18	53–89	342
3	$\text{AlkX} + \text{S} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{AlkS--SAlk}$ $\text{X} = \text{Cl, Br.}$	PEG-400, ДМФА <i>a)</i> МВО, 6–7 мин <i>b)</i> Δ, 4 ч	9 9	65–91 50–97	343
4	$\text{R}^1 = \text{Alk, Ph; R}^2 = \text{H, Alk; Y} = \text{O, S.}$	KSF или Амберлист 15, МВО, 15 мин	16	0–98	344

Таблица 30 (окончание).

При- мер №	Реакция	Условия проведения реакции	Коли- чество при- меров	Выход, %	Ссылки
5	$R^1-C(=O)-CH_2-R^2 + R^3SO_3H \longrightarrow R^1-C(=O)-CH(R^2)-OSO_2R^3$ $R^1 = \text{Alk, Ar}; R^2 = \text{Alk}; R^3 = \text{OTs, OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p.$	PhI(OAc) ₂ , MBO, 10–40 с	32	75–95	345
6	 $R = \text{H, Me}; n = 1, 2.$	a) Pd(OAc)₂, Bu₄NBr, K₂CO₃, H₂O–PhMe, MBO, 5 мин b) [Pd],^a KF/Al₂O₃, KOH, MBO, 4–10 мин	2 8 ^b	65–70 73–81	346 347

^a Использовали различные палладиевые катализаторы; ^b описано также получение других политиофенов общей формулы $X-\left(\text{S}-\text{C}_4\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\right)_n\text{Y}$ (X, Y = H, Br; R = H, Me; n = 2–6).

XVII. Заключение

История применения микроволновой технологии в органическом синтезе насчитывает всего два десятилетия. Можно сказать, что в настоящее время в основном происходит накопление эмпирического материала. Несмотря на то что число работ, в которых для нагрева и активации химических реакций использовалось СВЧ-излучение, уже превысило 2000, тем не менее на сегодняшний день не существует строгого теоретического обоснования наблюдающегося «специфического» микроволнового эффекта.

Анализ литературных данных показывает, что метод микроволновой активации химических процессов применим практически ко всем известным типам органических реакций. Конечный результат химической реакции, проводимой в условиях МВО, зависит главным образом от природы исходных реагентов (их структурных особенностей и распределения электронной плотности в молекулах), от механизма реакции (чем сильнее изменяется полярность реакционной среды в ходе взаимодействия, тем сильнее проявляется МВЭ), от времени и мощности МВО, а также от типа применяемых в реакции носителя, катализатора и растворителя. При этом указанные выше факторы необходимо рассматривать в совокупности для каждого конкретного типа реакции.

Во многих работах (см., например, работы^{5–7, 9, 12, 42} и др.) были предприняты попытки связать существующие на данный момент теоретические представления о физике микроволновых процессов с полученными экспериментальными результатами органических синтезов, проводимых в микроволновых условиях, однако авторы этих статей рассматривали далеко не все факторы, влияющие на конечный результат химической реакции. Так, до сих пор нет ответа на вопрос, как влияют тип носителя, длина волны и мощность микроволнового излучения на направление реакции, а также на ее химический и стереохимический выходы. После 2002 г. появились работы, в которых этим вопросам было уделено значительное внимание. Так, в обзоре³⁴⁸ рассматривается техника проведения микроволнового эксперимента, в работах^{349, 350} приводятся примеры успешного использования контролируемого СВЧ-нагрева в органическом синтезе, а в работе³⁵¹ описано влияние МВО на направление и стереохимию реакций.

Наблюдающийся рост числа публикаций, посвященных микроволновому синтезу, показывает возрастающий интерес химиков-органиков к использованию МВО для прове-

дения органического эксперимента. Уже появились первые монографии, посвященные микроволновому синтезу.^{352–354} Несомненно, что в последующие годы данный метод будет применяться все более широко (особенно при наличии его теоретического обоснования) как в лабораторных, так и в промышленных масштабах. Быстрота и простота эксперимента, энергосбережение и экономичность микроволновых реакций заслуживают того, чтобы пытаться оптимизировать условия проведения органического синтеза в условиях МВО.

Литература

- И.В.Кубракова. *Успехи химии*, **71**, 327 (2002)
- R.Gedye, F.Smith, K.Westaway, H.Ali, L.Baldisera, L.Laberge, J.Rousell. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 279 (1986)
- R.G.Giguere, T.L.Bray, S.M.Duncan, G.Mojetich. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4945 (1986)
- S.Caddick. *Tetrahedron*, **51**, 10403 (1995)
- И.В.Целинский, А.А.Астратъев, А.С.Брыков. *Журн. общ. химии*, **66**, 1699 (1996)
- L.Perreux, A.Loupy. *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001)
- P.Lindstrom, J.Tierney, B.Wathey, J.Westman. *Tetrahedron*, **57**, 9225 (2001)
- A.K.Bose, M.S.Manhas, S.N.Ganguly, A.H.Sharma, B.K.Banik. *Synthesis*, 1578 (2002)
- A.Loupy, A.Petit, J.Hamelin, F.Texier-Boullet, P.Jacquault, D.Mathe. *Synthesis*, 1213 (1998)
- R.S.Varma. *Green Chem.*, **1**, 43 (1999)
- R.S.Varma. *Tetrahedron*, **58**, 1235 (2002)
- S.Deshayes, M.Liagre, A.Loupy, J.-L.Luche, A.Petit. *Tetrahedron*, **55**, 10851 (1999)
- Н.Н.Романова, П.В.Кудан, А.Г.Гравис, Ю.Г.Бундель. *Химия гетероцикл. соединений*, 1308 (2000)
- A.de la Hoz, A.Diaz-Ortiz, A.Moreno, F.Langa. *Eur. J. Org. Chem.*, 3659 (2000)
- G.S.Hammond. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955)
- J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, A.Nagaraju, J.A.R.P.Sarma. *Synth. Commun.*, **32**, 893 (2002)
- J.-F.Zhou, J.-F.Zhou, Z.-C.Zou, J.-C.Feng. *Synth. Commun.*, **32**, 3389 (2002)
- D.Huang, J.-X.Wang, Y.Zgang, J.Tang. *Synth. Commun.*, **32**, 971 (2002)
- J.-R.Chervovier, F.Carreaux, J.P.Bazureau. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3581 (2002)
- A.Krutosikova, M.Lacova, M.Dandarova, J.Chovancova. *ARKIVOC*, **1**, 409 (2000)

21. A.-K.Pleier, H.Glas, M.Grosche, P.Sirsch, W.R.Thiel. *Synthesis*, **55** (2001)
22. A.Gellis, Y.Njoya, M.P.Crozet, P.Vanelle. *Synth. Commun.*, **31**, 1257 (2001)
23. C.Wang, S.Wang. *Synth. Commun.*, **32**, 3481 (2002)
24. J.Westman. *Org. Lett.*, **3**, 3745 (2001)
25. S.Frattini, M.Quai, E.Cereda. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6827 (2001)
26. X.Yu, X.Huang. *Synlett*, 1895 (2002)
27. C.Kuang, H.Senboku, M.Tokuda. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3893 (2001)
28. U.Bremberg, S.Lutsenko, N.-F.Kaiser, M.Larhed, A.Hallberg, C.Moberg. *Synthesis*, 1004 (2000)
29. N.-F.K.Kaiser, U.Bremberg, M.Larhed, C.Moberg, A.Hallberg. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3596 (2000)
30. O.Belda, C.Moberg. *Synthesis*, 1601 (2002)
31. D.Villemin, F.Caillot. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 639 (2001)
32. B.Sauvagnat, F.Lamaty, R.Lazaro, J.Martinez. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6371 (2000)
33. A.Sharifi, M.Mizraei, M.R.Naimi-Jamal. *Monatsh. Chem.*, **132**, 875 (2001)
34. S.-J.Ji, J.Lu, X.Zhu, J.Yang, J.-P.Lang, L.Wu. *Synth. Commun.*, **32**, 3069 (2002)
35. B.Desai, T.N.Danks. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5963 (2001)
36. H.Berthold, T.Schotten, H.Honig. *Synthesis*, 1607 (2002)
37. S.Ravichandran. *Synth. Commun.*, **31**, 2055 (2001)
38. K.S.A.Vallin, P.Emilsson, M.Larhed, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **67**, 6243 (2002)
39. J.-X.Wang, Z.Liu, Y.Hu, B.Wei, L.Bai. *Synth. Commun.*, **32**, 1607 (2002)
40. K.Olofsson, H.Sahlin, M.Larhed, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **66**, 544 (2001)
41. P.Nilsson, H.Gold, M.Larhed, A.Hallberg. *Synthesis*, 1611 (2002)
42. C.-H.Jun, J.-H.Chung, D.-Y.Lee, A.Loupy, S.Chatti. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4803 (2001)
43. M.Chakrabarty, R.Basak, N.Ghosh. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3913 (2001)
44. R.Ballini, G.Bosica, D.Fiorini. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8471 (2001)
45. U.Sharma, U.Bora, R.C.Boruah, J.S.Sandhu. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 143 (2002)
46. M.Kidwai, R.Venkataramanan, B.Dave. *Synth. Commun.*, **32**, 2161, (2002)
47. D.Michaud, J.Hamelin, F.Texier-Boullet, L.Toupet. *Tetrahedron*, **58**, 5865 (2002)
48. A.de la Hoz, A.Diaz-Ortiz, M.V.Gomez, J.A.Mayoral, A.Moreno, A.M.Sanchez-Migallon, E.Vazquez. *Tetrahedron*, **57**, 5421 (2001)
49. M.Sridhar, K.L.Krishna, J.M.Rao. *Tetrahedron*, **56**, 3539 (2000)
50. B.-C.Hong, Y.-J.Shr, J.-H.Liao. *Org. Lett.*, **4**, 663 (2002)
51. M.Iqbal, N.Vyse, J.Dauvergne, P.Evans. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7859 (2002)
52. S.Fischer, U.Groth, M.Jung, A.Schneider. *Synlett*, 2023 (2002)
53. L.Barriault, I.Denissova. *Org. Lett.*, **4**, 1371 (2002)
54. C.Kuang, H.Senboku, M.Tokuda. *Synlett*, 1439 (2000)
55. G.W.Kabalka, L.Wang, R.M.Pagni. *Synlett*, 676 (2001)
56. J.-X.Wang, Z.X.Liu, Y.L.Hu, B.G.Wei, L.Q.Kang. *Synth. Commun.*, **32**, 1937 (2002)
57. M.Xia, Y.G.Wang. *Chin. Chem. Lett.*, **13**, 1 (2002)
58. G.W.Kabalka, L.Wang, R.M.Pagni. *Tetrahedron*, **57**, 8017 (2001)
59. M.Erdelyi, A.Gogoll. *J. Org. Chem.*, **66**, 4165 (2001)
60. G.W.Kabalka, L.Wang, R.M.Pagni. *ARKIVOC*, **4**, 5 (2001)
61. G.W.Kabalka, L.Wang, R.M.Pagni. *Synlett*, 108 (2001)
62. D.Villemin, M.Heroux, V.Blott. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3701 (2001)
63. J.-X.Wang, B.Wei, Y.Hu, Z.Liu, Y.Fu. *Synth. Commun.*, **31**, 3527 (2001)
64. J.-X.Wang, B.Wei, D.Huang, Y.Hu, L.Bai. *Synth. Commun.*, **31**, 3337 (2001)
65. A.de la Hoz, A.Diaz-Ortiz, J.M.Fraile, M.V.Gomez, J.A.Mayoral, A.Moreno, A.Saiz, E.Vazquez. *Synlett*, 753 (2001)
66. A.Diaz-Ortiz, A.de la Hoz, F.Langa. *Green Chem.*, **2**, 165 (2000)
67. A.Diaz-Ortiz, A.de la Hoz, A.Moreno, P.Prieto, R.Leon, M.A.Herrero. *Synlett*, 2037 (2002)
68. D.Villemin, M.J.Gomez-Escalonilla, J.-F.Saint-Clair. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 635 (2001)
69. V.V.Namboodiri, R.S.Varma. *Green Chem.*, **3**, 146 (2001)
70. N.E.Leadbeater, M.Marco. *Org. Lett.*, **4**, 2973 (2002)
71. Y.Gong, W.He. *Org. Lett.*, **4**, 3803 (2002)
72. M.Chaouchi, A.Loupy, S.Marque, A.Petit. *Eur. J. Org. Chem.*, 1278 (2002)
73. Y.-J.Cherng. *Tetrahedron*, **56**, 8287 (2000)
74. A.Stadler, C.O.Kappe. *Org. Lett.*, **4**, 3541 (2002)
75. Y.-J.Cherng. *Tetrahedron*, **58**, 4931 (2002)
76. Y.-J.Cherng. *Tetrahedron*, **58**, 887 (2002)
77. Y.-J.Cherng. *Tetrahedron*, **58**, 1125 (2002)
78. N.Deka, J.C.Sarma. *J. Org. Chem.*, **66**, 1947 (2001)
79. M.Kidwai, P.Misra, B.Dave, K.R.Bhushan, R.K.Saxena, M.Singh. *Monatsh. Chem.*, **131**, 1207 (2000)
80. E.Veverkova, M.Meciarova, B.Gotov, S.Toma. *Green Chem.*, **4**, 361 (2002)
81. K.Fodor-Csorba, G.Galli, S.Holly, E.Gacs-Baitz. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3789 (2002)
82. P.S.Kiuru, K.Wahala. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3411 (2002)
83. J.R.Jones, W.J.S.Lockley, S.-Y.Lu, S.P.Thompson. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 331 (2001)
84. M.R.Chappelle, B.B.Kent, J.R.Jones, S.-Y.Lu, A.D.Morgan. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5117 (2002)
85. B.V.S.Reddy, R.Srinivas, J.S.Yadav, T.Ramalingam. *Synth. Commun.*, **32**, 219 (2002)
86. S.Lutsenko, C.Moberg. *Tetrahedron: Asymmetry*, **12**, 2529 (2001)
87. F.Kazemi, A.R.Kiasat. *Synth. Commun.*, **32**, 2255 (2002)
88. J.-C.Feng, B.Liu, L.Dai, X.-L.Yang, S.-J.Tu. *Synth. Commun.*, **31**, 1875 (2001)
89. G.W.Kabalka, L.Wang, R.M.Pagni. *Green Chem.*, **3**, 261 (2001)
90. J.-X.Wang, X.Fu, D.Huang, Y.Hu. *Synth. Commun.*, **32**, 1903 (2002)
91. A.A.-H.Abdel-Rahman, E.S.H.El Ashry. *Synlett*, 2043 (2002)
92. J.-B.Daskiewicz, C.Bayet, D.Barron. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7241 (2001)
93. B.P.Bandgar, S.P.Kasture. *Monatsh. Chem.*, **132**, 1101 (2001)
94. A.S.Gajare, D.P.Sabde, M.S.Shingare, R.D.Wakharkar. *Synth. Commun.*, **32**, 1549 (2002)
95. B.P.Bandgar, V.S.Sadavarte, S.V.Bettigeri. *Monatsh. Chem.*, **133**, 345 (2002)
96. A.Bengtson, A.Hallberg, M.Larhed. *Org. Lett.*, **4**, 1231 (2002)
97. S.Chatti, M.Bortolussi, A.Loupy. *Tetrahedron*, **56**, 5877 (2000)
98. S.Chatti, M.Bortolussi, A.Loupy. *Tetrahedron*, **57**, 4365 (2001)
99. Y.Peng, G.Song. *Green Chem.*, **4**, 349 (2002)
100. V.A.Yoyloyan, M.Siu, J.M.R.Belanger, J.R.J.Pare. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9023 (2002)
101. H.Yang, Y.Peng, G.Song, X.Qian. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 9043 (2001)
102. G.V.Salmonia, A.Neves, E.L.Doll'Oglio, C.Zucco. *Synth. Commun.*, **31**, 3323 (2001)
103. C.Villa, M.T.Genta, A.Bargagna, E.Mariani, A.Loupy. *Green Chem.*, **3**, 196 (2001)
104. G.Gopalakrishnan, V.Kasinath, N.D.P.Singh. *Org. Lett.*, **4**, 781 (2002)
105. B.A.B.Prasad, R.Sanghi, V.K.Singh. *Tetrahedron*, **58**, 7355 (2002)
106. M.Nuchter, B.Ondruschka, W.Lautenschlager. *Synth. Commun.*, **31**, 1277 (2001)
107. R.N.de Oliveira, J.R.de Freitas Filho, R.M.Srivastava. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2141 (2002)
108. B.Shanmugasundaram, A.K.Bose, K.K.Balasubramanian. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6795 (2002)
109. V.V.Namboodiri, R.S.Varma. *Chem. Commun.*, 342 (2002)
110. B.P.Bandgar, S.P.Kasture. *J. Chin. Chem. Soc.*, **48**, 877 (2001)
111. A.Khalafi-Nezhad, R.F.Alamdari, N.Zekri. *Tetrahedron*, **56**, 7503 (2000)
112. J.C.Lee, H.-J.Park, J.Y.Park. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5661 (2002)
113. M.M.Mojtahedi, M.R.Saidi, M.Bolourtchian, J.S.Shirzi. *Monatsh. Chem.*, **132**, 655 (2001)
114. S.Balalaie, M.Golizheh, M.S.Hashtroudi. *Green Chem.*, **2**, 277 (2000)
115. B.Kaboudin, R.Nazari. *Synth. Commun.*, **31**, 2245 (2001)

116. B.Das, K.V.N.S.Srinivas. *Synth. Commun.*, **32**, 3027 (2002)
117. M.M.Heravi, R.Hekmatshoar, V.S.Beheshtiha, M.Ghassemzadeh. *Monatsh. Chem.*, **132**, 651 (2001)
118. M.M.Heravi, D.Ajami, M.Ghassemzadeh, K.Tabar-Hydar. *Synth. Commun.*, **31**, 2097 (2001)
119. A.R.Hajipour, S.E.Mallakpour, I.Mohammadpoor-Baltork, H.Adibi. *Synth. Commun.*, **31**, 1625 (2001)
120. K.S.A.Vallin, M.Larhed, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **66**, 4340 (2001)
121. J.Marquié, A.Laporterie, J.Dubac, N.Roques. *Synlett*, 493 (2001)
122. H.Loghmani-Khouzani, M.M.Sadeghi, J.Safari, A.Miniaefar. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4363 (2001)
123. J.-X.Wang, B.Wei, Y.Hu, Z.Liu, Y.Yang. *Synth. Commun.*, **31**, 3885 (2001)
124. J.-X.Wang, Y.Yang, B.Wei, Y.Hu, Y.Fu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1381 (2002)
125. B.P.Bandgar, S.S.Makone, S.R.Kulkarni. *Monatsh. Chem.*, **131**, 417 (2000)
126. C.Wang, M.Li. *Synth. Commun.*, **32**, 3469 (2002)
127. Y.Peng, G.Song, X.Qian. *Synth. Commun.*, **31**, 3735 (2001)
128. G.L.Kad, M.Bhandari, J.Kaur, R.Rathe, J.Singh. *Green Chem.*, **3**, 275 (2001)
129. M.M.Heravi, V.S.Beheshtiha, M.Ghassemzadeh, R.Hekmatshoar, N.Sarmad. *Monatsh. Chem.*, **131**, 187 (2000)
130. M.M.Heravi, D.Ajami, M.Tajbakhsh, M.Ghassemzadeh. *Monatsh. Chem.*, **131**, 1109 (2000)
131. J.-F.Zhou, S.-J.Tu, J.-S.Feng. *Synth. Commun.*, **32**, 959 (2002)
132. L.Nagarapu, N.Ravirala, D.Akewar. *Synth. Commun.*, **32**, 2195 (2002)
133. Y.S.Yadav, B.V.S.Reddy, M.S.K.Reddy, G.Sabitha. *Synlett*, 1134 (2001)
134. R.Hosseinzadeh, A.Sharifi, K.Tabar-Heydar, F.Mohsenzadeh. *Monatsh. Chem.*, **133**, 1413 (2002)
135. M.M.Heravi, D.Ajami, B.Mohajerani, M.Tajbakhsh, M.Ghassemzadeh, K.Tabar-Hydar. *Monatsh. Chem.*, **132**, 881 (2001)
136. K.Aghapoor, M.M.Heravi, M.A.Nooshabadi, M.Ghassemzadeh. *Monatsh. Chem.*, **133**, 107 (2002)
137. A.Stadler, S.Pichler, G.Horeis, C.O.Kappe. *Tetrahedron*, **58**, 3177 (2002)
138. F.Chemat. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5555 (2002)
139. Y.Y.Kozyrkov, A.Pukin, O.G.Kulinkovich, J.Ollivier, J.Salaun. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6399 (2000)
140. A.Steinreiber, A.Stadler, S.F.Mayer, K.Faber, C.O.Kappe. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6283 (2001)
141. Z.Zhang, L.Zhou, M.Zhang, H.Wu, Z.Chen. *Synth. Commun.*, **31**, 2435 (2001)
142. X.Liao, G.S.V.Raghavan, V.A.Yaylayan. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 45 (2002)
143. L.J.Liu, L.Q.Liao, C.Zhang, F.He, R.X.Zhuo. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 761 (2001)
144. L.J.Liu, C.Zhang, L.Q.Liao, X.L.Wang, R.X.Zhuo. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 663 (2001)
145. A.Stadler, C.O.Kappe. *Eur. J. Org. Chem.*, 919 (2001)
146. A.Stadler, C.O.Kappe. *Tetrahedron*, **57**, 3915 (2001)
147. S.Caddick, A.J.McCarroll, D.A.Sandham. *Tetrahedron*, **57**, 6305 (2001)
148. Y.Bai, J.Lu, H.Gan, Z.Wang. *Synth. Commun.*, **32**, 2549 (2002)
149. N.Deka, A.-M.Mariotte, A.Boumendjel. *Green Chem.*, **3**, 263 (2001)
150. W.-C.Shieh, S.Dell, O.Repic. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5607 (2002)
151. S.Crosignani, P.D.White, B.Linclau. *Org. Lett.*, **4**, 2961 (2002)
152. B.P.Bandhar, S.P.Kasture, V.T.Kamble. *Synth. Commun.*, **31**, 2255 (2001)
153. S.Paul, P.Nanda, R.Gupta, A.Loupy. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4261 (2002)
154. G.Gopalakrishnan, N.D.P.Singh, V.Kasinath, M.S.R.Krishnan, R.Malathi, S.S.Rajan. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6577 (2001)
155. F.M.Bautista, J.M.Campelo, A.García, D.Luna, J.M.Marinás, A.A.Romero. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 227 (2002)
156. H.M.Meshram, Y.S.S.Ganesh, K.Chandra Sekhar, J.S.Yadav. *Synlett*, 993 (2000)
157. A.Vass, J.Dudas, J.Toth, R.S.Varma. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5347 (2001)
158. H.J.Yang, W.H.Sun, Z.L.Li, Z.Ma. *Chin. Chem. Lett.*, **13**, 3 (2002)
159. D.D.Laskar, D.Prajapati, J.S.Sandhu. *Synth. Commun.*, **31**, 1427 (2001)
160. J.D.Fields, P.J.Kropp. *J. Org. Chem.*, **65**, 5937 (2000)
161. N.Meddad, M.Rahmouni, A.Derdour, J.P.Bazureau, J.Hamelin. *Synthesis*, 581 (2001)
162. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, G.M.Kumar, C.Madan. *Synlett*, 1781 (2001)
163. M.Jeselnik, R.S.Varma, S.Polanc, M.Kosevar. *Chem. Commun.*, 1716 (2001)
164. M.Jeselnik, R.S.Varma, S.Polanc, M.Kosevar. *Green Chem.*, **4**, 35 (2002)
165. J.A.Seijas, M.P.Vazquez-Tato, M.M.Martinez. *Synlett*, 875 (2001)
166. I.Bytschkov, S.Doye. *Eur. J. Org. Chem.*, 4411 (2001)
167. N.N.Romanova, A.G.Gravis, P.V.Kudan, Y.G.Bundel. *Mendeleev Commun.*, 26 (2001)
168. K.B.Lindsay, M.Tang, S.G.Pyne. *Synlett*, 731 (2002)
169. L.Favretto, W.A.Nugent, G.Licini. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2581 (2002)
170. J.R.Harding, J.R.Jones, S.-Y.Lu, R.Wood. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9487 (2002)
171. R.Touzani, A.Ramdani, T.Ben-Hadda, S.El Kadiri, O.Mauru, H.Le Bozec, P.H.Dixneuf. *Synth. Commun.*, **31**, 1315 (2001)
172. H.Rodriguez, R.Perez, M.Suarez, A.Lam, N.Cabrales, A.Loupy. *Heterocycles*, **55**, 291 (2001)
173. W.J.Lao, Y.H.Zhang, Y.Q.Liu, Q.J.Wu, Z.X.Huang, Q.Y.Ou. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 321 (2001)
174. G.Su, X.Li, H.Wan. *Synth. Commun.*, **32**, 381 (2002)
175. G.R.Brown, A.J.Foubister, C.A.Roberts, S.L.Wells, R.Wood. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3917 (2001)
176. A.Sharifi, R.Hosseinzadeh, M.Mirzaei. *Monatsh. Chem.*, **133**, 329 (2002)
177. Y.Wan, M.Alterman, A.Hallberg. *Synthesis*, 1597 (2002)
178. G.Luo, L.Chen, G.S.Poindexter. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5739 (2002)
179. P.G.Reddy, S.Baskaran. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6775 (2001)
180. J.H.M.Lange, L.J.F.Hofmeyer, F.A.S.Hout, S.J.M.Osnaburg, P.C.Verveer, C.G.Kruse, R.W.Feenstra. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1101 (2002)
181. R.E.Austin, J.F.Okonya, D.R.S.Bond, F.Al-Obeidi. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6169 (2002)
182. A.Canete, M.X.Melendrez, C.Saitz, A.L.Zanocco. *Synth. Commun.*, **31**, 2143 (2001)
183. M.S.Daga, M.Toddei, G.Varchi. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5191 (2001)
184. L.Perreux, A.Loupy, F.Volatron. *Tetrahedron*, **58**, 2155 (2002)
185. F.Massicot, R.Plantier-Royon, C.Portella, D.Saleur, A.V.R.L.Sudha. *Synthesis*, 2441 (2001)
186. M.Kidwai, P.Misra, K.R.Bhushan, R.K.Saxena, M.Singh. *Monatsh. Chem.*, **131**, 937 (2000)
187. M.M.Blanco, G.J.Levin, C.B.Schapira, I.A.Perillo. *Heterocycles*, **57**, 1881 (2002)
188. H.J.Olivos, P.G.Alluri, M.M.Reddy, D.Salony, T.Kodadek. *Org. Lett.*, **4**, 4057 (2002)
189. F.-Z.Zadani, J.Hamelin, A.Derdour. *Synth. Commun.*, **32**, 3525 (2002)
190. E.Petricci, M.Botta, F.Corelli, C.Mugnaini. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6507 (2002)
191. Г.А.Голубева, Н.И.Ворожцов, Л.А.Свиридова. *Химия гетероцикл. соединений*, 634 (2000)
192. Y.Peng, G. Song, X.Qian. *Synth. Commun.*, **31**, 1927 (2001)
193. H.-Z.Li, J.-S.Zhang, Y.-M.Zhou, T.-S.Li. *Synth. Commun.*, **32**, 927 (2002)
194. E.Cros, M.Planas, E.Bardajf. *Synthesis*, 1313 (2001)
195. B.M.Barchin, A.M.Cuadro, J.Alvarez-Builla. *Synlett*, 343 (2002)
196. S.G.Sudrik, S.P.Chavan, K.R.S.Chandrakumar, S.Pal, S.K.Date, S.P.Chavan, H.R.Sonawane. *J. Org. Chem.*, **67**, 1574 (2002)
197. Y.Wan, M.Alterman, M.Larhed, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **67**, 6232 (2002)
198. A.Sharifi, F.Mohsenzadeh, M.M.Mojtahedi, M.R.Saidi. *Synth. Commun.*, **31**, 431 (2001)

199. B.M.Khadilkar, V.R.Madyar. *Synth. Commun.*, **32**, 1731 (2002)
200. K.V.N.S.Srinivas, E.Bolla Reddy, B.Das. *Synlett*, 625 (2002)
201. R.Olsson, H.C.Hansen, C.-M.Andersson. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 7947 (2000)
202. M.Gupta, S.Paul, R.Gupta. *Synth. Commun.*, **31**, 53 (2001)
203. R.Rico-Gomez, F.Najera, J.M.Lopez-Romero, P.Canada-Rudner. *Heterocycles*, **53**, 2275 (2000)
204. J.-P.Li, Q.-F.Luo, Y.-L.Wang, H.Wang. *J. Chin. Chem. Soc.*, **48**, 73 (2001)
205. L.Bai, K.Li, S.Li, J.-X.Wang. *Synth. Commun.*, **32**, 1001 (2002)
206. Z.Li, X.C.Wang. *Chin. Chem. Lett.*, **13**, 717 (2002)
207. G.Zhang, Z.Li, X.Wang. *Synth. Commun.*, **32**, 3107 (2002)
208. Z.Li, X.Wang. *Synth. Commun.*, **32**, 3087 (2002)
209. B.Das, C.Ramesh, P.Madhusudhan. *Synlett*, 1599 (2000)
210. H.Koshima, M.Hamada, M.Tani, S.Iwasaki, F.Sato. *Heterocycles*, **57**, 2145 (2002)
211. R.Hekmatshoar, M.M.Heravi, Y.S.Beheshtiha, K.Asadolah. *Monatsh. Chem.*, **133**, 111 (2002)
212. A.Hegedus, A.Cwik, Z.Hell, Z.Horvath, A.Esek, M.Uzsoki. *Green Chem.*, **4**, 618 (2002)
213. N.Lingaiah, R.Narendar. *Synth. Commun.*, **32**, 2391 (2002)
214. M.Alterman, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **65**, 7984 (2000)
215. M.C.Law, K.-Y.Wong, T.H.Chan. *Green Chem.*, **4**, 328 (2002)
216. R.S.Varma, V.V.Namboodiri. *Chem. Commun.*, 643 (2001)
217. V.V.Namboodiri, R.S.Varma. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5381 (2002)
218. B.M.Chanda, R.Vyas, A.V.Bedekar. *J. Org. Chem.*, **66**, 30 (2001)
219. U.R.Pillai, E.Sahle-Demessie, R.S.Varma. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2909 (2002)
220. L.D.S.Yadav, R.Kapoor. *Synthesis*, 2344 (2002)
221. M.S.Manhas, B.K.Banik, A.Mathur, J.E.Vincent, A.K.Bose. *Tetrahedron*, **56**, 5587 (2000)
222. A.K.Bose, B.K.Banik, C.Mathur, D.R.Wagle, M.S.Manhas. *Tetrahedron*, **56**, 5603 (2000)
223. M.R.Linder, J.Podlech. *Org. Lett.*, **3**, 1849 (2001)
224. B.F.Bonini, C.Femoni, M.Comes-Franchini, M.Fochi, G.Mazzanti, A.Ricci, G.Varchi. *Synlett*, 1092 (2001)
225. M.Kidwai, P.Sapra, K.R.Bhushan, R.K.Saxena, R.Gupta, M.Singh. *Monatsh. Chem.*, **131**, 85 (2000)
226. M.Longchar, U.Bora, R.S.Boruah, J.S.Sandhu. *Synth. Commun.*, **32**, 3611 (2002)
227. L.D.S.Yadav, R.Kapoor. *Synthesis*, 1502 (2002)
228. B.C.Ranu, A.Hajra. *Tetrahedron*, **57**, 4767 (2001)
229. Т.Липиньска. *Химия гетероцикл. соединений*, 256 (2001)
230. A.Finaru, A.Berthault, T.Besson, G.Guillaumet, S.Berteina-Raboin. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 787 (2002)
231. A.Finaru, A.Berthault, T.Besson, G.Guillaumet, S.Berteina-Raboin. *Org. Lett.*, **4**, 2613 (2002)
232. M.Travnicek, M.Potacek. *ARKIVOC*, **5**, 156 (2001)
233. N.S.Wilson, C.R.Sarko, G.P.Roth. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8939 (2001)
234. R.M.Dinica, I.I.Druta, C.Pettinari. *Synlett*, 1013 (2000)
235. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, M.A.Rasheed, H.M.S.Kumar. *Synlett*, 487 (2000)
236. D.Villemin, L.Liao. *Synth. Commun.*, **31**, 1771 (2001)
237. M.Mihara, Y.Ishino, S.Minakata, M.Komatsu. *Synlett*, 1526 (2002)
238. M.R.Saidi, F.Rajabi. *Heterocycles*, **55**, 1805 (2001)
239. G.W.Kabalka, L.Wang, R.M.Pagni. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6049 (2001)
240. D.Bogdal, M.Warzala. *Tetrahedron*, **56**, 8769 (2000)
241. H.M.Meshram, K.C. Sekhar, Y.S.S.Ganesh, J.S.Yadav. *Synlett*, 1273 (2000)
242. J.M.Fraile, J.I.Garcia, M.A.Gomez, A.de la Hoz, J.A.Mayoral, A.Voreno, P.Prieto, L.Salvatella, E.Vazquez. *Eur. J. Org. Chem.*, 2891 (2001)
243. V.Molteni, M.M.Hamilton, L.Mao, C.M.Crane, A.P.Termin, D.M.Wilson. *Synthesis*, 1669 (2002)
244. S.Paul, M.Gupta, R.Gupta, A.Loupy. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3827 (2001)
245. M.Kidwai, P.Sapra, K.R.Bhushan, P.Misra. *Synthesis*, 1509 (2001)
246. F.Langa, P.de la Cruz, E.Espildora, A.de la Hoz, J.L.Bourdelaude, L.Sanchez, N.Martin. *J. Org. Chem.*, **66**, 5033 (2001)
247. S.Balalaie, A.Arabanian, M.S.Hashtroudi. *Monatsh. Chem.*, **131**, 945 (2000)
248. S.Balalaie, A.Arabanian. *Green Chem.*, **2**, 274 (2000)
249. P.M.Fresneda, P.Molina, M.A.Sanz. *Synlett*, 218 (2001)
250. K.Bougrin, A.Loupy, A.Petit, B.Daou, M.Soufiaoui. *Tetrahedron*, **57**, 163 (2001)
251. Y.Njoya, N.Boufatah, A.Gellis, P.Rathelot, M.P.Crozet, P.Vanelle. *Heterocycles*, **57**, 1423 (2002)
252. C.V.Reddy, V.V.V.N.S.R.Rao, B.Narsaiah, P.S.Rao. *Synth. Commun.*, **32**, 2467 (2002)
253. J.Lu, B.Yang, Y.Bai. *Synth. Commun.*, **32**, 3703 (2002)
254. S.Paul, M.Gupta, R.Gupta, A.Loupy. *Synthesis*, 75 (2001)
255. L.Ohberg, J.Westman. *Synlett*, 1893 (2001)
256. A.I.Khodair, J.Nielsen. *Heterocycles*, **57**, 1017 (2002)
257. J.Fraga-Dubreuil, J.R.Chervovier, J.P.Bazureeau. *Green Chem.*, **2**, 226 (2000)
258. G.Cardillo, L.Gentilucci, M.Gianotti, A.Tolomelli. *Tetrahedron*, **57**, 2807 (2001)
259. T.-J.Lu, G.-M.Tzeng. *J. Chin. Chem. Soc.*, **47**, 189 (2000)
260. P.Micuch, L.Fisera, M.K.Cyranski, T.M.Krygowski, J.Krajcik. *Tetrahedron*, **56**, 5465 (2000)
261. F.Langa, P.de la Cruz, E.Espildora, A.Gonzalez-Cortes, A.de la Hoz, V.Lopez-Arza. *J. Org. Chem.*, **65**, 8675 (2000)
262. M.A.P.Martins, P.Beck, W.Cunico, C.M.P.Pereira, A.P.Sinhorin, R.F.Blanco, R.Peres, H.G.Bonacorso, N.Zanatta. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 7005 (2002)
263. R.S.Kusurkar, U.D.Kannadkar. *Synth. Commun.*, **31**, 2235 (2001)
264. S.J.Tantray, K.V.Suresh Babu, V.V.Suresh Babu. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9461 (2002)
265. G.Cardillo, L.Gentilucci, M.Gianotti, A.Tolomelli. *Synlett*, 1309 (2000)
266. N.Kuhnert, T.N.Danks. *Green Chem.*, **3**, 68 (2001)
267. L.Tao, L.L.Zhang, S.J.Shen, X.P.Hau. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 763 (2001)
268. A.R.Katritzky, S.K.Singh. *J. Org. Chem.*, **67**, 9077 (2002)
269. A.Dandia, R.Singh, H.Sachdeva, K.Arya. *J. Fluorine Chem.*, **111**, 61 (2001)
270. C.T.Brain, S.A.Brunton. *Synlett*, 382 (2001)
271. S.Joshi, A.V.Karnik. *Synth. Commun.*, **32**, 111 (2002)
272. X.Wang, Z.Li, Z.Zhang, Y.Da. *Synth. Commun.*, **31**, 1907 (2001)
273. X.Wang, Z.Li, B.Wei, J.Yang. *Synth. Commun.*, **32**, 1097 (2002)
274. A.A.Kiryanov, P.Sampson, A.J.Seed. *J. Org. Chem.*, **66**, 7925 (2001)
275. X.Wang, Z.Li, Y.Da, B.Wei. *Synth. Commun.*, **31**, 2537 (2001)
276. Z.Li, X.Wang, Y.Da. *Synth. Commun.*, **31**, 1829 (2001)
277. X.Wang, Z.Li, Y.Da. *Synth. Commun.*, **31**, 19 (2001)
278. M.C.Bagley, R.Linn, X.Xiong. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8331 (2002)
279. E.Van der Eycken, P.Appukkuttan, W.De Borggraeve, W.Dehaen, D.Dallinger, C.O.Kappe. *J. Org. Chem.*, **67**, 7904 (2002)
280. A.Diaz-Ortiz, A.de la Hoz, P.Prieto, J.R.Carrillo, A.Moreno, H.Neunhoeffer. *Synlett*, 236 (2001)
281. M.Anniyappan, D.Muralidharan, P.T.Perumal. *Tetrahedron*, **58**, 5069 (2002)
282. A.Esteves-Souza, A.Echevarria, I.Vencato, M.L.Jimeno, J.Elguero. *Tetrahedron*, **57**, 6147 (2001)
283. N.S.Wilson, C.R.Sarco, G.P.Roth. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 581 (2002)
284. A.Perzyna, R.Houssin, D.Barbry, J.-P.Hénichart. *Synlett*, 2077 (2002)
285. H.Koshima, K.Kutsunai. *Heterocycles*, **57**, 1299 (2002)
286. E.Veverkova, M.Noskova, S.Toma. *Synth. Commun.*, **32**, 729 (2002)
287. J.A.Seijas, M.P.Vazquez-Tato, M.M.Martinez, J.Rodriguez-Parga. *Green Chem.*, **4**, 390 (2002)
288. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, P.T.Reddy. *Synth. Commun.*, **31**, 425 (2001)
289. L.Öhberg, J.Westman. *Synlett*, 1296 (2001)
290. S.Balalaie, E.Kowsari. *Monatsh. Chem.*, **132**, 1551 (2001)

291. J.Quiroga, C.Cisneros, B.Insuasty, R.Abonia, M.Nogueras, A.Sanches. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5625 (2001)
292. M.C.Bagley, N.Singh. *Synlett*, 1718 (2002)
293. M.-E.Theoclitou, L.A.Robinson. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3907 (2002)
294. F.Sánchez-Sancho, E.Mann, B.Herradón. *Synlett*, 509 (2000)
295. C.C.Silveira, C.R.Bernardi, A.L.Braga, T.S.Kaufman. *Synlett*, 907 (2002)
296. C.-Y.Wu, C.-M.Sun. *Synlett*, 1709 (2002)
297. J.H.M.Lange, P.C.Verveer, S.J.M.Osnabrug, G.M.Visser. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1367 (2001)
298. P.M.Fresnega, P.Molina, S.Delgado. *Tetrahedron*, **57**, 6197 (2001)
299. M.S.Khajavi, A.A.Mohammadi, S.S.S.Hosseini. *Synth. Commun.*, **31**, 3647 (2001)
300. S.Tu, Q.Wei, H.Ma, D.Shi, Y.Gao, G.Cui. *Synth. Commun.*, **31**, 2657 (2001)
301. J.A.Seijas, M.P.Vasquez-Tato, C.Conzalez-Bande, M.M.Martinez, B.Pacios-Lopez. *Synlett*, 999 (2001)
302. S.Tu, H.Wang, J.Feng, A.Tang, J.Feng. *Synth. Commun.*, **31**, 2663 (2001)
303. S.-J.Tu, Y.Gao, C.Guo, D.Shi, Z.Lu. *Synth. Commun.*, **32**, 2137 (2002)
304. J.-F.Zhou, S.-J.Tu, H.-Q.Zhu, S.-J.Zhi. *Synth. Commun.*, **32**, 3363 (2002)
305. L.J.Krstic, S.Sukdolac, S.Solujic. *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**, 325 (2002)
306. T.Patonay, R.S.Varma, A.Vass, A.Levai, J.Dudas. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1403 (2001)
307. S.Goswami, A.K.Adak. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8371 (2002)
308. E.Vaquez, A.de la Hoz, N.Elander, A.Moreno, S.Stone-Elander. *Heterocycles*, **55**, 109 (2001)
309. S.K.Pandey, K.K.Awasthi, A.K.Saxena. *Tetrahedron*, **57**, 4437 (2001)
310. C.Meenakshi, V.Ramamoorthu, S.Muthusubramanian, S.Sivasubramanian. *Synth. Commun.*, **31**, 645 (2001)
311. M.M.Mojtahedi, M.R.Saidi, J.S.Shirzi, M.Bolourtchian. *Synth. Commun.*, **32**, 851 (2002)
312. S.-J.Tu, J.-F.Zhou, P.-J.Cai, H.Wang, J.-C.Feng. *Synth. Commun.*, **32**, 147 (2002)
313. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1905 (2002)
314. F.-R.Alexandre, A.Bereibar, T.Besson. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 3911 (2002)
315. J.J.V.Eynde, N.Necq, O.Kataeva, C.O.Kappe. *Tetrahedron*, **57**, 1785 (2001)
316. L.Domon, C.Le Coeur, A.Grelard, V.Thierry, T.Besson. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6671 (2001)
317. F.M.A.El Latif, M.A.Barsy, A.M.Aref, K.U.Sadek. *Green Chem.*, **4**, 196 (2002)
318. L.D.S.Yadav, S.Singh, A.Singh. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8551 (2002)
319. S.Paul, R.Gupta, A.Loupy, B.Rani, A.Dandia. *Synth. Commun.*, **31**, 711 (2001)
320. M.Kidwai, P.Sapra, K.R.Bhushan, P.Misra. *Synth. Commun.*, **31**, 1639 (2001)
321. A.Díaz-Ortiz, A.de la Hoz, A.Moreno, A.Sánchez-Migallon, G.Valiente. *Green Chem.*, **4**, 339 (2002)
322. F.Chemat, M.Poux. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3693 (2001)
323. B.Kaboudin, K.Navaee. *Heterocycles*, **55**, 1443 (2001)
324. M.Pozarentzi, J.Stephanidou-Stephanatou, C.A.Tsoleridis. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1755 (2002)
325. V.Santagada, E.Perissutti, F.Fiorino, B.Vivenzio, G.Caliendo. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2397 (2001)
326. P.Raboisson, B.Norberg, J.R.Casimir, J.-J.Bourguignon. *Synlett*, 519 (2002)
327. A.Dandia, M.Sati, A.Loupy. *Green Chem.*, **4**, 599 (2002)
328. K.S.Deepthi, P.S.N.Reddy. *Synthesis*, 2168 (2002)
329. S.M.S.Chauhan, B.B.Sahoo, K.A.Srinivas. *Synth. Commun.*, **31**, 33 (2001)
330. E.G.Kogan, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 54 (2002)
331. P.Rajakumar, V.Murali. *Chem. Commun.*, 2710 (2001)
332. A.Y.Tolbin, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 96 (2002)
333. A.Y.Tolbin, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, **7**, 162 (2003)
334. J.J.Kiddle. *Synth. Commun.*, **31**, 3377 (2001)
335. B.Kaboudin, M.S.Balakrishna. *Synth. Commun.*, **31**, 2773 (2001)
336. A.S.Mane, V.P.Chavan, B.K.Karale, R.V.Hangarge, M.S.Gaikwad, M.S.Shingare. *Synth. Commun.*, **32**, 2633 (2002)
337. J.S.Yadav, B.V.S.Reddy, C.Madan. *Synlett*, 1131 (2001)
338. B.Kaboudin, R.Nazari. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 8211 (2001)
339. S.G.Lee, J.K.Lee, C.E.Song, D.-C.Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 667 (2002)
340. V.Y.Pavlov, M.M.Kabachnik, E.V.Zobnina, V.P.Timofeev, I.O.Konstantinov, B.G.Kimel, G.V.Ponomarev, I.P.Beletskaya. *Synlett*, 2193 (2003)
341. C.Wang, H.Zhang. *Synth. Commun.*, **32**, 3465 (2002)
342. B.C.Ranu, S.Samanta, A.Hajra. *Synlett*, 987 (2002)
343. J.-X.Wang, L.Gao, D.Huang. *Synth. Commun.*, **32**, 963 (2002)
344. B.Perio, J.Hamelin. *Green Chem.*, **2**, 252 (2000)
345. J.C.Lee, J.-H.Choi. *Synlett*, 234 (2001)
346. G.Sotgiu, M.Zambianchi, G.Barbarella, C.Botta. *Tetrahedron*, **58**, 2245 (2002)
347. M.Melucci, G.Barbarella. G.Sotgiu. *J. Org. Chem.*, **67**, 8877 (2002)
348. M.Nüchter, B.Ondruschka, W.Bonart, A.Gum. *Green Chem.*, **6**, 128 (2004)
349. C.O.Kappe. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 6250 (2004)
350. A.de la Hoz, A.Díaz-Ortiz, A.Moreno. *Adv. Org. Synth.*, **1**, 119 (2005)
351. Н.Н.Романова, А.Г.Гравис, П.В.Кудан, И.Ф.Лещева, Н.В.Зык. *Журн. орг. химии*, **39**, 738 (2003)
352. *Microwaves in Organic Synthesis*. (Ed. A.Loupy). Wiley-VCH, Weinheim, 2002
353. *Microwave-Assisted Organic Synthesis*. (Eds J.P.Tierney, P.Lindström). Blackwell Publ., Oxford, etc., 2005
354. C.O.Kappe, A.Stadler. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005

MICROWAVE RADIATION IN ORGANIC SYNTHESIS

N.N.Romanova, A.G.Gravis, N.V.Zyk

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-8846*

Studies on the application of microwave radiation in organic synthesis published in 2000–2002 are considered. The theoretical views on the influence of microwave radiation on the course of organic reactions are briefly discussed.

Bibliography — 354 references.

Received 7th December 2004