

УДК 547.495

СИНТЕЗ АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБАМАТОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

¹Великородов А.В., ¹Шустова Е.А., ¹Степкина Н.Н., ²Старикова А.А.

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет»,

Астрахань, e-mail: org@asu.edu.ru;

²ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный медицинский университет»

Минздрава РФ, Астрахань

Ацилированием метил N-3(4)[(метоксикарбонил)амино]фенилкарбаматов уксусным ангидридом в присутствии 1 мол% Mg(ClO₄)₂ при нагревании при 70 °С в течение 1 ч получены с высоким выходом метил N-2-ацетил-5(4)-[(метоксикарбонил)амино]фенилкарбаматы. Ацилирование в аналогичных условиях соответствующего орто-измера протекает региоселективно и приводит к образованию 4-ацилзамещенного дикарбамата. Ацилирование метил N-(4-гидроксифенил)карбамата уксусным ангидридом как в присутствии перхлората магния, так и концентрированной серной кислоты протекает как O-ацилирование. Нагреванием 4-[(метоксикарбонил)амино]фенилацетата в течение 3 ч в дихлорэтане в присутствии безводного хлорида алюминия получен метил N-(3-ацетил-4-гидроксифенил)карбамат, конденсация которого с вератровым альдегидом в условиях основного катализа приводит к получению метил N-{3-[(E)-3-(3,4-диметоксифенил)-2-пропеноил]-4-гидроксифенил}карбамата, который превращен в соответствующий хромон при нагревании в ДМСО в присутствии I₂. Структура новых соединений подтверждена методами ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: ароматические N-замещенные карбаматы, C- и O-ацилирование, перхлорат магния, перегруппировка O-ацильного производного карбамата, халконы, хромоны

SYNTHESIS OF ACYL DERIVATIVES N-SUBSTITUTED AROMATIC CARBAMATES AND THEIR SOME TRANSFORMATIONS

¹Velikorodov A.V., ¹Shustova E.A., ¹Stepkina N.N., ²Starikova A.A.

¹Astrakhan State University, Astrakhan, e-mail: org@asu.edu.ru;

²Astrakhan State Medicinal University, Astrakhan

By acylation of N-methyl 3 (4)[(methoxycarbonyl)amino] phenylcarbamates with acetic anhydride in the presence of Mg(ClO₄)₂ 1 mol% for 1 h heating at 70 °C obtained N-methyl 2-acetyl-5 (4)-[(methoxycarbonyl) amino]phenylcarbamates in high yield. Acylation under similar conditions corresponding ortho-isomer occurs regioselectively and leads to the formation of 4-acyl substituted dicarbamate. Acylation of methyl N-(4-hydroxyphenyl)carbamate with acetic anhydride in the presence of magnesium perchlorate, and concentrated sulfuric acid occurs as O-acylation. By heating of 4-[(methoxycarbonyl)amino]phenylacetate for 3 hours in dichloroethane in the presence of anhydrous aluminum chloride was obtained methyl N-(3-acetyl-4-hydroxyphenyl) carbamate which upon condensation with veratric aldehyde under basic catalysis formed methyl N-{3-[(E)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-propenoyl]-4-hydroxyphenyl} carbamate, which when heated in DMSO in the presence of I₂ converted to the corresponding chromone. The structure of the novel compounds was confirmed by IR, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: aromatic N-substituted carbamates, C- and O-acylation, magnesium perchlorate, rearrangement of O-acyl derivative of carbamate, chalcones, chromones

Перхлораты металлов широко используются в качестве кислот Льюиса, катализирующих разнообразные превращения органических веществ, в том числе реакции этерификации, защиты и снятия защитных групп, присоединение по Михаэлю, присоединение с раскрытием цикла, конденсации, α-галогенирование 1,3-дикарбонильных соединений, синтез *трет*-бутиловых простых эфиров, этилкарбонатов и других соединений [4]. Они имеют заметную способность хелатировать ряд соединений, например, 1,3-дикарбонильных систем [7], а также характеризуются уникальными свойствами, среди которых следует отметить значительный ионный характер, электроотрицательность, которая соответствует высокой энергии соль-

ватации, что обуславливает их способность хорошо растворяться в воде и в большем числе неводных растворителей [13].

В обзоре [8], посвященном применению в органической химии хлорной кислоты и ее солей, рассмотрены реакции, в которых проявляется каталитическое действие этих соединений. Важнейшей среди таких реакций является реакция ацилирования ароматических и гетероароматических ядер по Фриделю – Крафтсу.

Ацильные производные аренов и гетаренов широко используются в органическом синтезе, в частности для получения халконов и различных гетероциклических систем. Из перхлоратов в реакции ацилирования наиболее широко применяются перхлораты лития, магния, цинка и никеля [4].

Показано, что при обработке активированного электронодонорными заместителями (OMe, Me) бензола эквимолярным количеством ангидрида в присутствии двух эквивалентов перхлората лития или 0,5–1 мол% $Mg(ClO_4)_2$ при 60°C с высоким выходом образуются соответствующие продукты ацилирования. Методом ЯМР 1H спектроскопии показано, что перхлорат металла сильно координируется с ангидридом, ускоряя, таким образом, электрофильную атаку по бензольному кольцу [5].

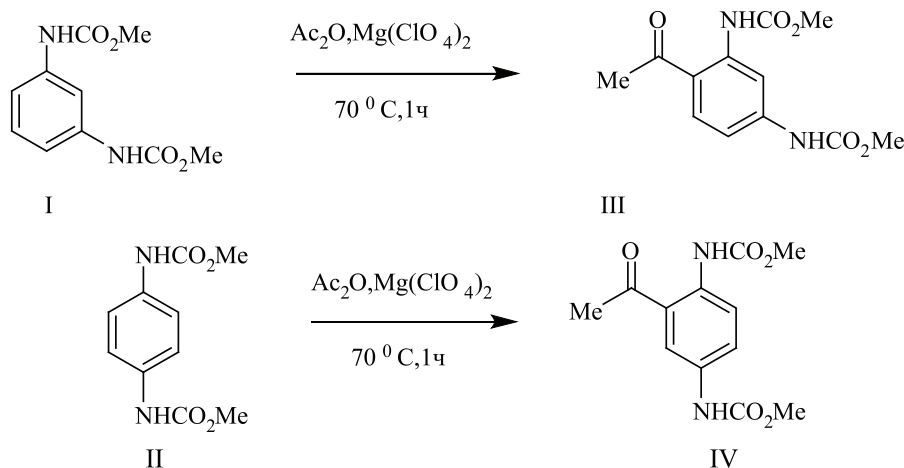
Продукты ацилирования фенолов, тиолов, аминов и спиртов являются важными полупродуктами в синтезе лекарственных и фармацевтических препаратов, которые обычно получают по реакции ацилирования ангидридами [9]. В то же время слабые нуклеофильные свойства HO-содержащих соединений, в особенности фенолов, требуют активации ангидрида, которая обычно достигается применением таких нуклеофильных агентов, как DMAP [12], Bu_3P [14] и кислот Льюиса $CoCl_2$ [2], трифлатов скандия, висмута и индия [4], цеолитов [3], глин [10], $HBF_4 - SiO_2$ [6]. Однако эти методы ацилирования не лишены недостатков с позиций принципов зеленой химии. К их числу относится значительная продолжительность реакций, жесткие условия, применение галогенсодержащих растворителей, высокотоксичных веществ (DMAP)

или легковоспламеняющихся (Bu_3P) веществ, дорогостоящих трифлатов, необходимость применения избытка ацилирующего агента, а также возможность протекания побочных процессов в случае субстратов, чувствительных в кислой среде.

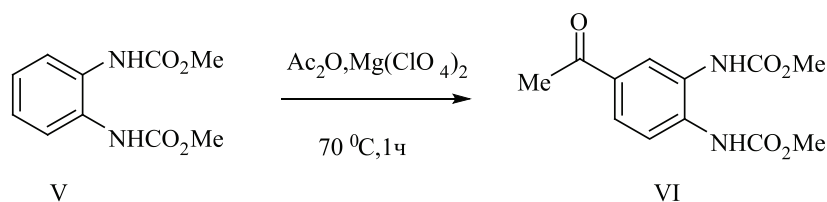
Хорошо известно, что некоторые реакционноспособные соединения, например электроноизбыточные арены и гетероциклические соединения (тиофен, сивлан), способны подвергаться С-ацилированию при помощи системы реагентов уксусный ангидрид – перхлорат магния [1]. Так, авторы статьи [11] показали, что 5-фенил-2-(фур-2-ил)оксазол подвергается ацилированию системой $Ac_2O - Mg(ClO_4)_2$ с образованием 5-фенил-2-(5-ацетилфур-2-ил)оксазола с выходом 60%.

Реакции С- и О-ацилирования ароматических N-замещенных карбаматов и их некоторые превращения

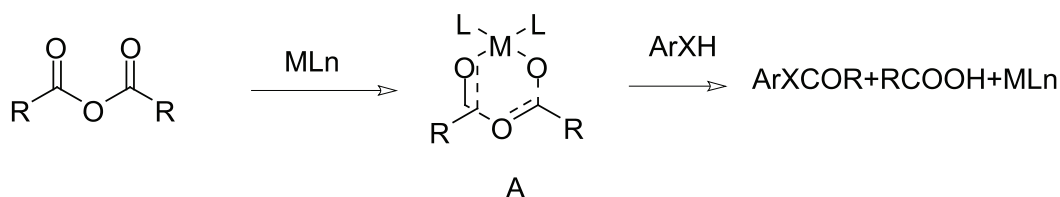
Нами установлено, что ацилирование метил N-3(4)[(метоксикарбонил)амино]фенилкарбаматов (I, II) эквимолярным количеством уксусного ангидрида в присутствии 1 мол% перхлората магния при нагревании реакционной массы при 70°C в течение 1 ч протекает с образованием соответствующих ацильных производных (III, IV) с выходами 78–85%.



В случае метил N-2-[(метоксикарбонил)амино]фенилкарбамата (V) реакция С-ацилирования в аналогичных условиях протекает селективно с образованием одного из возможных региоизомеров (VI), структура которого подтверждена методом ЯМР 1H спектроскопии.

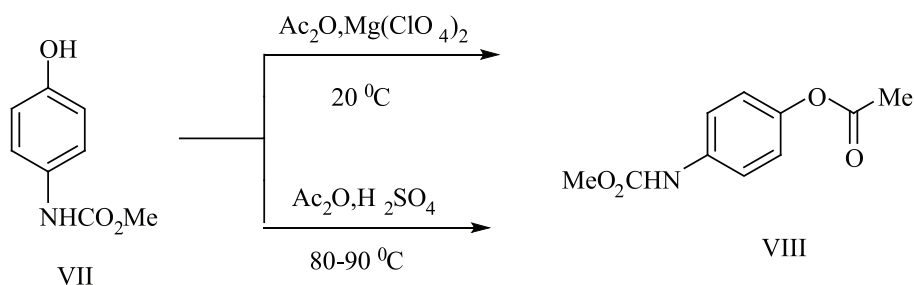


Роль перхлоратов металлов в активации ангидрида заключается в координации катиона перхлората (ML_n) ангидридом, что приводит к образованию шестичленного переходного состояния А [7].



В переходном состоянии А ангидрид становится более восприимчивым к нуклеофильной атаке ареном, которая ведет к образованию продукта ацилирования, карбоновой кислоты и регенерации катализатора.

При попытке ацилировать этой системой реагентов метил N-(4-гидроксифенил)карбамата (VII) при комнатной температуре и при перемешивании в течение 20 мин, а также при использовании в качестве катализатора концентрированной серной кислоты при нагревании при 80–90°C, в обоих случаях был выделен только продукт О-ацилирования (VIII) с выходами 85 и 79% соответственно.



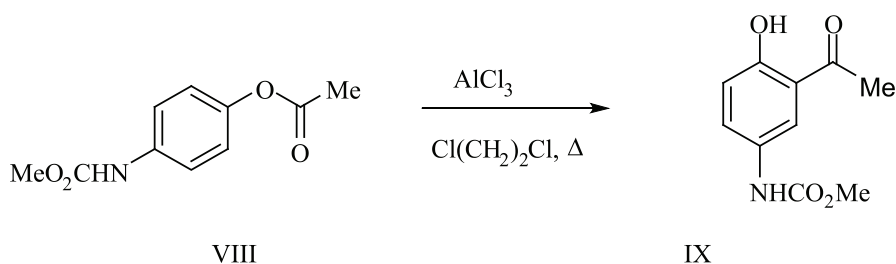
Авторы статьи [7] показали, что большее соотношение величины заряда к размеру иона Mg^{2+} по сравнению с ионом Li^+ дает возможность перхлорату магния координироваться с ангидридом более эффективно и в более мягких условиях, поэтому с достаточно активированными соединениями, к числу которых принадлежат производные фенолов, реакцию проводят при комнатной температуре.

Структура 4-[(метоксикарбонил)амино]фенилацетата (VIII) подтверждена методом ИК спектроскопии и элементным анализом.

В ИК спектре О-ацильного производного (VIII) в отличие от исходного гидроксизамещенного карбамата (VII) отсутствует полоса поглощения при 3220 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями

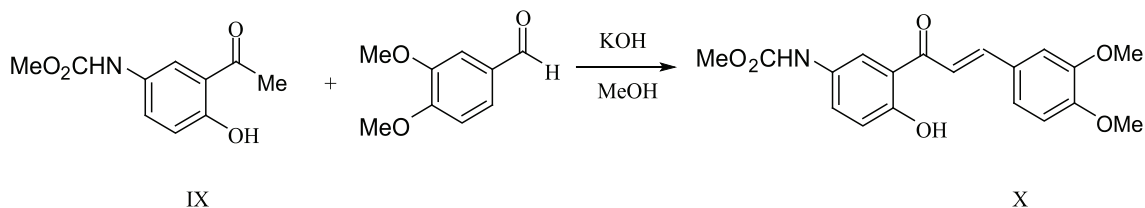
фенольного гидроксила, но в то же время присутствует полоса поглощения при 3335 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями группы NH, а также наряду с полосами валентных колебаний связей $C=O$ бензольного кольца имеются полосы поглощения при 1710 и 1780 см^{-1} , обусловленные колебанием карбонил карбаматной и ацетоксигрупп.

Нами изучена возможность перегруппировки О-ацильного производного в продукт С-ацилирования. Установлено, что при нагревании 4-[(метоксикарбонил)амино]фенилацетата (VIII) в течение 3 ч в дихлорэтане в присутствии безводного хлорида алюминия образуется метил N-(3-ацетил-4-гидроксифенил)карбамат (IX) с выходом 64%.



Строение соединения (IX) подтверждено методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

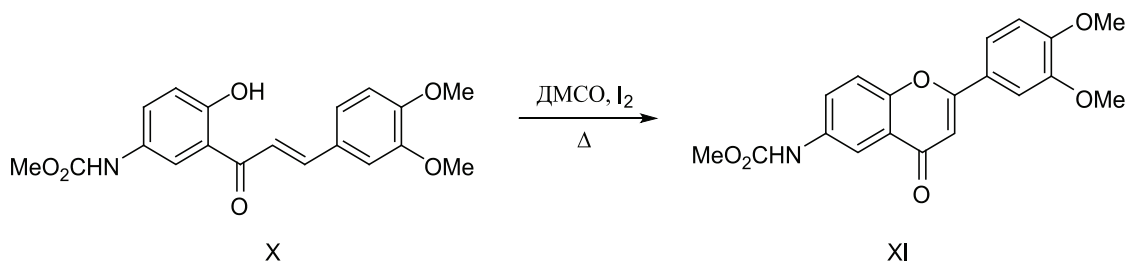
С целью дальнейшей функционализации соединения IX альдольно-кетоновой конденсацией Кляйзена – Шмидта с вератровым альдегидом в условиях основного катализа получен халкон (X).



Структура метил N-{3-[(E)-3-(3,4-диметоксифенил)-2-пропеноил]-4-гидроксифенил} карбамата (X) подтверждена методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

В спектре ЯМР ^1H протоны сопряженной двойной связи проявляются в области 7,19–7,24 м.д. (J 15,2 Гц), что свидетельствует о E-конфигурации халкона (X).

Установлено, что кипячение соединения (X) в ДМСО в присутствии каталитического количества иода сопровождается гетероциклизацией с образованием метил N-[2-(3,4-диметоксифенил)-4-оксо-3,4-дигидро-2H-хромен-6-ил]карбамата (XI).



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker DRX-500 (500,13 МГц), растворитель ДМСО- d_6 . ИК спектры измерены на ИК Фурье-спектрофотометре InfraLUM FT-02 в интервале 4000–400 см^{-1} в KBr. Масс-спектры получены на приборах MX-1306; Kratos MS-30 и Finigan MAT INCOS 50 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254; проявление в парах иода.

Метил N-{2-ацетил-5-[(метоксикарбонил)амино]фенил}карбамат (III). Смесь 2,24 г (0,01 моль) метил N-3-[(метоксикарбонил)амино]фенилкарбамата (I), 1,2 мл (0,012 моль) уксусного ангидрида и 22 мг (1 мол %) перхлората магния нагревали на водяной бане при 70 °С в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры, добавляли 10 мл ледяной воды, осторожно нейтрализовали кислоту твердым карбонатом натрия и полученную смесь обрабатывали бензолом (2×15 мл). Объединенные бензольные экстракты сушили сульфатом магния и растворитель удаляли в вакууме, полученный кристаллический

продукт подвергали хроматографированию на нисходящей стеклянной колонке, заполненной активированным силикагелем марки Silicagel 100/400 мкм, элюент – метиленхлорид – диэтиловый эфир, 1:1 (по объему) и перекристаллизовывали из диэтилового эфира. Выход 2,3 г (87%), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 124–126^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3310; 3330^{пл} (NH), 1710; 1680 (C=O), 1610; 1585; 1565 (C=C, C \equiv C_{аром}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,58 с (3H, COMe), 3,70 с (6H, 2NHCO₂Me), 7,28 д (1 H_{аром}, J 8 Гц), 7,99 д (1 H_{аром}, J 8 Гц), 8,53 с (1 H_{аром}), 10,18 уш. с (1H, NH), 11,39 уш. с (1 H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 267 (8) [$M+1$]⁺, 266 (52) [M]⁺, 251 (13), 235 (5), 224 (13), 220 (10), 219 (100), 192 (5), 187 (28), 175 (5), 147 (6), 133 (4), 119 (2), 78 (2), 59 (7), 43 (5). Найдено, %: C 53,81; H 5,25; N 10,42. C₁₂H₁₁N₂O₅. Вычислено, %: C 54,14; H 5,26; N 10,53. M 266.

Соединения (IV, VI) получены аналогично.

Метил N-{2-ацетил-4-[(метоксикарбонил)амино]фенил}карбамат (IV). Выход 2,35 г (89%), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 119–120^\circ\text{C}$ (из этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3315; 3330 (NH), 1710; 1675 (C=O), 1610; 1575; 1565 (C=C, C \equiv C_{аром}). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,53 с (3 H, COMe),

3,70 с (6H, 2NHCO₂Me), 7,08 д (1 H_{аром}, J 8 Гц), 7,22 с (1 H_{аром}), 7,48 д (1 H_{аром}, J 8 Гц), 9,49 уш. с (1 H, NH), 9,75 уш. с (1 H, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 267 (2) [M+1]⁺, 266 (16) [M]⁺, 235 (2), 225 (14), 224 (100), 208 (5), 193 (11), 192 (67), 176 (2) 165 (13), 160 (31), 147 (8), 133 (13), 121 (11), 106 (8), 94 (6), 78 (6), 59 (19), 43 (33). Найдено, %: С 54,01; Н 5,21; N 10,35. С₁₂H₁₄N₂O₅. Вычислено, %: С 54,14; Н 5,26; N 10,53. *M* 266.

Метил N-{4-ацетил-2-[(метоксикарбонил)амино]фенил}карбамат (VI). Выход 2,29 г (87%), бесцветные кристаллы, *T*_{пл} = 138140°C (из метанола). ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3310; 3325 (NH), 1710; 1685 (C=O), 1610; 1570; 1562 (C=C, C≡C_{аром}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,54 с (3 H, СОМе), 3,76 с (6 H, 2NHCO₂Me), 7,84 д (1 H_{аром}, J 8,5 Гц), 7,94 с (1 H_{аром}), 7,98 д (1 H_{аром}, J 8,5 Гц), 9,54 уш. с (1 H, NH), 9,80 уш. с (1 H, NH). Найдено, %: С 54,09; Н 5,20; N 10,48. С₁₂H₁₄N₂O₅. Вычислено, %: С 54,14; Н 5,26; N 10,53.

4-[(Метоксикарбонил)амино]фенилацетат (VIII).

а) Смесь 1,67 г (0,01 моль) метил-N-(*n*-гидроксифенил)карбамата (VII), 1,2 мл (0,012 моль) свежеперегнанного уксусного ангидрида, 2 капли концентрированной серной кислоты нагревали на кипящей водяной бане в течение четырех часов, реакцию массу охлаждали и выливали на 50 г толченого льда. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из гексана. Выход 1,65 г (79%) соединения (VIII), бесцветные кристаллы, *T*_{пл} = 77–79°C. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3335 (NH), 1710; 1780 (C=O), 1620; 1555; 1530 (C≡C_{аром}). Найдено, %: С 57,42; Н 5,26;

N 6,62. С₁₀H₁₁NO₄. Вычислено, %: С 57,28; Н 5,30; N 6,39.

б) Смесь 1,67 г (0,01 моль) метил N (4-гидроксифенил)карбамата (VII), 1,2 мл (0,012 моль) уксусного ангидрида и 22 мг (1 мол%) перхлората магния перемешивали при 20°C в течение 20 мин, выливали на измельченный лед, выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из гексана. Выход 1,88 г (90%), бесцветные кристаллы, *T*_{пл} = 77–79°C. Найдено, %: С 57,31; Н 5,28; N 6,35. С₁₀H₁₁NO₄. Вычислено, %: С 57,28; Н 5,30; N 6,39.

Метил N-(3-ацетил-4-гидроксифенил)карбамат (IX). Смесь 1 г (5 ммоль) 4-[(метоксикарбонил)амино]фенилацетата (VIII), 0,5 г безводного хлорида алюминия в 15 мл

дихлорэтана кипятили 5 ч, охлаждали, обрабатывали 1 н раствором соляной кислоты (50 мл), органический слой промывали водой, сушили сульфатом магния и растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход 0,89 г (89%), бесцветные кристаллы, *T*_{пл} = 98–99°C. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3315; 3400^ш (NH,OH), 1710; 1690 (C=O), 1610; 1565; 1550 (C≡C_{аром}).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,75 с (3 H, СОМе), 3,71 с (3 H, NHCO₂Me), 7,04 д (1 H, H_{аром}, J 8,5 Гц), 7,54 д (1 H, H_{аром}, J 8,5 Гц), 7,95 с (1 H, H_{аром}), 9,58 уш. с (1 H, NH), 13,14 с (1 H, OH). Найдено, %: С 57,31; Н 5,30; N 6,43. С₁₀H₁₁NO₄. Вычислено, %: С 57,28; Н 5,30; N 6,39.

Метил N-{3-[(E)-3-(3,4-диметоксифенил)-2-пропеноил]-4-гидроксифенил}карбамат (X). К смеси 0,42 г (2 ммоль) метил N-(3-ацетил-4-гидроксифенил)карбамата (IX), 0,33 г (2 ммоль) 3,4-диметоксибензальдегида в 10 мл метанола при 35°C в течение 0,5 ч при перемешивании добавляли 0,6 мл 10%-го метанольного раствора гидроксида калия. Реакционную массу перемешивали 4 ч при 35°C, оставляли на 24 ч при комнатной температуре, выливали в 100 мл ледяной воды, подкисляли разбавленной соляной кислотой (1:1). Выпавший осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола. Выход 0,76 г (84%), светло-желтые кристаллы, *T*_{пл} = 162–164°C. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3320; 3405 (NH, OH), 1710; 1680 (C=O), 1610; 1585; 1565 (C=C, C≡C_{аром}). Спектр

ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,71 с (3 H, NHCO₂Me), 3,85 с (6 H, 2OMe), 6,79 д (1 H_{аром}, J 8,2 Гц), 7,02 с (1 H_{аром}), 7,15 д (1 H, H_{аром}, J 8,2 Гц), 7,19–7,21 м (2 H, 1 H_{аром}, 1 H_{аром}, HC=CH), 7,24 д (1 H, HC=CH, J 15,2 Гц), 7,67 д (1 H_{аром}, J 8,5 Гц), 8,15 с (1 H_{аром}), 9,59 уш. с (1 H, NH), 13,14 с (1 H, OH). Найдено, %: С 63,84; Н 5,34; N 4,01. С₁₉H₁₉NO₆. Вычислено, %: С 63,87; Н 5,32; N 3,92.

Метил N-[2-(3,4-диметоксифенил)-4-оксо-4H-хромен-6-ил]карбамат (XI). Растворяли 0,1 г (0,4 ммоль) иода в 10 мл диметилсульфоксида, добавляли 0,71 г (2 ммоль) халкона (X), полученную смесь кипятили 0,5 ч, охлаждали, переносили на измельченный лед, добавляли 10%-ный раствор тиосульфата натрия для удаления иода, осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из этанола. Выход 0,55 г (78%), бесцветные кристаллы, *T*_{пл} = 201–203°C. ИК спектр, *v*, см⁻¹: 3310 (NH), 1710; 1655 (C=O), 1610; 1575; 1560

(C=C, C \equiv C_{аром}). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 3,71 с (3 H, NHCO₂Me), 3,80 с (6 H, 2OMe), 6,64 с (1 H_{хромена}), 6,85 д (1 H, H_{аром}, J 7,5 Гц), 7,15 с (1 H, H_{аром}), 7,48–7,51 м (2 H, H_{аром}), 7,82 д (1 H, H_{аром}, J 8,5 Гц), 8,25 с (1 H, H_{аром}), 9,58 уш. с (1 H, NH). Найдено, %: C 63,99; H 4,58; N 4,01. C₁₉H₁₇NO₆. Вычислено, %: C 64,23; H 4,79; N 3,94.

Заключение

Приведенные в работе экспериментальные данные показывают эффективность и региоселективность реакций ацилирования изомерных ароматических дикарбаматов и 4-гидроксизамещенного фенилкарбамата уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств перхлората магния, а также синтетические возможности ацилпроизводных при получении некоторых новых производных арил- и гетарилкарбаматов.

Список литературы

1. Дорофеенко Г.Н. Каталитическое ацелирование некоторых ароматических и гетероциклических соединений в присутствии хлорной кислоты // ЖОХ. – 1961. – Т. 31. – № 3. – С. 5 994–999.
2. Ahmed S., Iqbal J. Cobalt(II) chloride catalysed coupling of thiols and anhydrides: A new and efficient synthesis of thiol esters // Tetrahedron Lett. – 1986. – Vol. 27. – № 32. – P. 3791–3794.
3. Ballini R., Bosica G., Carloni S., Ciaralli L., Maggi R., Sartori G. Zeolite HSZ-360 as a new reusable catalyst for the direct acetylation of alcohols and phenols under solventless conditions // Tetrahedron Lett. – 1998. – Vol. 39. – № 33. – P. 6049–6052.
4. Bartoli G., Bosco M., Marcantoni E., Massaccesi M., Rinaldi S., Sambri L. LiClO₄-Acyl anhydrides complexes as powerful acylating reagents of aromatic compounds in solvent free conditions // Tetrahedron Lett. – 2002. – Vol. 43. – № 34. – P. 6331–6133.
5. Bartoli G., Locatelli M., Melchiorre P., Sambri L. Taking up the cudgels for perchlorates: uses and applications in organic reactions under mild conditions // Eur. J. Org. Chem. – 2007. – № 13. – P. 2037–2049.
6. Chakraborti A.K., Gulhane R. Indium(III) chloride as a new, highly efficient, and versatile catalyst for acylation of phenols, thiols, alcohols, and amines // Tetrahedron Lett. – 2003. – Vol. 44. – № 35. – P. 6749–6753.
7. Chakraborti A.K., Sharma L., Gulhane R., Shivani. Electrostatic catalysis by ionic aggregates: scope and limitations of Mg(ClO₄)₂ as acylation catalyst // Tetrahedron. – 2003. – Vol. 59. – № 39. – P 7661–7668.
8. Dalpozzo R., Bartoli G., Sambri L., Melchiorre P. Perchloric acid and its salts: very powerful catalysts in organic chemistry // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110. – № 6. – P. 3501–3551.
9. Greene T.W., Wuts P.G.M. Protective groups in organic synthesis. – Wiley: New York, 1999. – 779 p.
10. Li A.-X., Li T.-S. Ding T.-H. Montmorillonite K-10 and KSF as remarkable acetylation catalysts // Chem. Commun. – 1997. – № 15. – P. 1389–1390.
11. Patsenker L.D., Lokshin A.I., Drushlyak T.G., Baumer V.N. Acylation of 5-phenyl-2-(fur-2-yl)oxazole // Chem. Heterocycl. Comp. – 1997. – Vol. 33. – № 11. P. – 1266–1271.
12. Steglich W., Hofte G. N, N-Dimethyl-4-pyridinamine, a very effective acylation catalyst // Angew. Chem.Int. Ed. Engl. – 1969. – Vol. 8. – № 12. – P. 981.
13. Urbansky E.T. Perchlorate is an environmental contaminant which may affect thyroid gland functions, where it is mistakenly taken up in place of iodide // Environ Sci. & Pollut. Res. – 2002. – Vol. 9. – № 3. – P. 187–192.
14. Vedejs E., Diver T.S. Tributylphosphine: A Remarkable Acylation Catalyst // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – № 8. – P. 3358–3359.