

## ХИМИЯ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. А. Вартамян

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1137
1. Синтез винацетиленовых спиртов . . . . .	1137
2. Механизм реакции Фаворского . . . . .	1143
3. Гидрирование винилэтинилкарбинолов . . . . .	1144
4. Эфиры винилэтинилкарбинолов . . . . .	1146
5. Присоединение аминов к винилэтинилкарбинолам . . . . .	1147
6. Гидрогалогенирование винилэтинилкарбинолов . . . . .	1149
7. Диеновый синтез на основе винилэтинилкарбинола . . . . .	1151
8. Алкилирование при помощи винилэтинилкарбинолов . . . . .	1152
9. Конденсация винилэтинилкарбинолов . . . . .	1154
10. Полимеризация винилэтинилкарбинолов . . . . .	1156
11. Изомеризация винилэтинилкарбинолов . . . . .	1156
12. Гидратация винилэтинилкарбинолов и их эфиров . . . . .	1158
13. Дегидратация винилэтинилкарбинолов . . . . .	1160
14. Циклогидратация винилэтинилкарбинолов . . . . .	1161

## ВВЕДЕНИЕ

Высокая активность гидроксильной группы и способность тройной связи к разнообразным реакциям присоединения, полимеризации и конденсации делают винацетиленовые спирты важнейшими исходными веществами для синтеза самых разнообразных соединений, некоторые из которых в настоящее время вышли за пределы лабораторной практики и стали важными продуктами и полупродуктами в тонком органическом синтезе и промышленности<sup>1, 2</sup>.

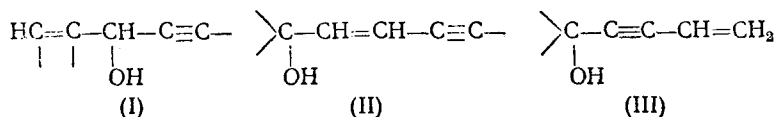
Обзору достижений в области химии винацетиленовых спиртов посвящена статья Назарова<sup>1</sup>, охватывающая литературные данные до 1945 г. Однако данный раздел химии ацетилена интенсивно развивается в связи с чем возникает необходимость в обобщении новых данных, опубликованных за последние годы.

В предлагаемой статье мы попытались собрать и, по возможности, систематизировать накопленный к настоящему времени богатый материал, относящийся к данному вопросу.

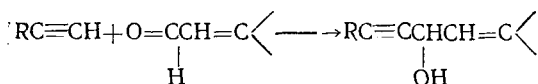
## 1. Синтез винацетиленовых спиртов

Реакция конденсации ацетилена и его монозамещенных производных с карбонилсодержащими соединениями в присутствии щелочных агентов, впервые осуществленная Фаворским<sup>3</sup>, явилась предметом многих исследований на протяжении последних нескольких десятилетий<sup>4</sup>. В настоящее время реакция Фаворского является самым доступным и простым методом синтеза разнообразных ацетиленовых спиртов.

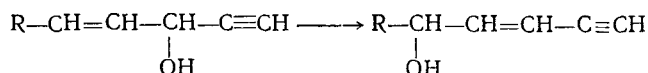
Дальнейшим развитием этой реакции явилось получение ацетиленовых спиртов, содержащих двойную связь. Известно три типа таких соединений:



Карбинолы типа (I) получают конденсацией однозамещенных ацетиленовых углеводородов с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными альдегидами и кетонами<sup>5-19</sup>; хорошие выходы достигаются конденсацией при помощи натрия в жидком аммиаке<sup>20,21</sup>.



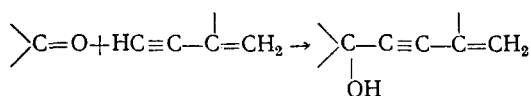
Карбинолы типа (II) получают при аниотропной изомеризации карбинолов (I) под влиянием кислых реагентов<sup>5,18</sup>:



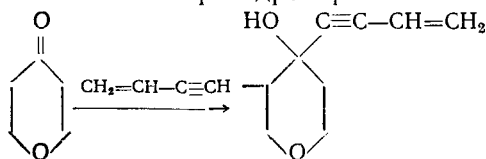
Легкость подобной изомеризации зависит от природы карбинола. Во многих случаях перегруппировка происходит до конца на холоду при разложении комплекса Йюича разбавленной кислотой<sup>22,23</sup>. Однако первый представитель таких карбинолов  $CH_2=CH-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-C\equiv CH$  не подвергается изомеризации даже под влиянием 25%-ной серной кислоты.

Наконец, карбинолы типа (III) получают конденсацией винилацетилена (или его гомологов) с альдегидами или кетонами.

В 1938 г. Назаровым<sup>24</sup> было показано, что винилацетилен также способен конденсироваться с кетонами по методу А. Е. Фаворского. При этом с хорошими выходами получают винилэтинилкарбинолы; реакция протекает значительно лучше чем в случае самого ацетилена. Таким способом была осуществлена конденсация винилацетилена и изопропенилацетилена с рядом алифатических и алициклических кетонов<sup>24,26</sup>:

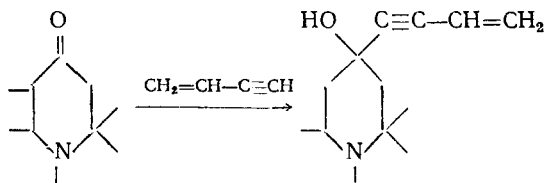


Взаимодействие винилацетилена с тетрагидропиранонами-4 приводит к ожидаемым 4-винилэтинилтетрагидропиранолам<sup>27-29</sup>:

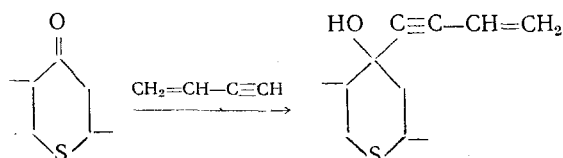


При этом выходы тетрагидропиранолов невелики. Эти пиранолы с высокими выходами получают при взаимодействии винилэтинилмагнийбромид с соответствующими тетрагидропиранонами<sup>30</sup>.

Как показали Назаров и Райгородская<sup>31-33</sup>, совершенно иначе протекают эти реакции с пиперидами-4. В данном случае получается обратная картина: винилацетилен с пиперидами-4 дает с высоким выходом винилацетиленовые пиперидолы по реакции Фаворского и с малым выходом через конденсацию винилэтинилмагнийбромид с пиперидами-4:



Синтез винилацетиленовых тетрагидротиопиранолов осуществили Назаров, Кузнецов и Гурвич<sup>34</sup>. Авторы показали, что винилацетилен в условиях реакции Фаворского также способен конденсироваться с тетрагидротиопиранонами-4:

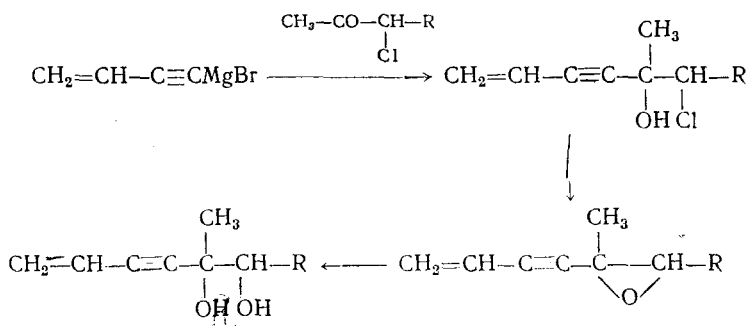


Попытки конденсации винилацетилена с тетрагидрофуранонами-3 в присутствии порошкообразного едкого кали остались безуспешными, по-видимому, вследствие образования алкоголята енольной формы фуранона, что препятствует дальнейшему ходу реакции. Известно, что некоторые фураноны реагируют с реактивом Гриньяра только в енольной форме, а при действии едкого кали образуют еноляты<sup>35</sup>.

Синтез 3-винилэтинилтетрагидрофуранолов-3 с выходом 90% удалось осуществить взаимодействием винилэтинилмагнийбромида с тетрагидрофуранонами-3:<sup>36</sup>

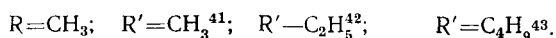
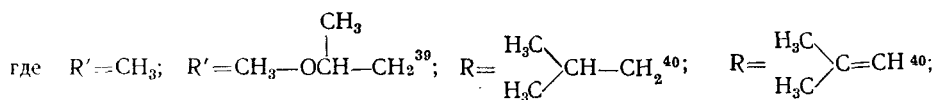
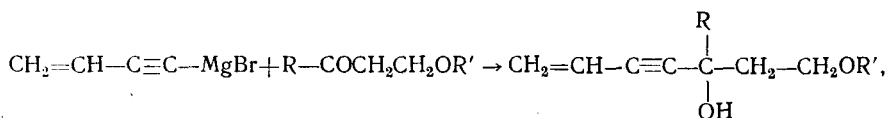


Первеев и Кудряшова<sup>37, 38</sup> конденсацией винилацетилена с  $\alpha$ -хлоркетонами получили соответствующие винилэтинилкарбинолы, из которых путем отщепления хлористого водорода при помощи едкого кали были получены винилацетиленовые окиси. Путем конденсации полученных окисей со спиртами в присутствии серной и щавелевой кислот авторы получили  $\alpha$ -алкокси- $\beta$ -оксивинилацетиленовые спирты.

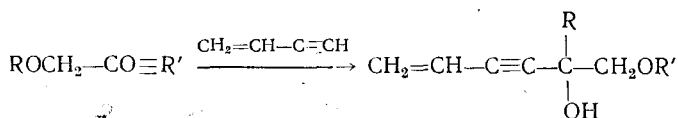


Интересно отметить, что  $\beta$ -алкоксикетоны оказались совершенно неспособными вступать в реакцию конденсации с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире, так как при этом они полностью уплотняются в высокомолекулярные, нерастворимые в органических растворителях и неперегоняющиеся продукты. Кроме того, из эфирного раствора может быть выделено почти теоретическое количество спирта, соответствующего алкоксильной группе, что подтверждает факт вытеснения алкоксильной группы при уплотнении  $\beta$ -алкоксикетонов.

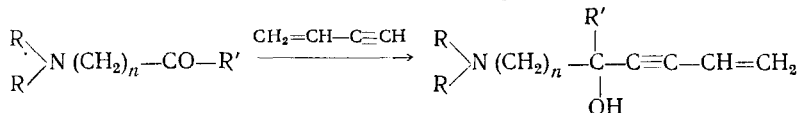
Синтез  $\beta$ -алкоксивинилацетиленовых спиртов осуществлен путем взаимодействия винилэтинилмагнийбромида с соответствующими  $\beta$ -алкоксикетонами:



При этом получены с хорошими выходами винилэтинилкарбинолы, содержащие алкоксильные группы, и изучены их химические превращения. В противоположность β-алкоксикетонам, α-алкоксикетоны гладко конденсируются с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали в сухом эфире и образуют α-алкоксивинилэтинилкарбинолы <sup>44,45</sup>:

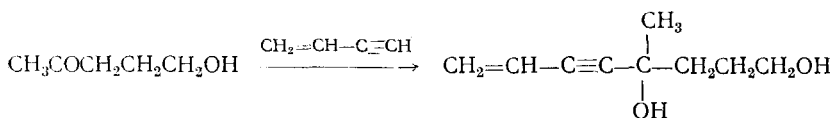
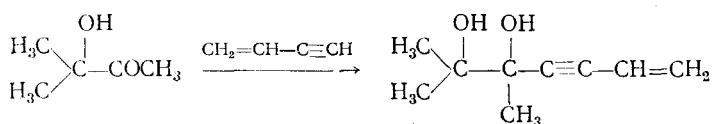


Интересно отметить, что аминокетоны в условиях реакции Фаворского конденсируются с винилацетиленом; при этом с хорошими выходами получают аминокспирты винилацетиленового ряда <sup>46-48</sup>:



где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n=1,2$

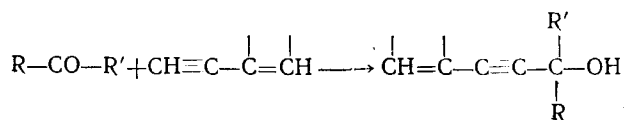
Кетоспирты также конденсируются с винилацетиленом, образуя гликоли винилацетиленового ряда: <sup>28</sup>



Синтез винилацетиленовых спиртов с незамещенными винильными группами, как видно из вышеописанного, глубоко исследован школой Назарова, в то время как синтез винилацетиленовых спиртов с замещенными винильными группами до последнего времени почти не изучался.

Установлено, что винилацетиленовые углеводороды с двумя заместителями по винильной группе конденсируются с кетонами по методу Фаворского — Назарова при 30—35° в течение 48 часов, а в растворе сухого бензола в присутствии порошкообразного едкого кали при 60° в

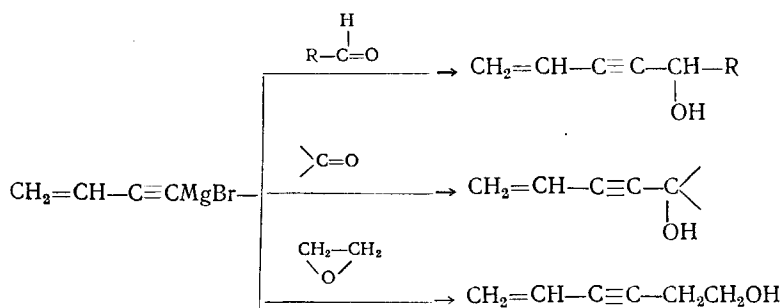
течение 6 часов, тогда как другие ацетиленовые и винилацетиленовые углеводороды конденсируются при минусовых температурах в течение нескольких часов. При изучении этой реакции было показано, что эти углеводороды также способны конденсироваться с кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей. Таким способом был синтезирован ряд винилацетиленовых спиртов с двумя заместителями в винильной группе <sup>49</sup>:



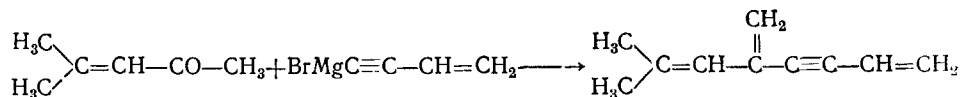
В указанных условиях не только замещенные винилацетилены, но и сам винилацетилен конденсируется с кетонами с образованием соответствующего карбинола <sup>49</sup>. Интересно отметить, что конденсация винилацетилена с кетонами, вопреки литературным данным <sup>24, 50</sup>, протекает также в присутствии порошкообразного едкого натра без растворителя, однако при этом требуется более продолжительное время <sup>51</sup>.

Было показано также, что при низких температурах в присутствии порошкообразного едкого кали альдегиды конденсируются с винилацетиленовыми углеводородами с образованием вторичных винилацетиленовых спиртов <sup>49</sup>.

Синтез первичных и вторичных винилацетиленовых спиртов до разработки этого метода осуществлялся путем взаимодействия винилэтинилмагнийбромидом с соответствующими альдегидами <sup>20, 50-60</sup>

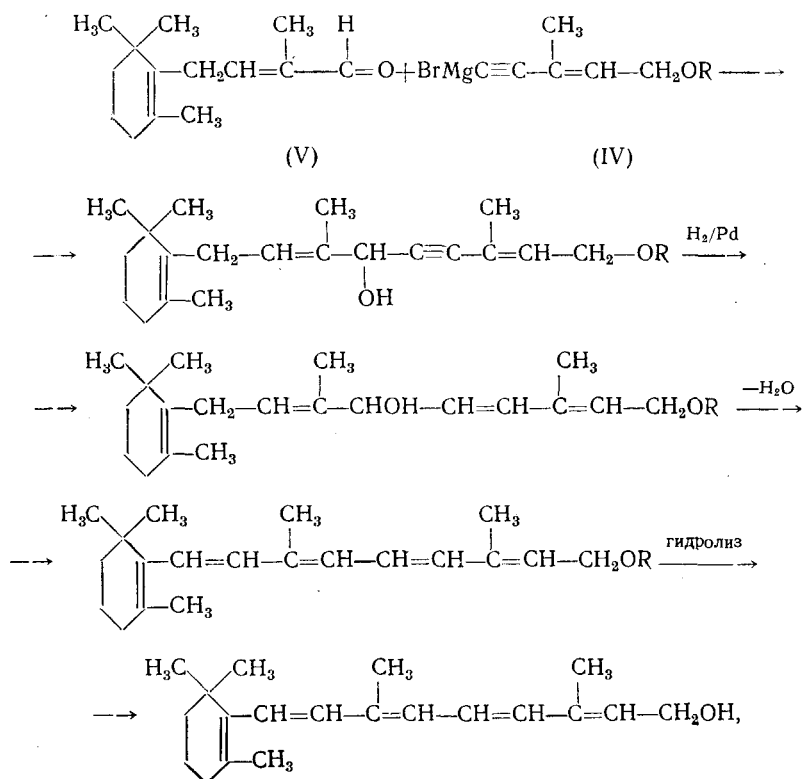


Однако такие спирты не всегда удавалось выделить, особенно в случае  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов, так как при разложении комплекса Гриньяра иногда происходит дегидратация. Так, например, Назаров и Елизарова <sup>56</sup> показали, что при действии винилэтинилмагнийбромидом на окись мезитила, вопреки ожиданию, получается соответствующий триениновый углеводород:



Большой интерес представляет конденсация изопропенилацетилена с  $\beta$ -иононом, что дает возможность синтеза каротиноидоподобных веществ <sup>53, 54</sup>. Положительные результаты были получены также при применении натрия в жидком аммиаке <sup>55</sup> и, особенно, алкоголятов калия и третичных спиртов, при помощи которых удалось получить соответствующие ацетиленовые спирты из непредельных кетонов, чувствительных к щелочным агентам.

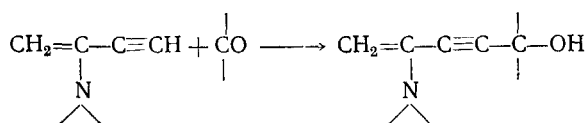
Магниевое производное винилацетиленового спирта (IV, R=MgBr) или его метилового эфира (IV, R=CH<sub>3</sub>) реагирует с кетоном (V) <sup>61, 62</sup> с образованием гликоля или его моноэфира соответственно (IV, R=CH<sub>3</sub>; MgBr). Последующим селективным гидрированием и дегидратацией, которая сопровождается аллильной перегруппировкой, получен метиловый эфир витамина А. При гидролизе последнего был получен спирт, идентичный с природным препаратом — витамином А <sup>17, 18</sup> (в случае гликоля необходимо этерифицировать первичную гидроксильную группу и затем проводить дегидратацию):



где R=COCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, MgBr.

Надо отметить, что все упомянутые методы синтеза ацетиленовых карбинолов идут в стехиометрических соотношениях, для которых требуется минимум эквимолекулярное количество щелочного металла или активного соединения щелочного металла при полном отсутствии влаги. Поэтому осуществление конденсации ацетилена и его монозамещенных производных с ацетоном в присутствии каталитических растворов водной щелочи под давлением <sup>63</sup> можно считать большим достижением.

В вышеописанных условиях аминовинилацетилены также конденсируются с кетонами с образованием аминовинилацетиленовых спиртов <sup>64</sup>:



Путем конденсации спиртов с диацетиленом получают алкоксивинилацетилены <sup>65</sup>; последние, аналогично винилацетилену, конденсируют-

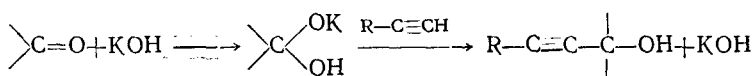
ся с кетонами в присутствии щелочных агентов, причем образуются алкоксивинилэтинилкарбинолы<sup>65</sup>.



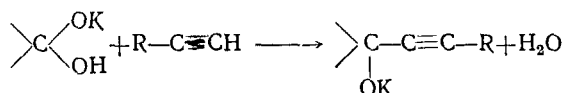
Другой принципиально новый метод синтеза ацетиленовых спиртов разработал Реппе. Автор показал, что ацетилениды меди и некоторых других металлов являются хорошими катализаторами конденсации ацетилена с формальдегидом в водных растворах<sup>66</sup>. Однако с увеличением молекулярного веса альдегида скорость реакции падает. Из всех альдегидов только формальдегид реагирует с ацетиленом с достаточно большой скоростью. Кроме того, вышеуказанная реакция с кетонами не дает каких-либо особых преимуществ, так как реакция протекает очень медленно и большая часть кетона возвращается неизменной<sup>67</sup>.

## 2. Механизм реакции Фаворского

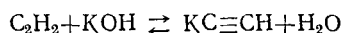
Механизм реакции конденсации ацетиленовых углеводородов с кетонами Фаворский объяснил следующим образом: едкое кали присоединяется к кетону и дает соответствующий оксиалкоголят; последний конденсируется с ацетиленовым углеводородом и образует ацетиленовый спирт<sup>68</sup>, возвращая едкое кали в реакционную смесь:



Установлено, что образующиеся при этой реакции ацетиленовые спирты или гликоли не переходят в эфирный раствор. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в результате реакции конденсации получается не спирт, а алкоголят спирта и, следовательно, в результате реакции выделяется вода, а не едкое кали<sup>69</sup>.

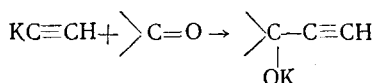
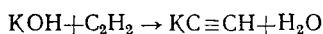


В последнее время было показано<sup>50, 70</sup>, что растворимость ацетилена в эфире сильно повышается при добавлении порошкообразного едкого кали. Авторы справедливо считают, что это явление связано с образованием ацетиленида калия. Ими проведена реакция конденсации под давлением ацетилена 5—10 атм с целью направления ее в сторону образования ацетиленида калия:



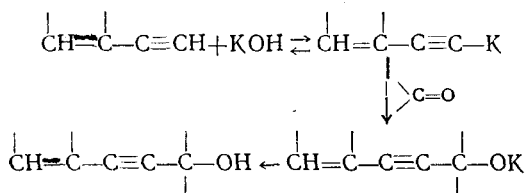
При этом удалось получить с хорошими выходами ряд как вторичных, так и третичных ацетиленовых спиртов. Коротков и Парфенова<sup>50</sup> при помощи кинетических методов показали, что конденсация ацетилена с карбонилсодержащими соединениями протекает через стадию образования металлоорганических соединений. Гверцители и Микадзе<sup>71</sup> установили, что при пропускании ацетилена через сухое порошкообразное едкое кали происходит полное поглощение ацетилена. Авторы также считают, что при этом образуется ацетиленид калия, доказательством чего служит получение ацетиленового спирта при действии на кетоны едкого кали, через который предварительно пропускался ацетилен при

низкой температуре:



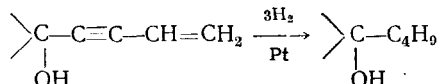
В последнее время Петров, Михайлова и Митрофанова<sup>72</sup> показали, что реакция Фаворского может быть проведена только с не вполне чистым едким кали, содержащим небольшие примеси железа, исходя из чего авторы предлагают для вышеуказанных реакций цепной механизм.

Интересно отметить, что при смешивании 1 моля  $\alpha$ -этинилциклогексена с 2—3 молями едкого кали через несколько часов взятый углеводород полностью реагирует с едким кали, и образуется твердая масса. При помощи эфира из этой массы экстрагируется лишь незначительная часть взятого углеводорода, хотя при добавлении кетона получается соответствующий карбинол с высоким выходом. По-видимому, и в данном случае образуется ацетиленид калия, который реагирует с карбонильным соединением по типу металлоорганического синтеза<sup>49</sup>.

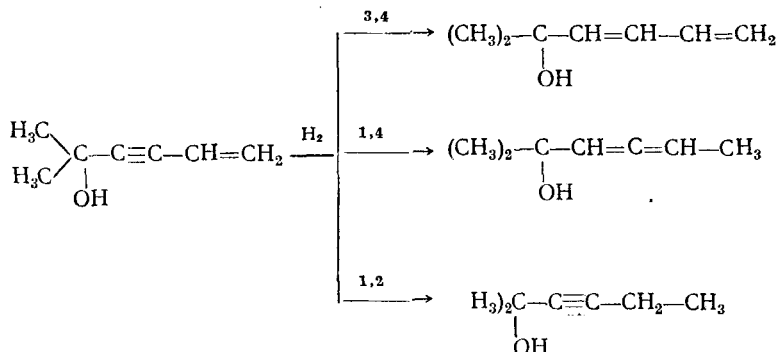


### 3. Гидрирование винилэтинилкарбинолов

Винилэтинилкарбинолы в присутствии платинового катализатора гладко гидрируются с образованием соответствующих предельных спиртов<sup>73</sup>.



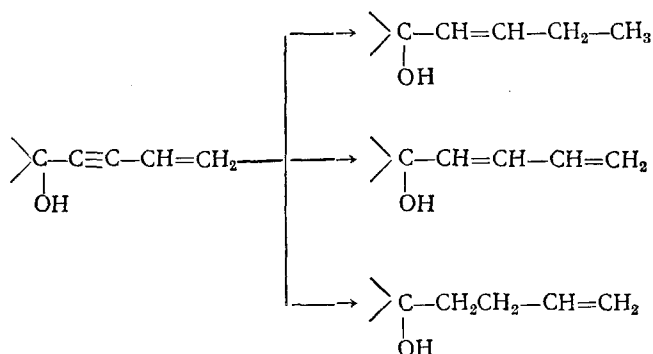
Головчанская<sup>74,75</sup> исследовала электрохимическое гидрирование винил-ацетиленовых спиртов. Оказалось, что присоединение водорода идет в положение 1,3; 1,4; 3,4. Это единственный факт в литературе, указывающий на присоединение водорода к винилэтинильному радикалу в положении 3,4:



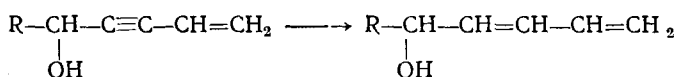
Однако, в отличие от ацетиленовых спиртов, винилэтинилкарбинолы оказались неспособными к селективному гидрированию в присутствии



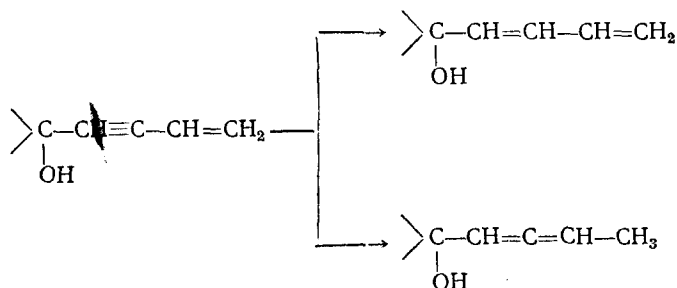
как палладия, так и никеля, поэтому присоединение одной молекулы водорода к винилэтинилкарбинолам в присутствии этих катализаторов приводит к образованию не только 1,3-диеновых спиртов, а к смеси исходного винилэтинилкарбинола, диенового и олефинового спиртов<sup>76</sup>:



Назаров разработал способ селективного гидрирования тройной связи винилацетиленовых спиртов до двойной. Гидрирование винилэтинилкарбинолов производилось путем встряхивания с водной эмульсией цинковой пыли. Этим способом авторами получен ряд 1,3-диеновых спиртов. При этом было показано, что увеличение веса радикалов вторичных винилэтинилкарбинолов, в отличие от третичных винилэтинилкарбинолов, при гидрировании с омедненной цинковой пылью заметно не изменяет ни скорости, ни направления гидрирования<sup>77</sup>.

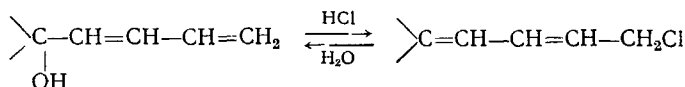


При гидрировании винилэтинилкарбинола побочных продуктов гидрирования не образуется, однако например, в случае метилэтил-, метилпропил- и диэтилвинилэтинилкарбинолов скорость гидрирования сильно замедляется; при этом происходит присоединение водорода в положение-1,4, по винилэтинильной группе с образованием соответствующих алленовых спиртов<sup>78</sup>.

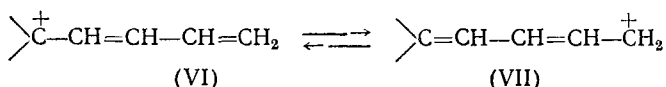


Недавно Борода<sup>79</sup> показал, что диэтилвинилэтинилкарбинол гидрируется в присутствии коллоидного палладия, причем с 95%-ным выходом образуется диэтилбутаденилкарбинол.

При изучении свойств 1,3-диеновых спиртов была установлена интересная обратимая аниотропная изомеризация — перемещение гидроксильной группы на другой конец диеновой цепи с одновременным сдвигом двойных связей и образованием нового 1,3-диенового спирта<sup>80, 81</sup>.



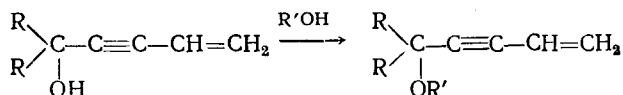
Установлено, что равновесие сильно сминуто в сторону образования соответствующих третичных спиртов, тогда как в случае сложных и простых эфиров, а также галоидопроизводных наблюдается обратная картина<sup>82-84</sup>. Эти факты, по-видимому, связаны с различным по величине положительным зарядом у третичного и изомерного ему первичного иона.



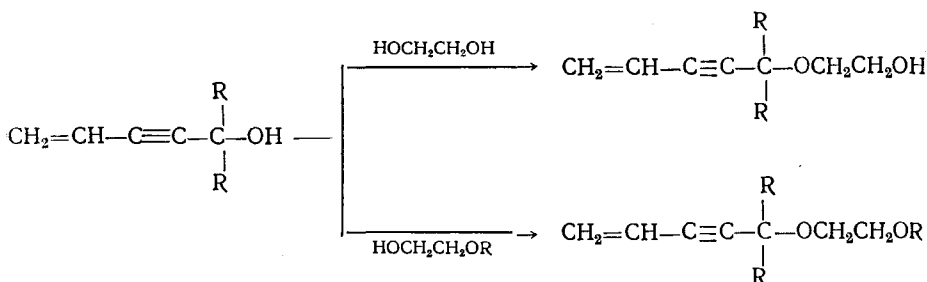
Гидроксил-анион присоединяется в основном к карбониевым ионам третичной структуры (VI) с образованием третичных спиртов, Хлор-анион, наоборот, присоединяется преимущественно к карбониевым ионам первичной структуры (VII) с образованием первичных хлоридов.

#### 4. Эфиры винилэтинилкарбинолов

В отличие от предельных карбинолов, образующих простые эфиры с большим трудом, третичные винилэтинилкарбинолы со спиртами легко образуют эфиры в присутствии минеральных кислот. Реакция в присутствии небольших количеств серной кислоты идет уже на холоду, а при нагревании на водяной бане заканчивается в течение нескольких часов<sup>85</sup>.



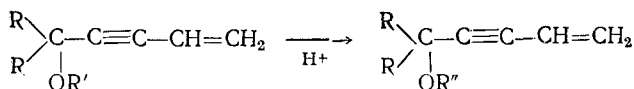
Гликоли и моноалкиловые эфиры этиленгликоля в присутствии серной кислоты также вступает в реакцию с винилэтинилкарбинолами с образованием соответствующих эфиров винилэтинилкарбинолов<sup>80-88</sup>:



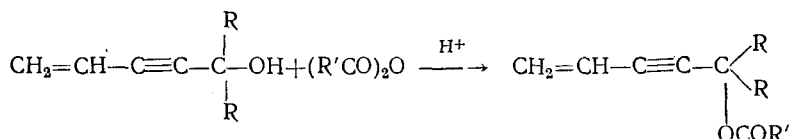
Простые эфиры первичного винилэтинилкарбинола легко получают путем взаимодействия винилэтинилмагнийбромида с  $\alpha$ -хлорметиловыми эфирами<sup>89</sup>:



При нагревании вышеописанных эфиров со спиртами, в присутствии конц. серной кислоты происходит обратимая реакция алкоголиза. Если радикал взятого спирта меньше радикала эфирной группы, реакция алкоголиза протекает до конца<sup>90</sup>:



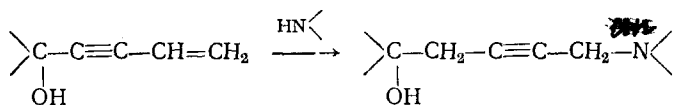
Сложные эфиры винилэтинилкарбинолов получают при взаимодействии соответствующих карбинолов с ангидридами кислот в присутствии следов серной кислоты<sup>91</sup>; выход эфира достигает 80%. Реакция протекает также без катализатора, но значительно медленнее:



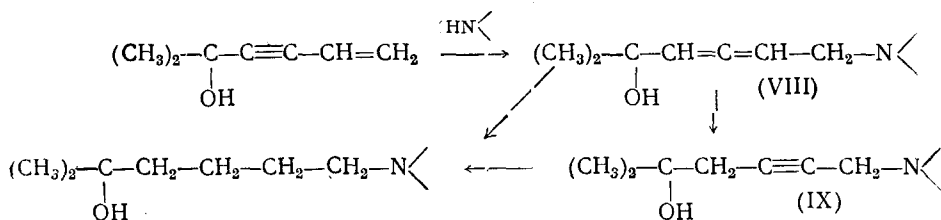
Ацилирование гладко протекает в присутствии хлористого цинка<sup>92</sup>. При изучении полимеризации эфиров винилэтинилкарбинолов установлена интересная зависимость между строением исходного соединения и скоростью его полимеризации. Этерификация гидроксильной группы значительно замедляет скорость полимеризации; так, эфиры полимеризуются в 4—5 раз медленнее соответствующих винилэтинилкарбинолов<sup>1</sup>.

### 5. Присоединение аминов и силанов к винилэтинилкарбинолам

В 1956 г. Вартаняном и Баданяном было показано, что присоединение аминов к винилацетиленовым спиртам гладко проходит при нагревании в ампулах смеси водных растворов соответствующих аминов и винилацетиленовых спиртов, в результате чего с хорошими выходами получаются аминокетиленовые спирты<sup>93-95</sup>:

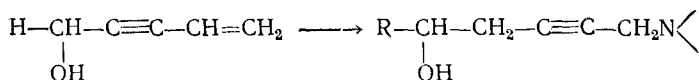


Установлено, что присоединение аминов к винилэтинильной группе идет в положение 1,4 с промежуточным образованием алленового аминокспирта (VIII), который под влиянием избытка амина в условиях реакции изомеризуется в соответствующий ацетиленовый аминокспирт (IX):

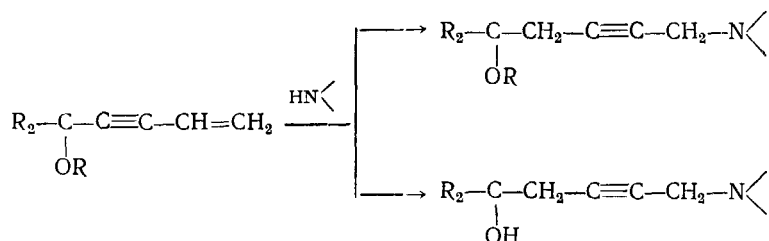


Показано, что при сокращении продолжительности реакции образуются два ненасыщенных аминокспирта, гидрирование которых приводит к одному и тому же аминокспирту. При дополнительном же нагревании алленового аминокспирта (VIII) с водным раствором амина происходит изомеризация, и образуется β-ацетиленовый аминокспирт (IX). Строение аминокспирта (IX) доказано при помощи гидрирования и окисления.

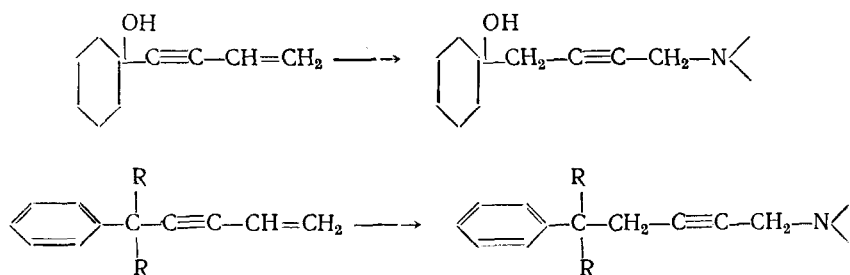
Присоединение аминов к вторичным винилацетиленовым спиртам протекает аналогичным образом:



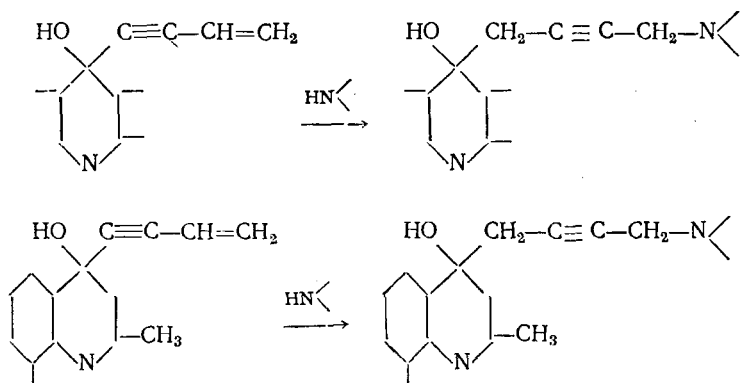
При взаимодействии аминов с простыми эфирами винилацетиленовых спиртов получают простые эфиры аминокетиленовых спиртов<sup>96</sup>, в случае же эфиров третичных винилацетиленовых спиртов наряду с основным продуктом реакции в незначительном количестве образуются также соответствующие аминокетиленовые спирты:



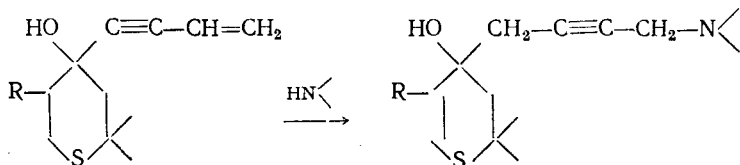
Было показано, что эти спирты образуются в результате взаимодействия аминов с винилацетиленовым спиртом, возникающим за счет гидролиза винилацетиленовых эфиров в условиях опыта. Амины гладко присоединяются также к вторичным и третичным винилацетиленовым спиртам, содержащим алифатические, алициклические и ароматические радикалы<sup>93-95</sup>:



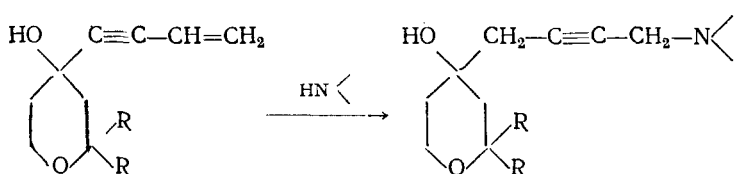
Было показано, что амины способны присоединяться также к винилацетиленовым спиртам, содержащим пиперидиновые, тетрагидротиопирановые и тетрагидропирановые кольца. Так, например, при взаимодействии винилацетиленовых пиперидолов-4 с аминами с высокими выходами получают соответствующие ацетиленовые аминокиперидолы<sup>97</sup>:



Реакция присоединения аминов к винилацетиленовым тетрагидротиопиранолам-4 протекает аналогично вышеописанному с образованием аминокетиленовых тетрагидротиопиранолов<sup>98</sup>.

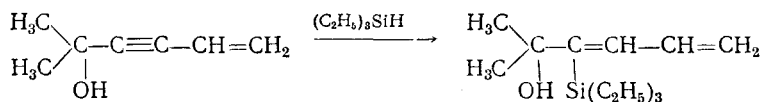


Присоединение аминов к 4-винилэтинилтетрагидропиранолам приводит к образованию аминоацетиленовых тетрагидропиранолов<sup>29</sup>.

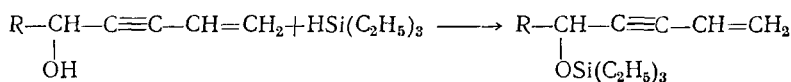


Гидрированием аминоацетиленовых пиперидолов, тетрагидротиопиранолов и тетрагидропиранолов в среде этилового спирта в присутствии платинового катализатора получены соответствующие насыщенные аминопиперидолы, тетрагидропиранолы и тетрагидротиопиранолы.

В последнее время было показано, что триэтилсилан присоединяется к винилэтинилкарбинолам в присутствии платины с образованием соответствующего диенового спирта<sup>98, 99</sup>:

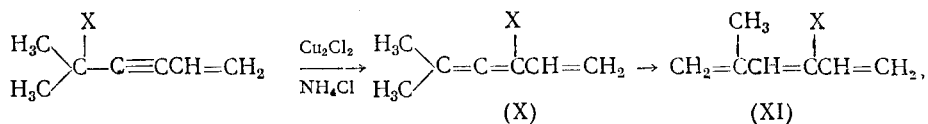


В присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  реакция протекает при комнатной температуре в течение двух часов; выход диеновых спиртов составляет 55–63%. Со вторичными винилэтинилкарбинолами реакция протекает иначе и приводит к образованию простых эфиров:



## 6. Гидрогалогенирование винилэтинилкарбинолов

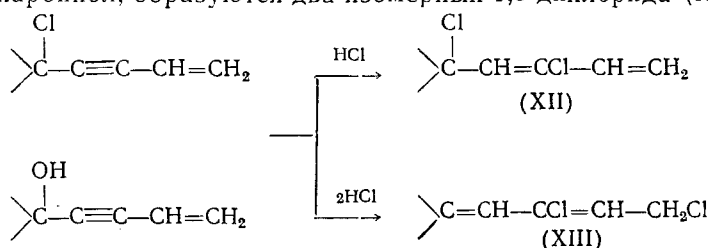
Как показали Назаров и Ялбиков, третичные винилэтинилкарбинолы очень легко обменивают свой гидроксил на галоид при действии на них галоидводородов<sup>24, 100</sup>. На примере диметилвинилэтинилхлорметана было показано, что встряхивание последнего с 1%-ной однохлористой медью и хлористым аммонием при комнатной температуре происходит ацетилен-алленовая перегруппировка с образованием двух изомерных хлорсодержащих триенов (X, XI):



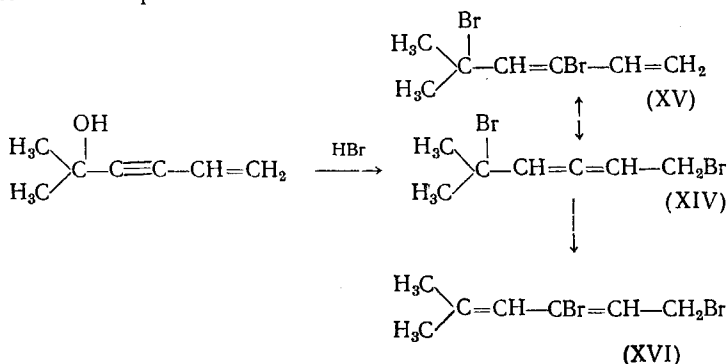
где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

Дальнейшими исследованиями установлено, что присоединение хлористого водорода к сопряженной системе двойной и тройной связи третичных винилэтинилкарбинолов происходит только после окончания реакции замещения гидроксила хлором. Таким образом, при действии хлористого водорода на диметилвинилэтинилхлорметан, или при одновре-

менном действии двух молекул хлористого водорода на диметилвинилэтинилкарбинол, образуются два изомерных 1,3-дихлорида (XII), (XIII).

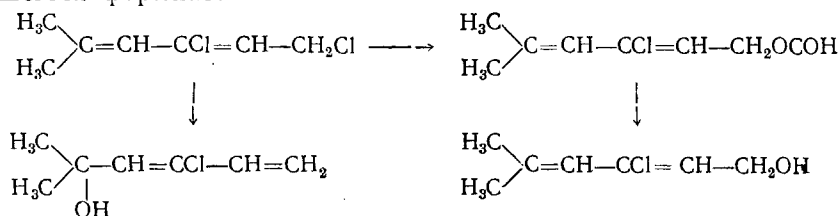


Следовательно, хлористый водород, как и в случае винилацетилена <sup>101-103</sup> присоединяется к винилэтинильной группе диметилвинилэтинилкарбинола в положение 1,4. Образовавшийся при этом алленовый дихлорид с двумя подвижными атомами хлора самопроизвольно изомеризуется в смесь диеновых дихлоридов (XII), (XIII) с одним подвижным атомом хлора. При действии четырех молекул бромистоводородной кислоты на молекулу диметилвинилэтинилкарбинола получается смесь двух диеновых дибромидов <sup>104</sup> (XV), (XVI) строение которых доказано окислением и озонированием:



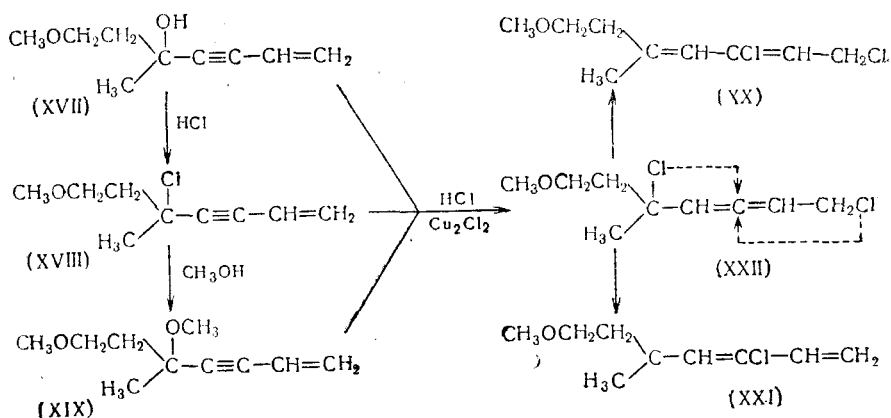
Образование двух изомерных дибромидов авторы объясняют следующим образом: при действии избытка бромистоводородной кислоты на диметилвинилэтинилкарбинол происходит замещение гидроксила на бром; одновременно бромистый водород присоединяется к винилэтинильному радикалу в положение 1,4 с образованием алленового дибромиды (XIV). Последний, имея в своем составе два способных к миграции атома брома, подвергается изомеризации с образованием дибромидов с сопряженными двойными связями.

В более поздних работах Назарова и сотрудников <sup>105</sup> показано, что при действии хлористого водорода на диметилвинилэтинилкарбинол образуется дихлорид (XIII) с первичным атомом хлора, а при его гидролизе в щелочной среде происходит полная диеновая перегруппировка, и образуется третичный хлордиеновый спирт. Первичный диеновый хлорированный спирт можно получить из первичного диенового дихлорида путем обработки его солями муравьиной кислоты и омылением образовавшегося формиата:



Тем самым было показано, что при гидрохлорировании диметилвинилэтинилкарбинола образуется только один диеновый дихлорид с первичным атомом хлора.

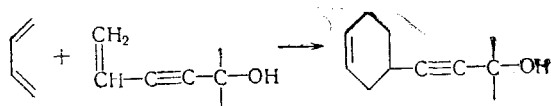
Однако при встряхивании метил-β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (XVII), его монохлорида (XVIII) и метилового эфира (XIX) с конц. соляной кислотой в присутствии катализатора в течение 1—1,5 часа получают два изомерных дихлорида: 1,3-дихлор-5-метил-7-метоксигептадиен-2,4 (XX) и 3,5-дихлор-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3 (XXI)<sup>106</sup>. Последний (XXI) при нагревании с конц. соляной кислотой в присутствии однохлористой меди нацело изомеризуется в первичный дихлорид (XX). В аналогичных условиях карбинол (XVII) гидрохлорируется и превращается в основном в дихлорид (XX).



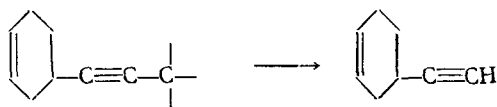
По-видимому, при действии хлористого водорода на метиловый эфир карбинола (XIX) реакция протекает таким образом, что в начале хлористый водород расщепляет метиловый эфир на метанол и хлоргидрин (XXIII). Образование двух изомерных дихлоридов (XX), (XXI) можно объяснить присоединением второй молекулы хлористого водорода к хлоргидрину (XVIII) в положение 1,4 аналогично присоединению хлористого водорода к винилацетилену. Образовавшийся при этом аллильный дихлорид (XXII) обладает двумя подвижными атомами хлора и в момент своего образования полностью изомеризуется в смесь дихлоридов (XX), (XXI). По-видимому, при этом мигрирует преимущественно третичный атом хлора, и поэтому в смеси преобладает дихлорид (XX).

## 7. Диеновый синтез на основе винилэтинилкарбинолов

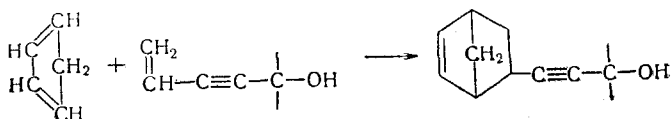
Как показали Назаров и Нагибина<sup>107</sup>, винилэтинилкарбинолы реагируют с 1,3-диенами при 130—160° по общей схеме диенового синтеза с образованием Δ<sup>3</sup>циклогексенилэтинилкарбинолов разнообразного строения. В реакции принимает участие лишь винильная группа винилэтинилкарбинола, ацетиленовая связь и гидроксильная группа остаются незатронутыми:



Авторы установили, что при нагревании с порошкообразным едким кали Δ<sup>3</sup>-циклогексенилэтинилкарбинолы количественно распадаются на соответствующие кетоны и Δ<sup>3</sup>-циклогексенилацетилены.

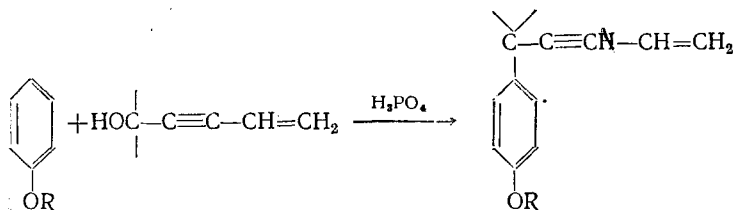


Реакция диенового синтеза между цикlopентадиеном и винилацетиленовыми спиртами приводит к образованию эндометилен- $\Delta^3$ -циклогексенилкарбинолов по общей схеме:

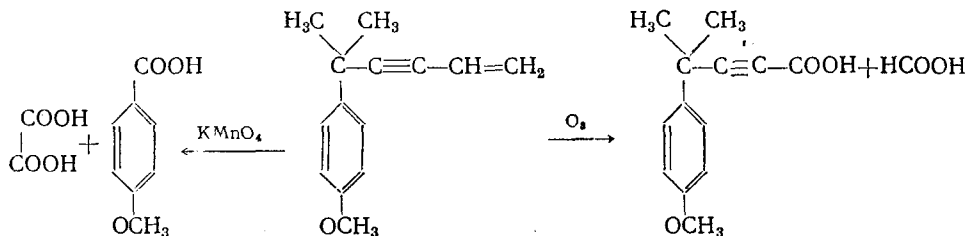


### 8. Алкилирование при помощи винилэтинилкарбинолов

Промежуточные винилацетиленовые соединения, в частности замещенные фенолы винилацетиленового ряда, вследствие трудности их синтеза до последнего времени оставались мало изученными. Однако разработка доступного метода их получения представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как путем гидрирования винилацетиленовых фенолов можно получить ряд новых замещенных фенолов, которые могли бы найти практическое применение. Впервые Назаров и Кузнецова<sup>108</sup> показали, что при конденсации фенола с винилэтинилкарбинолами в присутствии фосфорной кислоты получаются *p*-замещенные фенолы.

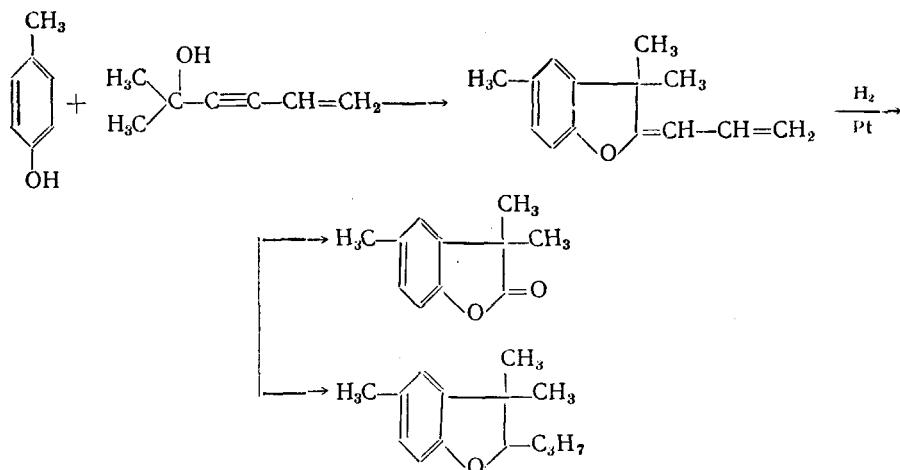


При конденсации анизола с диметилвинилэтинилкарбинолом был получен *p*-замещенный анизол. Строение вышеописанных *p*-замещенных фенолов доказано окислением. Так, в результате окисления *p*-замещенного анизола марганцевокислым калием в водной среде, при нагревании выделены анисовая и щавелевая кислоты, а при озонировании получена *p*-метоксифенилдиметилтетроловая кислота.



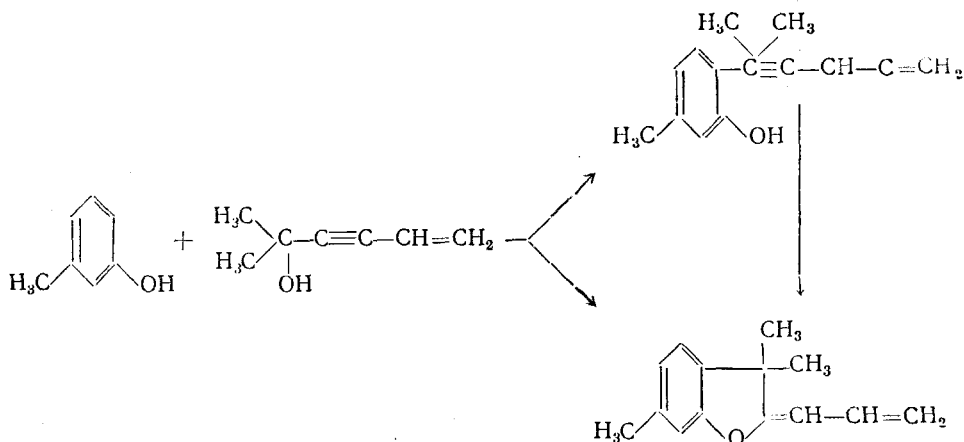
Установлено, что алкилирование *p*-крезола диметилвинилэтинилкарбинолом в указанных условиях идет гораздо труднее, и при этом не получается ожидаемый *o*-замещенный *p*-крезол, так как последний в условиях эксперимента нацело циклизуется, образуя продукт циклизации 3,3,5-триметил-2-аллилиденкумаран<sup>109</sup>.



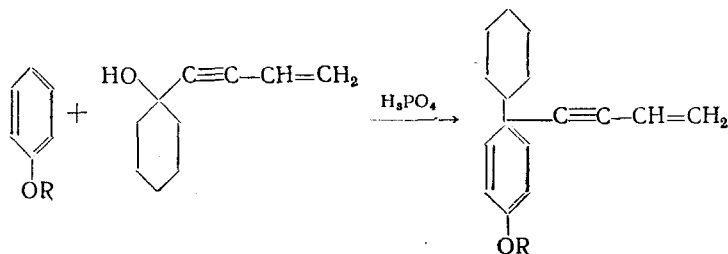


При озонировании продукта циклизации получен лактон 3-метил-6-оксифенилдиметилуксусной кислоты, а при гидрировании — 3,3,5-триметил 2-пропилкумаран. Конденсация *o*-крезола с диметилвинилэтинилкарбинолом в вышеуказанных условиях приводит к образованию соответствующего *p*-замещенного *o*-крезола.

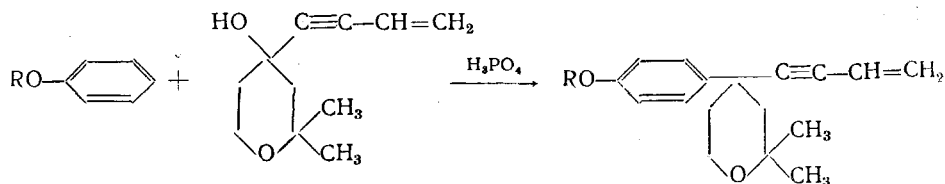
Реакция конденсации диметилвинилэтинилкарбинола с *m*-крезолом проходит весьма энергично и с выделением тепла. При этом образуются почти в равных количествах *p*-замещенный *m*-крезол и продукт его циклизации 3,3,6-триметил-2-аллилиденкумаран <sup>110</sup>.



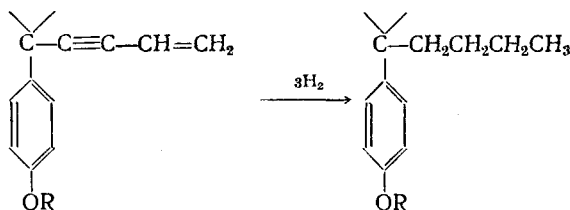
Позже было показано, что аналогичная реакция проходит также и с алициклическими винилацетиленовыми спиртами. Так, конденсация винилэтинилциклогексанола с фенолом и анизолом приводит к получению соответствующего фенола с высоким выходом<sup>111</sup>:



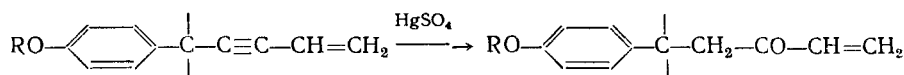
Алкилирование при помощи 4-винилэтинилтетрагидропиранола-4 протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию ожидаемого *p*-замещенного фенола<sup>111</sup>:



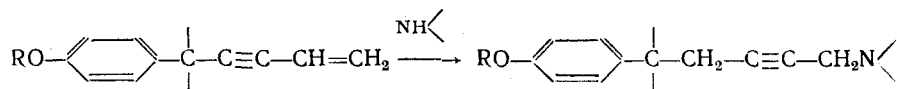
Интересно отметить, что винилацетиленовые фенолы в присутствии платинового катализатора гидрируются полностью, образуя насыщенные *p*-алкилфенолы<sup>108, 112</sup>:



Винилацетиленовые фенолы подвергаются гидратации в водном метиловом спирте в присутствии незначительного количества сернокислой ртути и серной кислоты; при этом с хорошими выходами получаются соответствующие винилкетоны<sup>113</sup>:

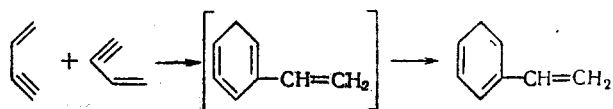


При нагревании винилацетиленовых фенолов с водными растворами вторичных аминов происходит присоединение амина к винилэтинильной группе в положение 1,4 с образованием ацетиленовых аминифенолов<sup>114</sup>:



## 9. Конденсация винилэтинилкарбинолов

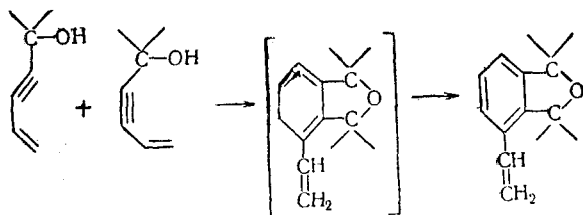
Дикстра показал, что при нагревании винилацетилена в присутствии кислых реагентов (уксусной, хлоруксусной, малоновой и соляной кислот) винилацетилен подвергается димеризации с образованием стирола<sup>115</sup>. При этом одна молекула винилацетилена присоединяется в положение 1,4 к ацетиленовой связи другой молекулы, и образовавшееся алленовое соединение в условиях опыта изомеризуется в стирол:



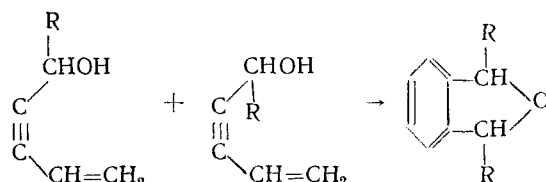
Фаворский и Захаров показали, что аналогичной циклизации подвергаются также производные винилацетилена при их нагревании в метанольном растворе в присутствии ледяной уксусной кислоты<sup>116-118</sup>. При нагревании винилэтинилкарбинолов в бензоле в присутствии кислых агентов, или, лучше, хлористого железа, они подвергаются циклизации с образованием изокумарана<sup>119, 120</sup>. Эта реакция представляет собой

своеобразный случай циклизации путем димеризации двух молекул винилэтинилкарбинола с одновременным отщеплением воды, приводящий к образованию винилизокумаранов. Эта реакция интересна еще и тем, что в ней одновременно участвуют все три функциональные группы винилэтинилкарбинолов.

По-видимому, сначала происходит замыкание шестичленного цикла, а затем — изомеризация образовавшегося алленового соединения с последующим отщеплением воды:

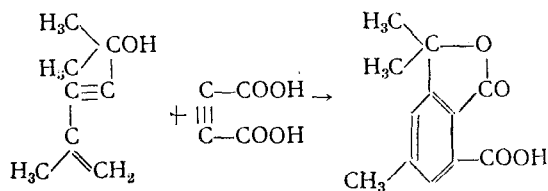


Строение изокумаранов было доказано путем окисления и озонирования. Все третичные винилэтинилкарбинолы циклизуются намного легче, чем вторичные винилэтинилкарбинолы, однако и последние конденсируются с образованием соответствующих изокумаранов<sup>121</sup>.

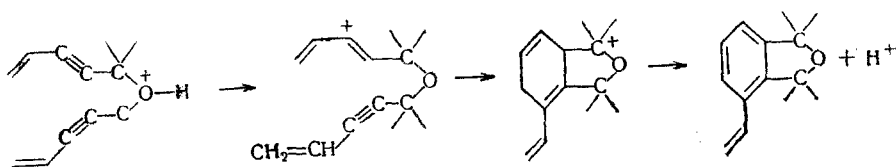


Винилизокумараны представляют собой бесцветные жидкости и при нагревании с перекисью бензола полимеризуются в прозрачную стеклообразную массу.

Джонсон показал, что 2,5-диметилгексен-5-ин-3-ол-2 гладко реагирует в бензоле с ацетилендикарбоновой кислотой, давая 3,3,5-триметилфталид-7-карбоновой кислоты<sup>122</sup>.



Торгов и Верхолетова предложили механизм этой реакции<sup>123</sup>, согласно которому от третичного карбинола при помощи  $\text{FeCl}_3$  отщепляется гидроксильная группа с образованием иона карбония. Последний с другой молекулой карбинола дает онивый комплекс, который подвергается внутримолекулярной диеновой конденсации с миграцией водорода и образованием ароматической системы.



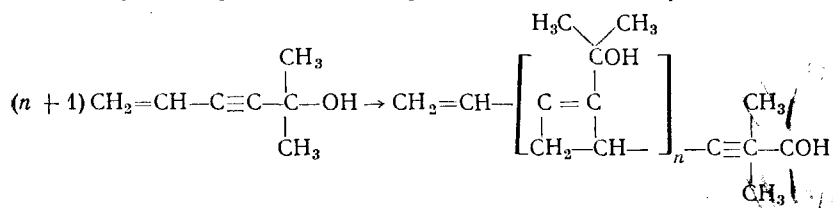
Ход реакции определяется подвижностью гидроксильной группы; винилэтинилкарбинол, в котором гидроксильная группа наименее подвижна, оказался неспособным к циклизации.

### 10. Полимеризация винилэтинилкарбинолов

Нестабилизированные винилэтинилкарбинолы полимеризуются с очень большой скоростью, постепенно превращаясь в твердую прозрачную стеклообразную массу<sup>124</sup>. Катализаторами полимеризации винил-ацетиленовых спиртов являются кислород, озон, перекиси; наиболее эффективный катализатор — азотная кислота.

Хорошими стабилизаторами винилэтинилкарбинолов являются пирогаллол, гидрохинон, пирокатехин, а также аммиак,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламины, дифениламин, эджерайт. В присутствии 0,01% указанных стабилизаторов винилэтинилкарбинолы можно сохранять до года, а в присутствии 0,1% — в течение ряда лет без существенных изменений. Третичные винилэтинилкарбинолы полимеризуются с большей скоростью, чем вторичные, а их эфиры, как уже указывалось, медленнее соответствующих карбинолов. Следовательно, гидроксильная группа оказывает более активирующее действие на ениновую систему, чем алкокси- и ацетокси-группы.

Винилэтинилкарбинолы также способны вступать в совместную полимеризацию с виниловыми и 1,3-диеновыми соединениями. Установлено<sup>125</sup>, что диметилвинилэтинилкарбинол полимеризуется по типу винил-ацетилена, т. е. за счет тройной связи одной молекулы и двойной связи второй молекулы карбинола с образованием циклобутановых колец:

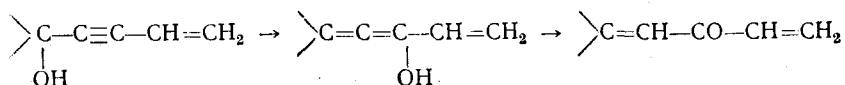


Продукт частичной полимеризации простейшего диметилвинилэтинилкарбинола, широко известный под названием «карбинольный клей», нашел свое широкое применение в различных отраслях промышленности<sup>126</sup> (электротехнической, авиационной, инструментальной), для склеивания металлов, стекла, мрамора, фарфора, пластмасс и т. д. Смесь, которая состоит из карбинола и 20—30% хлоропрена, можно склеивать резину с металлом и другими перечисленными выше материалами<sup>1</sup>.

Частично запolyмеризованный диметилвинилэтинилкарбинол обладает высокой адгезией. Такой сироп готовится нагреванием на водяной бане свежеперегнанного диметилвинилэтинилкарбинола в течение 20—25 часов. Если в карбиноле растворить 0,05—0,1%-ную перекись бензоила, можно время полимеризации сократить до 5—10 часов. Карбинольный сироп стабилизируется растворением в нем 0,25% эджерайта, последний вносят вместе с 10%-ным раствором мономерного карбинола. Стабилизированный карбинольный сироп можно хранить в темном прохладном месте до шести месяцев. Из стабилизированного карбинола можно приготовить сироп нагреванием в течение 6—10 часов в присутствии 0,2—0,3% перекиси бензола.

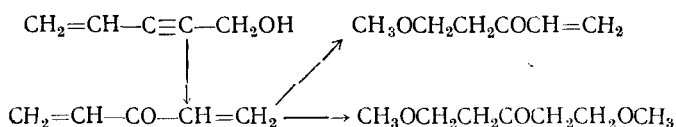
### 11. Изомеризация винилэтинилкарбинолов

В 1940 г. в лаборатории Назарова впервые было показано, что винилэтинилкарбинолы в присутствии сернокислой ртути изомеризуются в ацетоновом растворе в дивинилкетоны по следующей схеме<sup>26, 127</sup>:

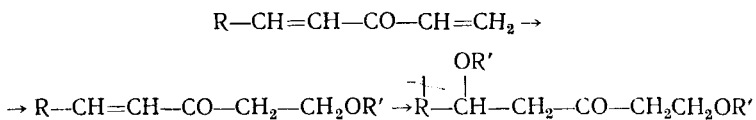


Однако эта изомеризация может осуществляться более или менее гладко с выходом ожидаемого кетона до 40% лишь в случае диметилвинилэтинилкарбинола ( $R=CH_3$ ). В случае других винилацетиленовых спиртов ( $R=C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  и др.) реакция протекает с трудом и выходы дивинилкетонов не превышают 5% вследствие побочных реакций, в частности — дегидратации карбинола.

Дальнейшие исследования показали, что изомеризация винилэтинилкарбинолов исключительно легко происходит в среде спиртов, способных присоединяться к дивинилкетонам<sup>90, 117, 128</sup>. Легкость изомеризации в спиртовой среде (особенно в метаноле) объясняется тем, что образующиеся дивинилкетоны, присоединяя спирты, превращаются в алкоксикетоны и выводятся из сферы реакции. В результате детального исследования реакции присоединения спиртов к дивинилкетонам было показано, что спирты способны присоединяться к незамещенной винильной группе и в отсутствие катализатора<sup>128</sup>. Изомеризация первичного винилэтинилкарбинола в указанных условиях приводит к образованию 1-метоксипентен-4-она-3 и 1,5-диметоксипентен-3-она<sup>129</sup>:

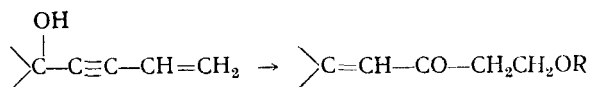


Вторичные винилэтинилкарбинолы в присутствии солей ртути также изомеризуются в дивинилкетоны, которые легко присоединяют одну молекулу спирта по незамещенной винильной группе с образованием непредельных алкоксикетонов<sup>130</sup>:

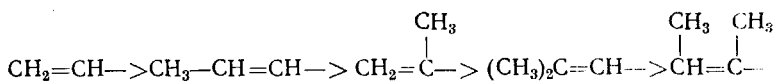


Под влиянием солей ртути (или других катализаторов) к  $\beta$ -алкилвинильной группе может присоединяться вторая молекула спирта с образованием насыщенных  $\beta,\beta$ -диалкоксикетонов.

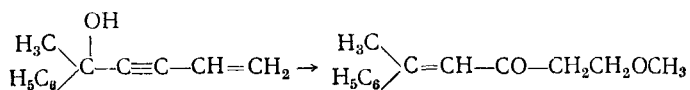
Еще большая ступенчатость наблюдается в реакциях присоединения спиртов к  $\beta,\beta$ -диалкилдивинилкетонам. В этом случае даже в присутствии катализаторов обычно присоединяется одна молекула спирта по незамещенной винильной группе и поэтому при изомеризации третичных винилацетиленовых спиртов образуются соответствующие непредельные  $\beta$ -алкоксикетоны<sup>131</sup>:



По скорости присоединения спиртов (а также аминов и других соединений) к  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельным кетонам винильные радикалы располагаются в следующий ряд<sup>131-136</sup>:

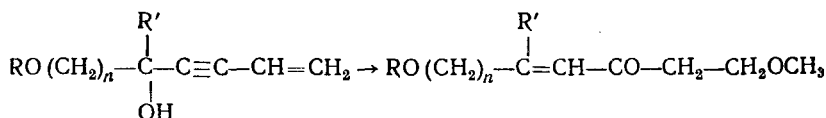


Винилацетиленовые спирты, содержащие ароматические радикалы, ведут себя подобно их алифатическим и алициклическим аналогам. Так, метилфенилвинилэтинилкарбинол превращается в 1-метокси-5-фенилгексен-4-он-3<sup>137</sup>:

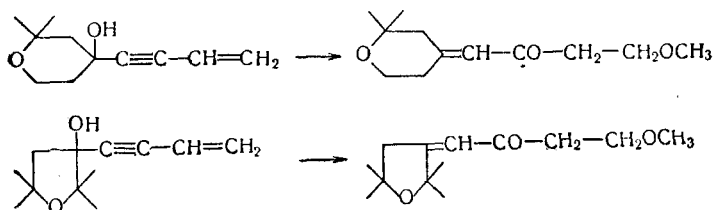


Таким образом, можно считать, что изомеризация винилэтинилкарбинолов в спиртовых растворах в присутствии солей ртути является очень простым и удобным методом синтеза  $\beta$ -алкоксикетонов.

На нескольких примерах было показано, что винилацетиленовые спирты, содержащие одну или две алкоксильные группы в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях, также способны подвергаться изомеризации с образованием соответствующих алкоксикетонов<sup>39-45</sup>:



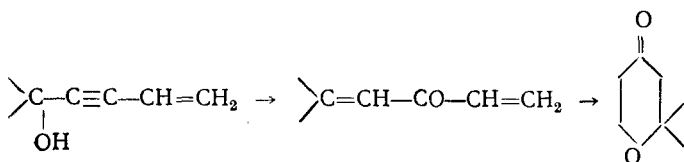
В последнее время было показано, что реакция изомеризации винилэтинилкарбинолов является общей и для 4-винилэтинилтетрагидропиролов-27, 3-винилэтинилтетрагидрофуранолов-3<sup>36</sup> и т. д.



Сравнительная простота синтеза ряда алкоксикетонов позволила изучить разнообразные превращения этих соединений<sup>138</sup>. Особый интерес представляет синтез винилкетонов, который осуществляется путем отщепления спирта от  $\beta$ -алкоксикетонов; при этом с хорошими выходами синтезирован ряд очень реакционноспособных винилкетонов<sup>139, 140</sup>.

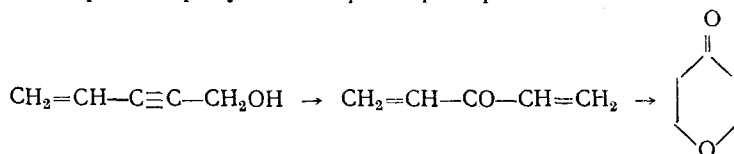
## 12. Гидратация винилэтинилкарбинолов и их эфиров

В 1943 г. Назаровым и сотрудниками было установлено, что при нагревании дивинилкетонов с разбавленной серной кислотой в присутствии сернокислой ртути они подвергаются циклизации с образованием тетрагидропиранов<sup>127, 141</sup>. В дальнейшем было показано, что в вышеописанных условиях происходит также изомеризация винилэтинилкарбинолов в дивинилкетон. Поэтому тетрагидропираны-4 удобно получать в одну стадию, совмещая изомеризацию винилэтинилкарбинолов в дивинилкетон с последующей гидратацией последних<sup>142</sup>:

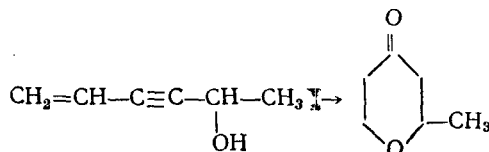


При нагревании первого представителя этого ряда, винилэтинилкарбинола, с разбавленной серной кислотой в присутствии сернокислой ртути образуется тетрагидропирон-4 с выходом 70%. Изомеризация этого карбинола в сухом метаноле дает 1,5-диметоксипентанон-3 при

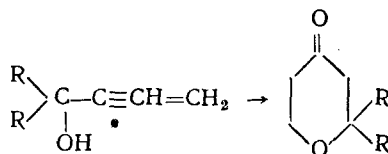
гидролизе которого образуется тетрагидропиранон-4:



В аналогичных условиях также легко изомеризуются и подвергаются циклогидратации метилвинилэтинилкарбинол<sup>141</sup> и другие вторичные винилэтинилкарбинолы или β-алкилдивинилкетоны:

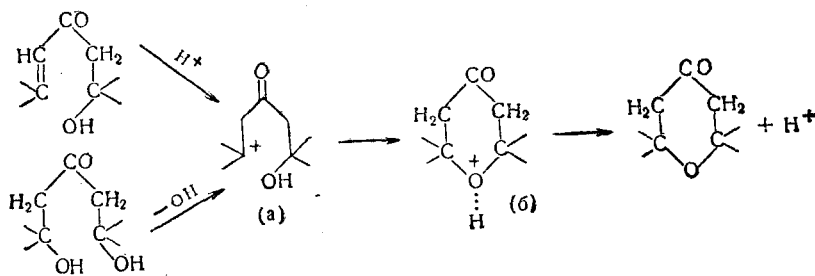


Эта реакция гладко протекает и в случае третичных винилэтинилкарбинолов, что приводит к образованию 2,2-диалкилтетрагидропиранов-4 с хорошими выходами<sup>142</sup>:



На примере гидратации β-метил-β-этилдивинилкетона в водноацетоновом растворе было показано, что первым продуктом гидратации дивинилкетона является непредельный β-кетоспирт, образующийся путем присоединения воды к незамещенной винильной группе. Полученный непредельный β-кетоспирт под влиянием разбавленных кислот легко циклизуется в 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4<sup>143</sup>.

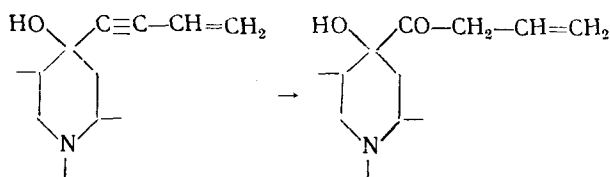
Обычно циклизация α, β-непредельных и β-гидроксилсодержащих соединений происходит под влиянием ионов водорода. В нейтральной или щелочной среде эти соединения или вполне устойчивы, или подвергаются изомеризации в других направлениях. Механизм образования тетрагидропиранов-4 Назаров объясняет следующим образом<sup>144</sup>:



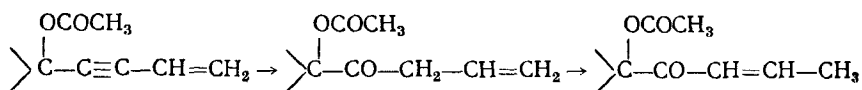
В начальной стадии реакции происходит присоединение иона водорода к непредельным кетоспиртам или отщепление иона гидроксила от соответствующих β, β-кетогликолей, что приводит к образованию карбониевого иона (а); последний циклизуется в оксониевый ион (б), который затем стабилизируется, отщепляя протон и превращаясь в соответствующий тетрагидропиранон-4<sup>144</sup>.

Интересно отметить, что при гидратации винилацетиленовых спиртов, содержащих пиперидиновые кольца, в противоположность другим

винилацетиленовым спиртам, изомеризация не имеет места; происходит прямая гидратация тройной связи с образованием непредельных  $\alpha$ -кетоспиртов<sup>145</sup>:



Все попытки осуществления гидратации тройной связи винилэтинилкарбинолов таким образом, чтобы задержать реакцию изомеризации и получить  $\alpha$ -оксикетоны остались безуспешными<sup>92, 146–148</sup>. Установлено, однако, что гидратация ацетатов винилэтинилкарбинолов в 75–90%-ной уксусной кислоте в присутствии ацетата ртути при 60–80° приводит к образованию непредельных  $\alpha$ -ацетоксикетонов. При этом кетогруппа становится исключительно в  $\alpha$ -положение к ацетоксильной группе. Образующиеся ацетаты диалкил-(винилацетил)-карбинолов изомеризуются в ацетаты диалкилкротонилкарбинолов<sup>92, 146–148</sup>:



При более высоких температурах (105°) эта реакция приводит к образованию только ацетатов диалкил-(кротонил)-карбинолов, а при 35–45° основными продуктами реакции являются диалкил-(винилацетил)-карбинолы. Последние при нагревании (50–60°) с растворами серной кислоты *p*-толуолсульфокислоты или ацетатами ртути и натрия начело изомеризуются в ацетаты диалкилкротонилкарбинолов.

Совершенно иначе протекает гидратация простых эфиров винилэтинилкарбинолов<sup>39</sup>. Вода присоединяется к тройной связи винилацетиленовых спиртов в противоположность их сложным эфирам таким образом, что получаются  $\beta$ -кетопроизводные. Образовавшиеся дивинилкетоны в условиях реакции Кучерова подвергаются циклизации с образованием тетрагидропиранов-4<sup>89</sup>. Последние в метанольном растворе и в присутствии сернокислой ртути снова присоединяют воду, и затем метанол, давая  $\beta$ -метоксикетоны<sup>149</sup>.

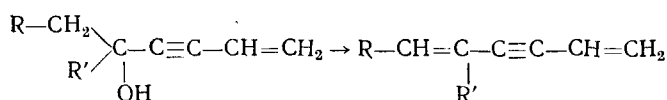
При внесении в реакционную среду серной кислоты скорость гидратации простых эфиров винилэтинилкарбинолов сильно увеличивается. Это, по-видимому, объясняется тем, что эфиры в кислой среде способны образовывать оксониевые соединения, которые, с одной стороны, способствуют повышению поляризуемости тройной связи, а, с другой, — препятствуют связыванию катализатора (сернокислой ртути) с эфиром. Действительно, метиловые эфиры винилэтинилкарбинолов не удается гидратировать в растворе диоксана вследствие большой склонности последнего к связыванию кислот и кислых солей с образованием оксониевых соединений.

Направление гидратации тройной связи сложных эфиров, которые не способны образовывать оксониевые ионы, определяется противоположно влияющей винильной группой.

### 13. Дегидратация винилэтинилкарбинолов

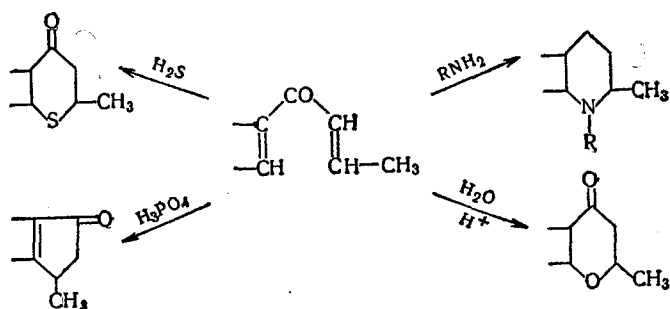
Винилэтинилкарбинолы гладко дегидратируются обычными способами с образованием соответствующих углеводов ряда дивинил-ацетилена<sup>124</sup>:





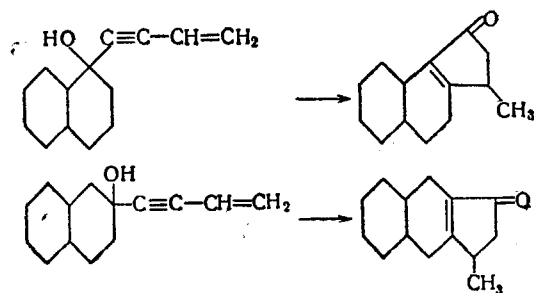
Дегидратацию часто осуществляют при помощи 50%-ной серной кислоты или перегонкой над порошкообразным бисульфатом калия. При гидратации дивинилацетиленовых углеводородов в воднометанольном растворе в присутствии сернокислой ртути могут быть получены дивинилкетоны<sup>141, 150</sup>, циклизующиеся под действием аммиака и первичных аминов в пиперидоны-4<sup>151, 152</sup>, являющиеся интересными продуктами для синтеза физиологически активных соединений. В последнее время один из 4-метилпиперидолов под названием «промедола» получил практическое применение в качестве заменителя морфина<sup>2</sup>.

Под действием сероводорода дивинилкетоны циклизуются в тиопираноны-4<sup>153–155</sup>, а при гидратации в присутствии сернокислой ртути превращаются в тетрагидропираноны-4<sup>142</sup>. Нагреванием с фосфорной, муравьиной и другими кислотами дивинилкетоны могут быть превращены в соответствующие циклопентеноны<sup>156</sup>.

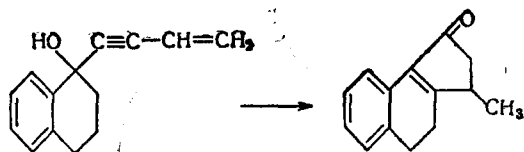


#### 14. Циклогидратация винилэтинилкарбинолов

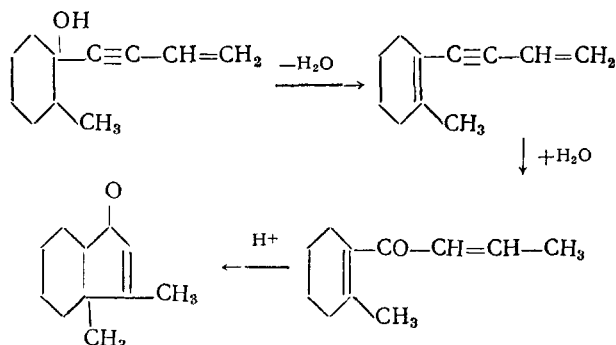
Как уже отмечалось, при нагревании винилэтинилкарбинолов с фосфорной кислотой происходит их циклогидратация, которая приводит к образованию циклопентенонов. Назаров и Бурмистрова показали, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -винилэтинилдекалоны под влиянием фосфорной кислоты при 60–70° подвергаются циклогидратации с образованием соответствующих полициклических кетонов<sup>156, 157</sup>:



Аналогично, из 1-винилэтинилтетралона-1 получен 3-метил-4,5-декагидро-6,7-бензинданон-1<sup>156</sup>:



Назаров и Пинкина показали, что при нагревании 2-метил-1-винилэтинилциклогексанола-1 с фосфорной кислотой карбинол подвергается циклогидратации с образованием 1,8-диметил- $\Delta^7$ -гексагидроинденона-3. Последний был также получен путем дегидратации 2-метил-1-винилэтинилциклогексанола-1 в соответствующий диенин с дальнейшей гидратацией диенина в ожидаемый диенон и последующей его циклизацией<sup>158</sup>:



Этот новый тип циклогидратации винилэтинилкарбинолов дает возможность легко получать труднодоступные полициклические кетоны с ангулярными группами, а это, в свою очередь, может иметь важное значение для синтеза стероидных соединений.

Как видно из приведенного обзора, винилэтинилкарбинолы нашли широкое применение в самых разнообразных синтезах, открывая новую увлекательную главу в органической химии. Они являются новым многообещающим сырьем для построения сложных органических соединений и ряда ценных продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Усп. химии, **14**, 3 (1945).
2. А. Н. Несмеянов, Вестник АН СССР, **1952**, № 3, 8.
3. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **37**, 643 (1900).
4. A. N. Johnson, The chemistry of the acetylenic compounds, vol. 1, 1946.
5. R. Lespieau, C. r. **182**, 637 (1929).
6. Ю. З. Залкинд, С. М. Лабузов, ЖОХ, **9**, 1525 (1939).
7. J. M. Heilbron, A. N. Johnson, E. R. N. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., **1943**, 264.
8. I. G. Farb., Англ. пат. 508062; С. А., **34**, 447 (1940).
9. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, ЖОХ, **20**, 1107 (1950).
10. J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., **1944**, 136.
11. J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, R. C. L. Weedon, Там же, **1944**, 140.
12. E. R. N. Jones, R. N. Lacey, P. Smith, Там же, **1946**, 940.
13. R. Lespieau, Lomberd, C. r., **198**, 2179 (1934).
14. J. Symmerman, J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, J. Chem. Soc., **1944**, 144.
15. O. Isler, W. Huber, A. Ronco, M. Kofler, Helv. chim. acta, **30**, 1911 (1947).
16. R. Lespieau, Bull. soc. Chim. France, **1928**, 199.
17. O. Isler, W. Huber, A. Ronco, M. Kofler, Helv. chim. acta, **32**, 489 (1949).
18. O. Isler, W. Huber, A. Ronco, M. Kofler, Experientia, **2**, 31 (1946).
19. Ж. И. Иоцич, ЖРХО, **34**, 243 (1902).
20. W. H. Carothers, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1097 (1933).
21. J. M. Heilbron, A. W. Jacobson, E. R. N. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., **1943**, 265.
22. E. R. N. Jones, J. T. McCombie, Там же, **1943**, 261.
23. J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, J. T. McCombie, Там же, **1944**, 134.
24. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1938**, 683.
25. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Там же, **1946**, 633.
26. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, И. И. Зарецкая, Там же, **1940**, 447.
27. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ, **18**, 1338 (1948).
28. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, **1943**, 129.
29. С. А. Варгания, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, **13**, 133 (1960).
30. И. Н. Назаров, С. А. Варгания, ЖОХ, **20**, 374 (1950).
31. И. Н. Назаров, В. Н. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 631.

32. И. Н. Назаров, В. Н. Райгородская, В. А. Руденко, Там же, 1949, 504.
33. И. Н. Назаров, В. Н. Райгородская, В. А. Руденко, Там же, 1949, 68.
34. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич, ЖОХ, 20, 376 (1950).
35. G. Dupont, App. (8) 30, 485 (1913).
36. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27, 296 (1957).
37. Ф. Е. Первеев, Н. И. Кудряшова, ЖОХ, 22, 1580 (1952).
38. Ф. Е. Первеев, Н. И. Кудряшова, ЖОХ, 22, 1964 (1952).
39. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 20, 1829 (1950).
40. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 20, 1582 (1950).
41. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей. Ж-ла общей химии, 1953, II, 963.
42. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1953 (1954).
43. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 25, 109 (1955).
44. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, 11, 99 (1958).
45. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Там же, 12, 45 (1959).
46. А. Г. Терзян, ЖОХ, 23, 1346 (1953).
47. А. Г. Терзян, Изв. АН АрмССР, 6, 35 (1953).
48. С. А. Вартамян, А. Г. Терзян, Там же, 11, 37 (1958).
49. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Там же, 12, 10 (1959).
50. А. А. Коротков, Г. А. Парфенова, Исследования в области синтетического каучука. ВНИСК, 3, 69 (1951).
51. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, 12, 113 (1959).
52. H. H. Inhoffen, F. Bohlman, App., 565, 41 (1949).
53. P. Karer, P. Schneider, Monatsch., 81, 111 (1955).
54. R. Kreimeier, Ам. пат. 2106180; 2106181 (1938); С. А., 32, 2547 (1938).
55. C. Tomson, J. Am. Chem. Soc., 57, 340 (1935).
56. И. Н. Назаров, А. Н. Егиазарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 189.
57. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, ЖОХ, 20, 1114 (1950).
58. И. Н. Назаров, О. В. Околская, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 314.
59. Ю. С. Залкинд, А. Н. Куликов, ЖОХ, 15, 643 (1945).
60. W. Graham, D. I. Van Dorp, J. E. Arens, Rec. trav. chim., Pays-Bas, 68, 609 (1949).
61. N. A. Milas, S. W. Lec, C. Schuerch, R. O. Edgerton, J. T. Plati, F. X. Grossi, Z. Weiss, M. A. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 70, 1591 (1948).
62. J. Symmerman, J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, R. N. Lossy, J. Chem. Soc., 1946, 727.
63. W. Rerpe, Acetylene chemistry, 1949, стр. 82—83.
64. W. Copenhagen, N. Bigelow, Acetylene and Carbon monoxide chemistry, 1945, стр. 305.
65. Сборник химии ацетилена, под ред. А. Д. Петрова, Москва, 1954, стр. 135.
66. W. Rerpe, App., 560, 1 (1948).
67. W. Rerpe, Keyssner, I. G. Farbenindustrie, Герм. пат. 740987, С., 1944, I, 961.
68. А. Б. Фаворский, Н. Скасеровский, ЖФХО, 32, 695 (1900).
69. А. Т. Бабаян, ЖОХ, 8, 602 (1938).
70. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Д. Р. Рябченко, ЖОХ, 23, 1900.
71. И. М. Гверцители, Ш. Е. Микадзе, ДАН, 85, 861 (1953).
72. А. Д. Петров, А. К. Михайлова, Е. В. Митрофанова, ДАН, 91, 857 (1953).
73. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, ЖОХ, 18, 911 (1948).
74. А. П. Головчанская, ЖОХ, 10, 435 (1940).
75. А. П. Головчанская, ЖОХ, 11, 68 (1941).
76. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 150.
77. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Там же, 1944, 341.
78. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Там же, 1944, 71.
79. А. Т. Борода, Укр. хим. журн., 26, 334 (1950).
80. И. Н. Назаров, Л. Б. Янбиков, М. В. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 135.
81. И. Н. Назаров, Л. Б. Янбиков, Там же, 1945, 631.
82. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Там же, 1948, 311.
83. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Там же, 1948, 427.
84. И. Н. Назаров, И. И. Азербайев, ЖОХ, 18, 414 (1948).
85. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 706.
86. И. Н. Назаров, Там же, 1938, 719.
87. J. Viguiet, App. Chim., 28, 515 (1930).
88. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, 10, 125 (1957).
89. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 726.
90. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Там же, 1940, 559.
91. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОМОН, 1938, 695.
92. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 27, 2115 (1957).
93. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР СФАН, 9, 107 (1956).

94. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, 12, 37 (1959).
95. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, 10, 347 (1957).
96. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, 11, 185 (1958).
97. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, 12, 267 (1959).
98. А. Д. Петров, И. М. Гверцители, К. И. Черкезишвили, Труды Тбилисского ун-та, 1959, № 74.
99. А. Д. Петров, И. М. Гверцители, К. И. Черкезишвили, ДАН, 129, 805 (1959).
100. И. Н. Назаров, Я. М. Янбииков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.
101. W. H. Carothers, G. J. Verchett, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932).
102. W. H. Carothers, J. E. Kirby, Там же, 55, 786 (1933).
103. W. H. Carothers, G. J. Verchett, Там же, 55, 2807 (1933).
104. И. Н. Назаров, Я. М. Янбииков, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 43.
105. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили, В. Ф. Рябченко, Сб. статей ж-ла общей химии, 1953, II, 913.
106. С. А. Вартанян, А. О. Тосуняц, Изв. АН АрмССР, СХН, 11, 415 (1958).
107. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 83.
108. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Там же, 1941, 431.
109. И. Н. Назаров, Ф. И. Готмап, Там же, 1941, 545.
110. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Там же, 1942, 392.
111. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, СХН, 13, 251 (1960).
112. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Изв. АН АрмССР, 13, 419 (1960).
113. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Там же, 14, 255 (1961).
114. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, 14, 477 (1961).
115. H. Dijkstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
116. И. А. Ротенберг, М. А. Фаворская, ЖОХ, 6, 185 (1936).
117. А. Е. Фаворский, А. Н. Захарова, ЖОХ, 7, 973 (1937).
118. А. Н. Захаров, В. А. Гезель-Сычева, ЖОХ, 11, 67 (1941).
119. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 256.
120. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Там же, 1940, 65.
121. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Там же, 1942, 257.
122. A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1945, 715.
123. И. В. Торгов, Г. П. Верхолетова, ЖОХ, 29, 3314 (1949).
124. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОТН, 1938, 651.
125. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 201.
126. И. Н. Назаров, Станки и инструмент, 1945, 715.
127. А. Н. Елизарова, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 223.
128. И. Н. Назаров, В. М. Романов, М. В. Куверзина, Там же, 1948, 236.
129. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Там же, 1947, 495.
130. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Там же, 1940, 453.
131. И. Н. Назаров, А. Х. Хоменко, Там же, 1944, 226.
132. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 28, 2757 (1958).
133. И. Н. Назаров, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 504.
134. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, Там же, 1953, 314.
135. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, ЖОХ, 22, 1794 (1952).
136. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 27, 1818 (1957).
137. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, ЖОХ, 18, 903 (1948).
138. С. А. Вартанян, Труды ин-та химии АН АзССР, 17, 154 (1959).
139. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.
140. И. Н. Назаров, Там же, 1940, 552.
141. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Там же, 1942, 200.
142. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Там же, 1943, 50.
143. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Там же, 1947, 647.
144. И. Н. Назаров, Там же, 1948, 107.
145. И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова, ЖОХ, 26, 186 (1956).
146. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 27, 2128 (1957).
147. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 27, 2629 (1957).
148. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ, 27, 2951 (1957).
149. С. Г. Мацоян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартанян, ЖОХ, 29, 451 (1959).
150. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 211.
151. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Там же, 1948, 610.
152. И. Н. Назаров, В. А. Хоменко, Там же, 1944, 137.
153. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Там же, 1948, 118.
154. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. А. Гурвич, ЖОХ, 19, 2148 (1949).
155. И. Н. Назаров, Усп. химии, 20, 71 (1951).
156. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ, 20, 1304 (1950).
157. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 553.
158. И. Н. Назарова, Л. Е. Пинкина, ЖОХ, 20, 2009, (1950).

Институт органической химии  
АН Армянской ССР