

РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ НА БАЗЕ АКРИЛОНИТРИЛА

П. Ф. Буцкус

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Акрилонитрил в реакциях диенового синтеза	559
2. Акрилонитрил в других реакциях циклизации	561
3. Циклизация цианэтилированных соединений с сохранением β -цианэтильной группы	564
4. Циклизация цианэтилированных соединений за счет β -цианэтильной группы	566
а. О-Цианэтилированные соединения	566
б. S-Цианэтилированные соединения	567
в. N-Цианэтилированные соединения	567
г. C-Цианэтилированные соединения	569
д. As- и P-Цианэтилированные соединения	573

Как сам акрилонитрил, так и синтезируемые при его помощи цианэтилированные соединения¹⁻⁴ находят широкое применение для получения простых и сложных циклических систем. Почти все исследования в этой области были опубликованы за последние 15 лет. Исходные вещества для этих реакций в большинстве случаев легко доступны.

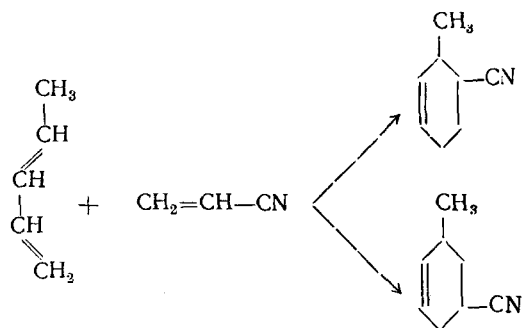
Применение акрилонитрила и цианэтилированных соединений в реакциях циклизации представляет как теоретический, так и препаративный интерес, позволяя синтезировать разнообразные циклические системы, в том числе и содержащие цианэтильные группы, получение которых другими методами невозможно или дает плохие выходы.

1. АКРИЛОНИТРИЛ В РЕАКЦИЯХ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА

В реакциях диенового синтеза Дильса — Альдера акрилонитрил является диенофилом.

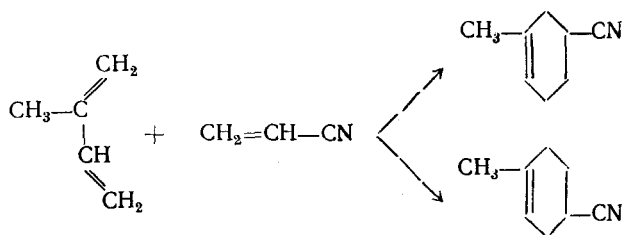
Конденсация бутадиена с акрилонитрилом приводит к образованию 3-цианциклогексена^{1,3,5-12}, хотя в некоторых условиях допускается образование также 2-винилдигидропиридина¹².

При диеновых конденсациях 1-замещенных диенов с акрилонитрилом теоретически возможно образование двух структурных изомеров. Долгое время считалось, что при подобных реакциях образуется исключительно *о*-изомер. Однако в 1947 г. Франк, Эммик и Джонсон¹³ при конденсации пиперилена с акрилонитрилом доказали наличие в смеси аддуктов небольшого количества *т*-изомера. В дальнейшем вопрос о структурной направленности диенового синтеза подробно изучал Назаров с сотрудниками^{14,15} и показал, что при конденсации 1-замещенных диенов с акрилонитрилом образуется смесь обонх возможных аддуктов, содержащая 85—95% *о*-изомера и 5—15% *т*-изомера. Например, в случае пиперилена реакция идет по схеме:

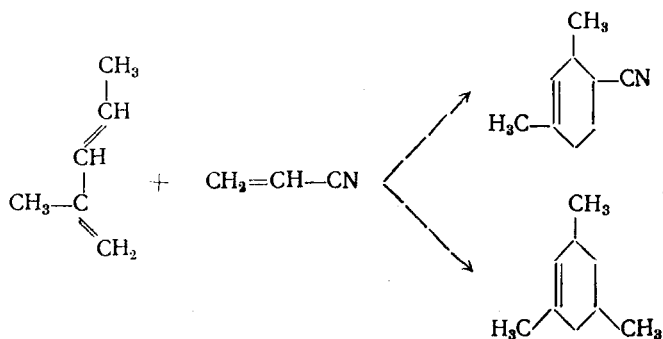


Взаимодействие пиперилена с акрилонитрилом изучали и другие исследователи^{5, 16-21}.

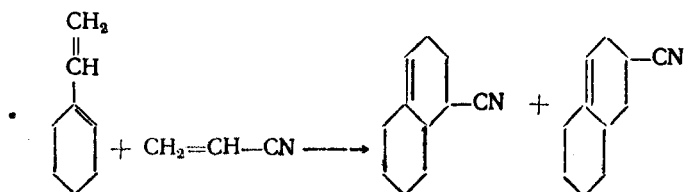
При конденсации 2-замещенных диенов с акрилонитрилом ориентирующее влияние заместителя в молекуле диена приводит к преимущественному образованию *p*-аддуктов^{14, 15}. В случае изопрена^{16, 17, 22-24}, процесс протекает по схеме:



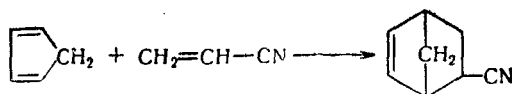
Взаимодействие 1,2-диметилбутадиена с акрилонитрилом дает преимущественно 1,2-диметил-3-цианциклогексен и незначительное количество 1,2-диметил-4-цианциклогексена¹⁴. При реакции 1,3-диметилбутадиена с акрилонитрилом образуется преимущественно 1,3-диметил-4-цианциклогексен, а также небольшое количество «симметричного» изомера¹⁵:



Нагревание диэтилового эфира *транс-транс*-муконовой кислоты с акрилонитрилом в присутствии гидрохинона при 160—170° в течение 30 часов приводит к образованию диэтилового эфира 2-цианциклогексен-5-дикарбоновой-1,4 кислоты с выходом 64%^{25, 26}. Реакция винилциклогексена с акрилонитрилом идет по схеме¹⁴:



Циклопентадиен^{1, 9, 27, 28}, тетрафенилциклопентадиен²⁹ и циклогексадиен-1,3^{27, 28} дают с акрилонитрилом соответствующие бициклические системы, например:



Взаимодействие акрилонитрила с 1,1-дициклогексенилом приводит к 9-цианододекагидрофенантрено³⁰.

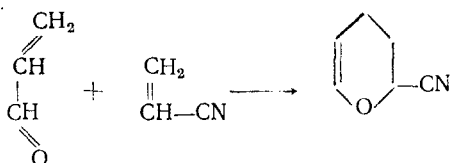
Антрацен не цианэтилируется акрилонитрилом, а образует с ним аддукт диенового синтеза³¹⁻³⁴.

Аналогично реагируют 9-антральдегид³⁵, 9-цианантрацен³⁶ и 9-нитроантрацен³⁷. Продукты диенового синтеза получены также при взаимодействии акрилонитрила с хлор-^{6, 11, 38}, бром-⁵, фтор-³⁹, метокси-⁴⁰ и этокси-⁴¹пренами, 2-циан-⁴¹, 1-фенил-^{42, 43}, 2-фенил-⁴⁴ и 1-(4'-нитрофенил)-⁴⁵бутадиенами, а также со следующими двух- и трехзамещенными бутадиенами: 3-хлор-2-метил-⁴⁶, 1,1-диметил-⁴⁷, 2,3-диметил-⁵, 1,4-ди-(диметиламино)-⁴⁸, 1,1,2-триметил-⁴⁹, 1,1,3-триметил-⁴⁹⁻⁵¹, 1,2,3-триметил-⁵² и 1,1-диметил-2-изопропилбутадиенами^{49, 53}. Изучалась также реакция акрилонитрила с гексадиеном-2,4^{5, 54}, гексахлорциклопентадиеном⁵⁵ 6,6-диметил-^{9, 56} и 6,6-дифенилфульвенами⁵⁷, аллооцименом^{58, 59} и мирценом^{58, 60}, α - и β -пироненами⁶¹, левопимаровой кислотой⁶² и некоторыми непредельными жирными кислотами и их эфирами^{63, 64}, циклооктатетраеном⁶⁵ и бициклогептадиеном⁶⁶, 1,3-дифенил-⁶⁷ и 1,3-ди-(α -нафтил)-изобензофуранами⁶⁸ и другими соединениями, содержащими систему сопряженных двойных связей^{1, 3, 5, 8, 9, 65, 69-73}.

На примере конденсации 1,1-диметил-2-изопропилбутадиена с акрилонитрилом доказано, что здесь, наряду с нормальным продуктом диенового синтеза, образуется также соответствующий аддукт, отвечающий изомерному диену 1,3-диметил-2-изопропилбутадиену⁵³. При нагревании 1,1-диметилбутадиена с акрилонитрилом в растворителе в течение 4 часов при 200° с выходом ~20% образуется аддукт, соответствующий аддукту 1,3-диметилбутадиена⁴⁷.

Цис-1-цианбутадиен с акрилонитрилом не взаимодействует; транс-изомер, по-видимому, дает аддукт, но последний в чистом виде не был выделен⁷⁴.

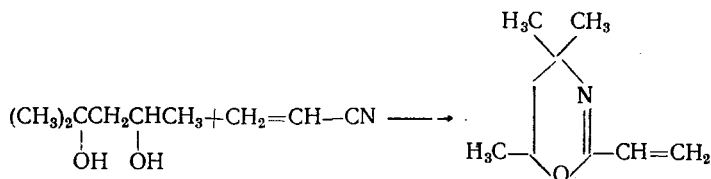
По схеме диенового синтеза проходит также реакция акрилонитрила с акроленом⁷⁵.



Опыты по получению продуктов реакции Дильса—Альдера из акрилонитрила и 3,5-диметилпиразола, 2,4-диметилтиазола и N-метилимидазола⁷⁶, а также тетраметилфурана⁷⁷, не увенчались успехом⁷⁶. Попытки провести реакцию диенового синтеза между акрилонитрилом как диеном и хиноном в качестве диенофила также были неудачны⁷⁸.

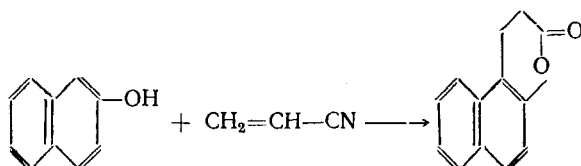
2. АКРИЛОНИТРИЛ В ДРУГИХ РЕАКЦИЯХ ЦИКЛИЗАЦИИ

Взаимодействие акрилонитрила с некоторыми гликолями в присутствии концентрированной серной кислоты дает гетероциклы, содержащие в боковой цепи винильную группу⁷⁹⁻⁸², например:

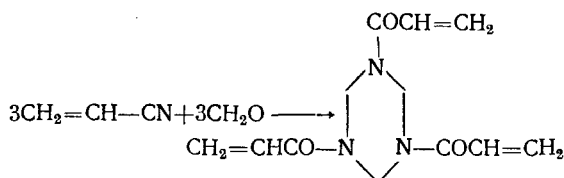


Аналогично из акрилонитрила и меркаптоспиртов получены тиазолины и дигидротиазины⁸³.

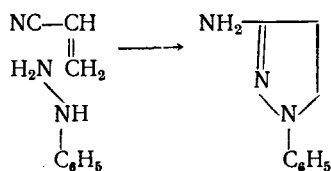
При конденсации акрилонитрила с β-нафтолом в присутствии хлористого цинка и хлористого водорода выделен лактон 2-окси-1-нафталинпропионовой кислоты⁸⁴:



Формальдегид (а также триоксиметилен) при действии на акрилонитрил в присутствии концентрированной серной кислоты образует гексагидро-1,3,5-триакрилотриазин-1,3,5^{1, 3, 85-87}:

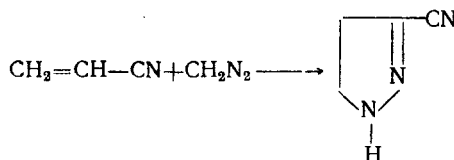


Даффин и Кандалл⁸⁸ при взаимодействии акрилонитрила с фенилгидразином получили 3-амино-1-фенилпиразолин с выходом 74%:

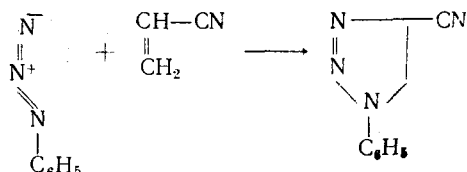


Эта реакция идет также и с другими арилгидразинами.

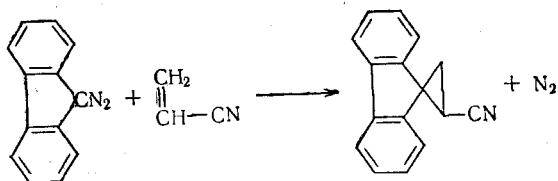
Хотя некоторые исследователи⁸⁹ не смогли выделить в чистом виде продукт реакции акрилонитрила с диазометаном, Гурвич и Терентьев⁹⁰, проводя эту реакцию, получили нитрил пиразолинкарбоновой-3 кислоты с выходом 94%:



а из акрилонитрила и диазоуксусного эфира — 3-пиан-5-карбэтоксипиразолин. Те же авторы показали, что акрилонитрил и фенилазид реагируют при комнатной температуре, образуя нитрил 1-фенилтриазолинкарбоновой-4 кислоты с выходом 91%:



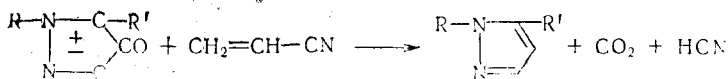
Изучалась также реакция акрилонитрила с 9-дiazофлуореном, в результате которой с выделением азота образуется трехчленный цикл^{91, 92}:



Предполагается, что взаимодействие акрилонитрила с диазоацетоном сопровождается образованием пиразолинового цикла⁹³.

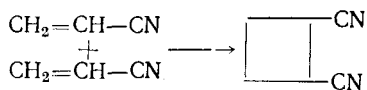
По данным Пьетра⁹⁴, действие акрилонитрила на бензамидин приводит к 2-фенил-4-имино-5,6-дигидропиримидину. Реакция между акрилонитрилом и солями диазония может быть использована для синтеза β-арилпиперидинов⁹⁵ и β,γ-диарилпиперидинов⁹⁶; с окисью бензонитрила акрилонитрил дает производные изоксазолина⁹⁷. Продуктами реакции акрилонитрила с 2-амино-4-оксиптеридинами в водно-пиридиновой среде являются соответствующие трициклические системы⁹⁸. Исходя из акрилонитрила, были синтезированы N-замещенные производные γ-оксипиперидина⁹⁹ и алкалоид плодов пальмы ареколин^{100, 101}. Изучалось также взаимодействие акрилонитрила с тетрафторэтиленом¹⁰²⁻¹⁰⁴ и алленами^{69, 105-109}. В последнем случае получены производные циклобутана и 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина. Акрилонитрил¹¹⁰⁻¹¹³ и продукт присоединения к нему хлористого водорода¹¹⁴⁻¹²⁰ применялись также для получения других циклических систем.

Обнаружено, что сидноны при нагревании с акрилонитрилом претерпевают расщепление с выделением CO₂ и HCN и образованием производных пиразола¹²¹:



Так, при нагревании 3-фенилсиднона с избытком акрилонитрила получен 1-фенилпиразол с выходом ~80%. Реакция идет, по-видимому, через промежуточное образование нитрилов замещенных пиразолинкарбоновых кислот.

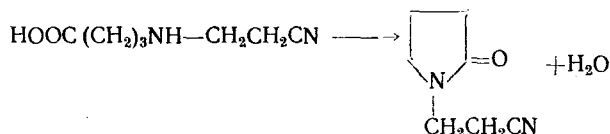
При двухчасовом нагревании бензольного раствора акрилонитрила до 280° получена смесь *цис*- и *транс*-1,2-дицианциклобутана с выходом 5%¹²²:



В остатке, полученном после перегонки технического акрилонитрила, удается обнаружить пиридин. Однако попытки димеризации акрилонитрила с целью получения пиридина и его производных не увенчались успехом⁷⁸.

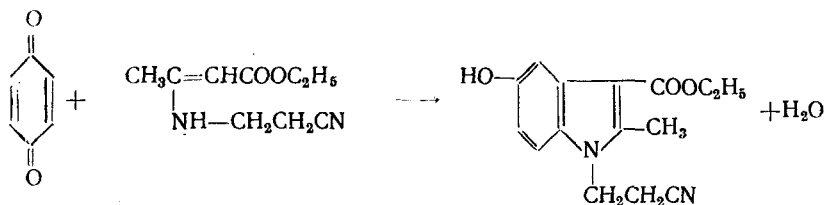
3. ЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОХРАНЕНИЕМ β -ЦИАНЭТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Нагревание N-цианэтил- γ -аминомасляной кислоты приводит к образованию N-цианэтилпирролидона-2 ¹²³:



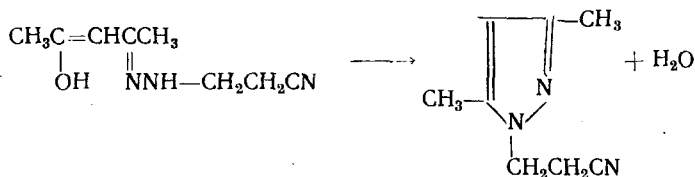
Аналогично, из продуктов цианэтилирования глутаминовой кислоты ^{124, 125}, δ - и ϵ -аминокислот ¹²⁶ получены соответствующие N-цианэтилированные лактамы.

Этиловый эфир N-цианэтил- β -аминокротоновой кислоты с *p*-бензохиноном образует 1-цианэтил-2-метил-3-карбэтокси-5-оксииндол ¹²⁷:

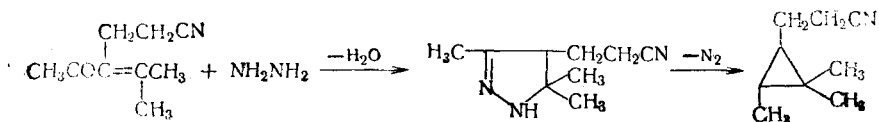


N-Цианэтилированный индол с конденсированными пяти-, шести- и семичленными кольцами в положении-2,3 был получен в результате реакции цианэтилированного фенилгидразина с цикlopentanоном, циклогексаноном и циклогептаном ¹²⁸.

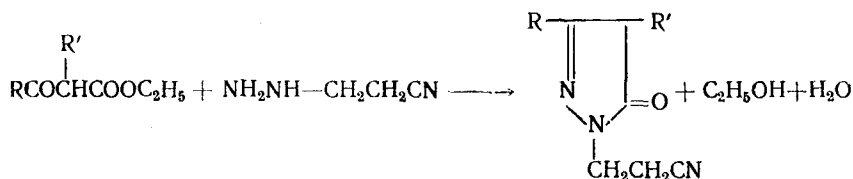
Моногидразон, полученный из моноцианэтилированного гидразина и ацетилацетона, циклизуется в N-цианэтилированный 3,5-диметилпиразол ⁷⁶:



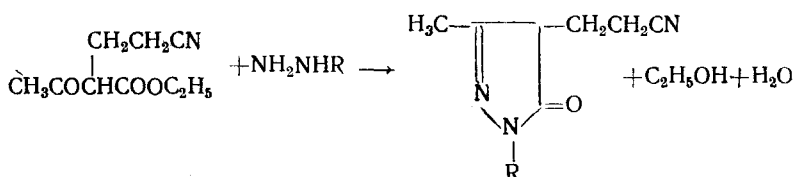
Действие моноцианэтилированного гидразина с окисью мезитила и другими α,β -непредельными кетонами дает соответствующие N-цианэтилированные пиразолины ¹²⁹. Продукты моноцианэтилирования окиси мезитила при взаимодействии с гидразингидратом легко превращаются в 3,5,5-триметил-4-цианэтилпиразолин, который в условиях реакции Кижнера дает 1,1,3-триметил-2-цианэтилциклопропан ¹³⁰:



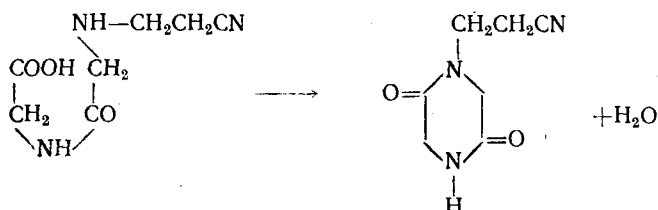
Как показал Кост с сотрудниками ¹³¹, при взаимодействии моноцианэтилгидразина с эфирами различных β -кетокислот с хорошими выходами (65—95%) образуются соответствующие 1-цианэтил-3,4-диалкилпиразолон-5:



В патентной литературе^{132, 133} есть указание на возможность получения по этому методу 3-метил-1-цианэтилпиразолона-5 и 3-фенил-1-цианэтилпиразолона-5. Пиразолоны с β-цианэтильной группой в положении 4 синтезированы из моноцианэтилированного ацетоуксусного эфира и соответствующих гидразинов¹³¹:

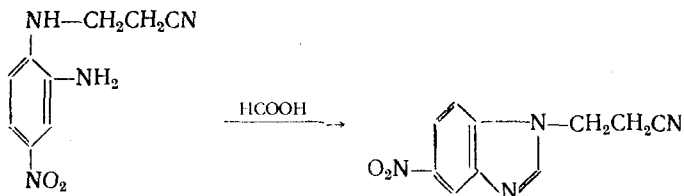


Циклизация N-цианэтилглицилглицина в этиленгликоле дает N-цианэтил-2,5-дикетопиперазин¹³⁴:

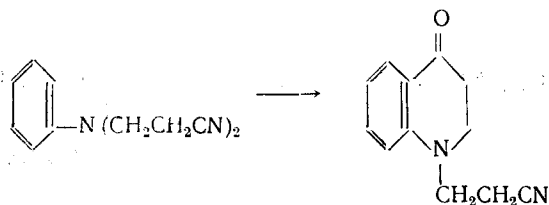


Тот же продукт циклизации получен в аналогичных условиях из N,N-дицианэтилглицилглицина¹³⁴. Эфиры N-цианэтил-α-аминокислот при нагревании дают N,N'-дицианэтил-2,5-дикетопиперазины^{134, 135}. Попытки получить последние при нагревании некоторых N-моноцианэтил- и N,N-дицианэтил-α-аминокислот в этиленгликоле не увенчались успехом, так как в этих условиях наряду с циклизацией имеет место процесс децианэтирования¹³⁴. При помощи восстановительной циклизации могут быть получены также некоторые производные C-цианэтилированного 2,5-дикетопиперазина¹³⁶.

Взаимодействие 2-амино-4-нитро-N-цианэтиламина с уксусным ангидридом или муравьиной кислотой дает соответствующие производные N-цианэтилбензимидазола¹³⁷. Например:



Наряду с другими продуктами циклизации, нагревание N,N-дицианэтилированных ароматических аминов в хлорбензоле в присутствии хлористого алюминия и незначительного количества концентрированной соляной кислоты дает 1-цианэтил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолины¹³⁸⁻¹⁴¹. Например:

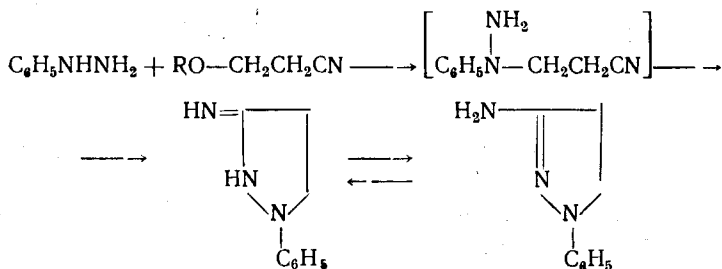


Для получения различных цианэтилированных циклических систем применяли также β -аминопропионитрил^{137, 142–146}, цианэтилгидразин¹⁴⁶, β, β' -дициандиэтиламин¹⁴², N-цианэтилантраниловую кислоту¹⁴⁷, продукт тетрацианэтирования *p*-фенилендиамин¹⁴⁰, N-цианэтил-N-фенилтиомочевину³, N,N-дицианэтилированные моноамиды двухосновных кислот и некоторых их производных^{148, 149}, N-цианэтилизатин¹⁵⁰ и другие цианэтилированные соединения¹⁵¹. По патентным данным^{152, 153} некоторые циклические тетра-, пента-, гекса- и гептамеры получены из Si-цианэтилированных соединений.

4. ЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗА СЧЕТ β -ЦИАНЭТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

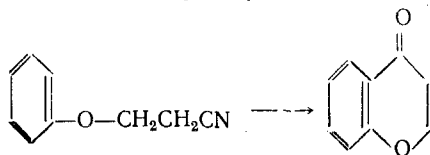
а. О-Цианэтилированные соединения

Как показали Кост и Ершов¹¹⁸, при взаимодействии этиленцианги-дрин и β -алкоксипропионитрилов с фенилгидразином в присутствии алкоголята натрия образуется 3-амино-1-фенилпиразолин:



Известно применение β -алкоксипропионитрилов для синтеза лактонов¹⁵⁴, оксалактонов¹⁵⁵, пиримидинов^{156–164} и тиазолинов¹⁶⁵. Взаимодействие акрилонитрила с салициловым альдегидом дает как продукт цианэтирования, так и продукты циклизации (3-циан-4-оксихроман и 3-цианбензопиран)^{166, 167}.

При циклизации β -арилоксипропионитрилов получен дигидрохромон и его производные^{166, 169–171}. Например:



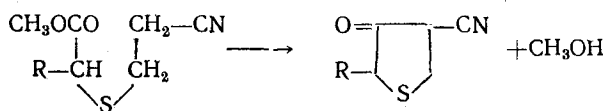
Аналогично циклизуются β -цианэтиловые эфиры β -нафтола и его производных^{169, 172}. Выход бензогидрохромона составляет 87,5%. Циклизация β -арилоксипропионитрилов в дигидрохромоны может быть проведена через промежуточную стадию омыления^{173, 174}. При циклизации ди- β -цианэтиловых эфиров двухатомных фенолов^{166, 175} и полученных из них ди- β -карбоксиэтиловых эфиров¹⁷⁶ образуются соответствующие двух- и трехядерные системы.

Циклизация идет также при взаимодействии резорцина с β -цианэтиловым эфиром *p*-толуолсульфоновой кислоты¹⁷⁷.

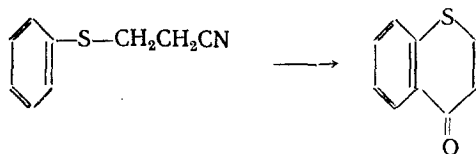
Попытки синтеза дегидроморфолинов из β -цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов через стадию образования кетоамидов с последующей их обработкой гипобромитом натрия были неудачны. Дегидроморфолины получены через стадии образования соответствующих кетоэфиров, гидразонгидразидов, кетоазидов и кетоуретанов с последующим гидролизом последних гидроокисью кальция¹⁷⁸.

б. S-Цианэтилированные соединения

Имеется патентное указание¹⁷⁹, что эфиры α -меркаптокарбоновых кислот, цианэтилированные по сульфгидрильной группе, под действием алкоголята натрия циклизуются с образованием 2-замещенных производных 3-кето-4-циантиофана:



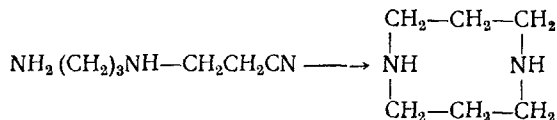
Циклизация β -арилмеркаптопропионитрилов идет по следующей схеме^{169, 172}:



Из цианэтилированных N-алкилзамещенных дитиокарбаминовых кислот¹⁸⁰ и продуктов их омыления¹⁸¹ получены 1-алкил-2-тио-4-оксо-1,3-тиазаны.

в. N-Цианэтилированные соединения

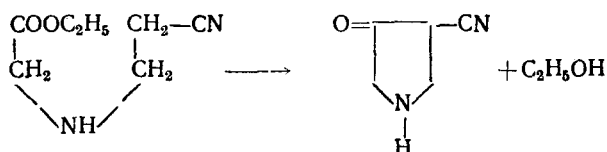
Некоторые N-цианэтилированные соединения циклизуются при их восстановлении. Так, при восстановлении N-моноцианэтилтриметиленадиамина натрием в бутиловом спирте получен 1,5-диазациклооктан с выходом 82%¹⁸²:



При гидрировании метилди-(β -цианэтил)-амина в присутствии никеля и аммиака в качестве побочного продукта образуется 1-метил-1,5-диазациклооктан¹⁸³. При гидрировании β -ациламинопропионитрилов получены ацильные производные триметилендиамина, которые при перегонке циклизуются с образованием тетрагидропиримидинового цикла³. Процесс циклизации происходит при восстановлении N-цианэтилсукцинимидов³.

Некоторые N-цианэтилированные соединения циклизуются под действием сильных щелочных агентов. Так, из дицианэтилированного аммиака под действием металлического натрия образуется 3-цианпиперидон-4¹⁸⁵. Аналогично циклизуется продукт дицианэтилирования метиламина¹⁸⁶.

В 1952 г. Коккер и сотрудники¹⁸⁷ сообщили, что нагревание этилового эфира N-цианэтилгликокола в бензоле в присутствии этилата натрия приводит к образованию 3-цианпирролидона-4 по схеме:



Однако авторы не изучили строение продукта реакции и ограничились лишь данными анализа. Между тем 1,4-дицианэтил-2,5-дикетопиперазин¹³⁵, полученный при нагревании того же этилового эфира N-цианэтилгликокола без растворителя и щелочного агента имеет ту же температуру плавления и тот же анализ, что и 3-цианпирролидон-4, полученный ирландскими учеными.

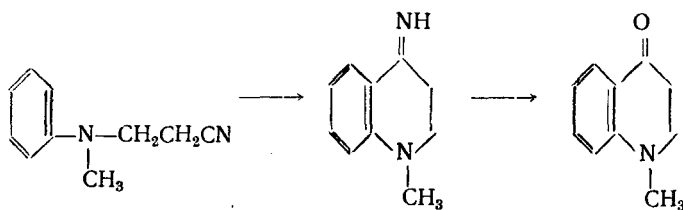
Аналогично в присутствии щелочных агентов циклизуется этиловый эфир N-цианэтилсаркозина образуя 3-циан-1-метилпирролидон-4¹⁸⁶.

Как показали Кост и Ершов¹¹⁸, при взаимодействии β-диалкиламинопропионитрилов с фенилгидразином в присутствии алкоголята натрия образуется 3-амино-1-фенилпиразолин. Аналогично фенилгидразину реагирует также *p*-толилгидразин¹⁸⁸.

По данным Пьетра⁹⁴, N-фенил-N-(β-цианэтил)-гидразин при нагревании или при действии разбавленных щелочей циклизуется в соответствующий амин, строение которого подтверждено его гидролизом до 1-фенилпиразолидона-3. В аналогичных условиях N,N'-дифенил-N-(β-цианэтил)-гидразин не дает соответствующего пиразолидина. Позже другие исследователи¹⁸⁹ показали, что N-фенил-N'-(β-цианэтил)-гидразин в зависимости от условий реакции циклизуется в 3-амино-2-фенилпиразолин или 3-амино-2-фенилпиразол.

Согласно патентной литературе¹⁹⁰, нитрозирование β-ариламинопропионитрилов с последующим их восстановлением цинком в уксусной кислоте дает производные 1-арилпиразолидина.

При циклизации N-моноцианэтилированных ароматических аминов в присутствии хлористого алюминия был получен ряд производных хинолина. В частности, при циклизации N-метил-N-цианэтиланилина получен 1-метил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолин^{1, 3, 168, 191}:

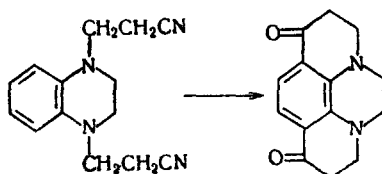


Нагревание N,N-дицианэтилированных ароматических аминов в хлорбензоле в присутствии хлористого алюминия и незначительного количества концентрированной соляной кислоты приводит к образованию 1-цианэтил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов или 1,6-дикетюлолидинов^{138–141, 192–194}.

Циклизации подвергались продукты N,N-дицианэтирования анилина, *m*- и *p*-хлоранилинов, *o*-броманилина, *m*- и *p*-толуидинов, *p*-анилидина (в этом случае реакция иногда сопровождается деметилированием), *p*-аминодифенила, β-нафтамина, а также продукт тетрацианэтирования *p*-фенилендиамина.

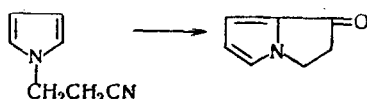
Нагревание 1,4-дицианэтил-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалина в хлор-

бензоле при 140—160° в присутствии хлористого алюминия и концентрированной соляной кислоты дает декагидродикетодиазапирен с выходом 63%¹⁹⁵:



Действию хлористого алюминия и концентрированной соляной кислоты подвергался также N-цианэтилиндолин^{196, 197}.

Циклизация N-цианэтилпиррола проходит под действием хлористого водорода и хлористого цинка¹⁹⁸:

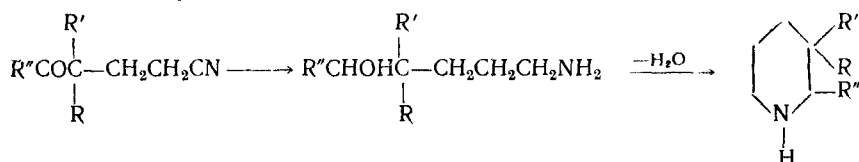


Изучалась также циклизация 1-цианэтил-1,2,3,4-тетрагидрохиолина^{193, 199} и N-цианэтилкарбазола^{199, 200}. Нагревание N-цианэтилантраниловых кислот с уксусным ангидридом в присутствии ацетата калия не привело к продуктам циклизации¹⁴⁷.

В некоторых случаях процесс циклизации N-цианэтилированных соединений проводят через промежуточную стадию омыления, этерификации, восстановления или образования иминоэфиров. Такой циклизации подвергались продукты омыления N-цианэтилированных ароматических аминов^{191–193, 201–203}, N-цианэтилированных антраниловых кислот^{147, 203}, N-цианэтилиндолина¹⁹⁶, 1-цианэтил-1,2,3,4-тетрагидрохиолина¹⁹³, N-цианэтилфеноксазина²⁰⁴, N-цианэтилфенотиазина^{205, 206} и его производных^{206, 207}, N-цианэтилфеноселеназина²⁰⁸ и 1-цианэтил-2-хлорфеноселеназина²⁰³. Циклизовались также продукты этерификации β,β'-дициандиэтилметиламина^{100, 101}, N-цианэтилантраниловой кислоты²⁰⁹ и производных N-цианэтилфенотиазина²⁰⁷, продукты восстановления β-аминопропионитрила и его N-замещенных производных^{210, 211}, а также некоторые продукты иминоэтерификации^{212, 213}. Изучались также другие случаи и примеры применения N-цианэтилированных соединений для синтеза циклических систем^{3, 212, 214–222}.

г. С-Цианэтилированные соединения

Основным методом получения циклических систем из С-цианэтилированных соединений является метод восстановительной циклизации. При восстановлении продукта моноцианэтирования цианистого бензила по Вышнеградскому получен 3-фенилпиперидин с выходом 59%⁹⁶. Циклизации подвергались также продукты моноцианэтирования нитроциклогексана²²³ и дицианэтирования цианистого бензила^{224, 225}. Терентьев и Гурвич^{226–229} показали, что при восстановлении моноцианэтилированных кетонов в условиях реакции Вышнеградского образуются гомологи пиперидина:



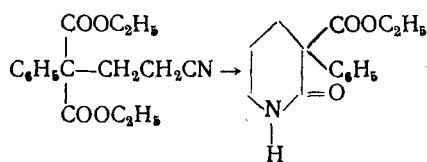
В качестве исходных кетонов были использованы ацетон, диизопропилкетон и изопропилфенилкетон. Наряду с гомологами пиперидина в

заметном количестве удается выделить также соответствующие аминокислоты. Восстановительная циклизация моноцианэтилированного циклогексанона металлическим натрием в бутиловом спирте приводит к *транс*-декагидрохинолину. Соответствующие пиперидины получены из продуктов цианэтилирования ацетоуксусного эфира и его гомологов путем их кетонного расщепления и последующей циклизации в условиях реакции Вышнеградского²³⁰.

Кост с сотрудниками²³¹ получили ряд α -пиперидонов при взаимодействии моноцианэтилированных кетонов с муравьиной кислотой и формиатом натрия. По этой же методике Юрьев с сотрудниками²³² из 1'-метил-1'-цианэтил-2-пропиоселенофена получили 3,3-диметил-2-(селениенил-2')-пиперидон-6. Восстановление моноцианэтилированного циклогексанона в этих условиях дает *транс*-октагидрохинолон-2 с выходом 72%²³¹.

При каталитическом гидрировании динитрила янтарной кислоты (продукта цианэтилирования синильной кислоты) образуется пирролидин^{233, 234}. Из этого же динитрила был также получен α -пирролидон²³⁵. При восстановительной циклизации нитрила α -карбэтокси- α -фенилглутаровой кислоты над палладированным углем (в абсолютном этиловом спирте, на холоду) образуется 3-карбэтокси-3-фенилпиперидин^{116, 117}.

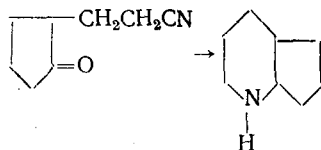
Гидрирование продукта цианэтилирования фенилмалонового эфира в уксусной кислоте над окисью платины дает этиловый эфир 2-кето-3-фенилпипекотиновой кислоты с выходом 70%²³⁶.



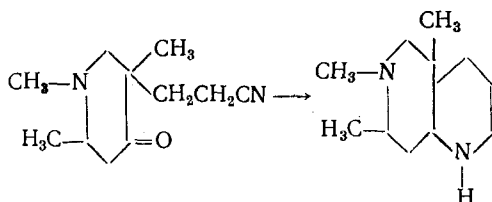
2-Цианэтил-2-фенилциклогексанон при гидрировании в присутствии того же катализатора в абсолютном этиловом спирте образует 10-фенилдекагидрохинолин¹¹⁵.

Гидрирование γ -карбэтокси- γ -(2-пиридил)-бутиронитрила в кислой среде в присутствии платины дает 1-карбэтоксихинолизидин и 3-(2'-пиперидил)-пиперидон-2²³⁷. В аналогичных условиях 2-(2-пиридил)-пропионитрил образует индолизидин с выходом 43%.

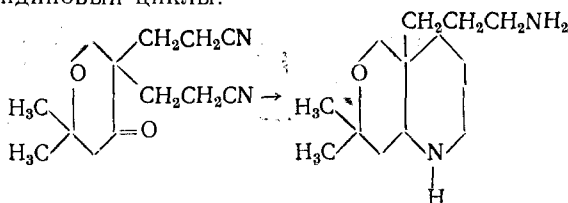
Часто применяемый катализатором при восстановительной циклизации является никель. Восстановительная циклизация цианэтилированных нитросоединений в присутствии скелетного никеля дает замещенные пирролидины и пирролидоны^{238, 239}. Продукт моноцианэтилирования циклопентанона дает октагидро-1,5-пириндин с выходом 76%²⁴⁰.



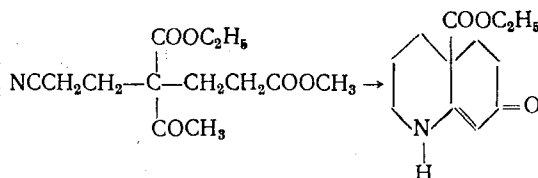
Аналогично циклизуются также продукты моноцианэтилирования некоторых замещенных циклопентанонов²⁴¹. Назаров и сотрудники²⁴² показали, что продукты моно- и дицианэтилирования циклогексанона при восстановлении в присутствии скелетного никеля дают декагидрохинолины. Ими же установлено, что продукты моноцианэтилирования 1,2,5-триметил-, 1-этил-2,5-диметил- и 1,2,3,6-тетраметилпиперидонов-4 при гидрировании в автоклаве при 100° в присутствии никеля подвергаются циклизации, образуя бициклические соединения с двумя гетероатомами азота и угловой метильной группой, например:



Аналогично циклизуются также продукты моноцианэтилирования 2,4-диметилциклопентанона и 2,4-диметилциклопентенона. В тех же условиях моноцианэтилированный 1,2-диметил-4-кетодекагидрохиолин дает с выходом 81% трициклическое соединение, содержащее два гетероатома азота и конденсированный цикл в угловом положении. По сообщению тех же авторов, при восстановлении продукта дицианэтилирования 2,2-диметилтетрагидропирона-4 образуется с выходом 66% бициклическое соединение, содержащее конденсированные пирановый и пиперидиновый циклы:



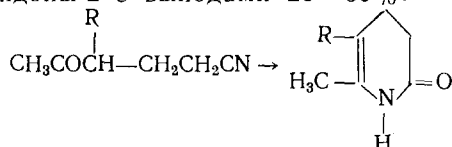
Октагидрохиолиновая система с полностью восстановленным пиперидиновым ядром получается из кеточианэфира следующей структуры ²⁴³:



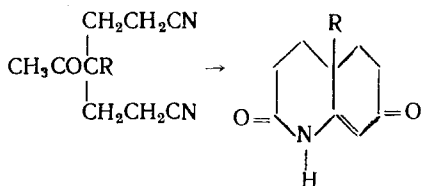
Та же система образуется при восстановлении в присутствии никеля продукта моноцианэтилирования изофорона ²⁴⁴. Этим методом соответствующие пиперидины были получены из продуктов цианэтилирования альдегидов ²⁴⁵, кетонов ²⁴⁶⁻²⁴⁸, производных фенилацетонитрила ²⁴⁹, малонового эфира ²⁵⁰, ацетоуксусного эфира и его гомологов ^{248, 251-253}, а также эфиров других кетокислот ²⁴⁸⁻²⁵¹. Из продуктов цианэтилирования малонового эфира ²⁵⁴⁻²⁵⁵, его ацетиламинового ²⁵⁷⁻²⁵⁹, додецилового ²⁴⁷ и фенокси-²⁵⁶ производных, а также из других цианэтилированных эфиров кислот ²⁶⁰ получены соответствующие α -пиперидоны.

Восстановительную циклизацию С-цианэтилированных соединений проводили также железом в соляной кислоте, цинковой пылью в присутствии хлористого аммония ²³⁹, а также литийалюминийгидридом ²⁶¹.

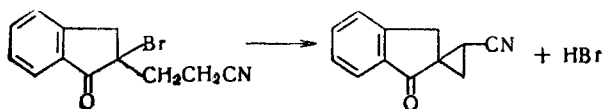
Как показали Шушерина, Головин и Левина ²⁶², циклизация продуктов моноцианэтилирования метилэтил-, метилбутил-, метилизобутил- и метиламилкетон под действием хлористого водорода дает 5,6-диалкил-3,4-дигидропиридоны-2 с выходами 25—60%:



Продукты дицианэтилирования метилэтилкетона, метилбензилкетона и ацетоуксусного эфира, а также трицианэтилированный ацетон при нагревании с 40—80% серной кислотой образуют соответствующие октагидрохиолиндионы-2,7 с выходом 42—68% ²⁶³:



Под действием оснований 2-бром-2-цианэтилинданон дает кетонитрил следующего строения ²⁶⁴:

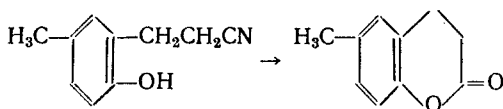


Последний образуется также уже при действии акрилонитрила на 2-броминданон.

При циклизации *o*-ди(β-цианэтил)-бензола по Циглеру образуется бициклическая система бензоциклогептана. Если при проведении этой реакции американские ученые ²⁶⁵ получили соответствующий цианокетон, то Чижову ²⁶⁶ удалось остановить процесс на стадии образования 6-цианбензоциклогептанимина-7.

Из продукта дицианэтирования флуорена получены соответствующие спироциклические соединения ²⁶⁷.

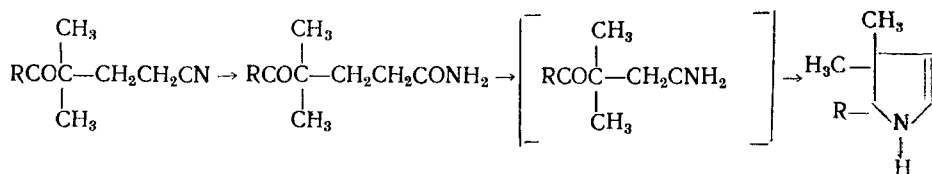
Циклизация продуктов С-цианэтирования одно- и многоатомных фенолов приводит к образованию дигидрокумарина и его производных г. з. 84, 114, 119, 120, 268–272, например:



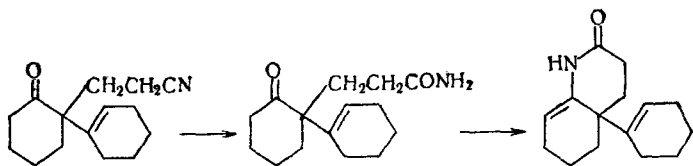
Аналогично циклизуется 9-цианэтилфлуорен-9-ол ²⁷³.

Из продукта моноцианэтирования фенилацетонитрила получен соответствующий ангидрид ²⁷⁴, а из продуктов дицианэтирования того же фенилацетонитрила ^{225, 274, 275} циануксусной и малоновой кислот ²⁷⁶ — соответствующие имиды кислот.

В некоторых случаях процесс циклизации С-цианэтированных соединений проводят через промежуточную стадию омыления. Так, омыление продуктов моноцианэтирования диизопропилкетона и изобутирофенона до амидов по Радзишевскому с последующей гофмановской перегруппировкой приводит к образованию соответственно 3,3-диметил-2-пропил-(2)-пирролина (выход 70%) и 3,3-диметил-2-фенилпирролина (выход 58%) ²⁷⁷:

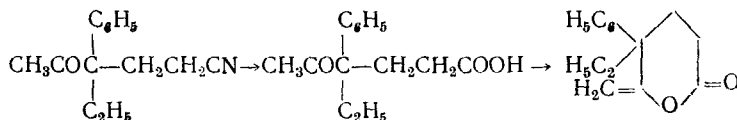
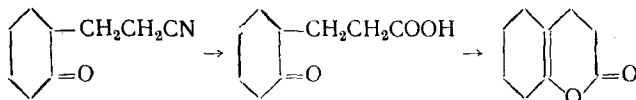
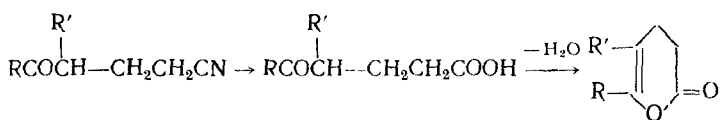


В случае моноцианэтированного бутирофенона выделить соответствующий амид не удалось. Омыление перекисью водорода дает масло, которое при вакуумной перегонке переходит в непредельный лактам ²⁷⁸. Из 2-цианэтил-2-циклогексенилциклогексанона, через стадию получения соответствующего амида, синтезирована циклическая система следующего строения ²⁷⁹:



Гидролиз концентрированной соляной кислотой продуктов моно- и дицианэтилирования некоторых нитросоединений дает γ -лактоны²⁸⁰. Предельные δ -лактоны могут быть получены из моноцианэтилированных альдегидов путем их взаимодействия с магниорганическими соединениями и последующим щелочным гидролизом^{281, 282}.

Удобным методом синтеза непредельных δ -лактонов является омыление моноцианэтилированных кетонов до δ -кетонкислот с последующей лактонизацией последних^{244, 278, 283–296}.



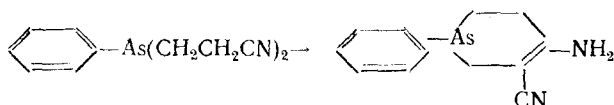
В качестве исходных кетонов были использованы ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилбутил-, метиламил-, метилизопропил-, и диизопропилкетоны, ацетофенон, циклопентанон, циклогексанон, α - и β -тетралоны, α -гидриндон, метил-*p*-толилкетон, метилбензилкетон, пропиофенон, изофорон и другие кетоны. Выходы δ -кетонкислот составляют 75–100%. Лактонизация обычно идет при нагревании δ -кетонкислот с хлористым ацетилом или уксусным ангидридом. Вышеуказанный метод может быть использован в синтезе стероидов и родственных им веществ^{295, 296}.

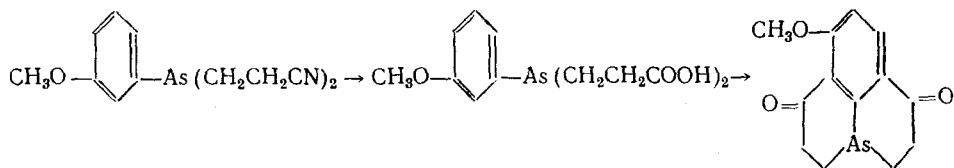
Опубликованы также другие работы по циклизации С-цианэтилированных соединений, проходящей через промежуточную стадию омыления^{225, 273, 275, 276, 297–312}.

В некоторых случаях циклизацию проводят через промежуточную стадию этерификации^{222, 267, 299, 300, 304, 313–325}. Известны также другие случаи применения С-цианэтилированных соединений для синтеза циклических систем^{1, 3, 222, 230, 248, 274, 282, 326–344}.

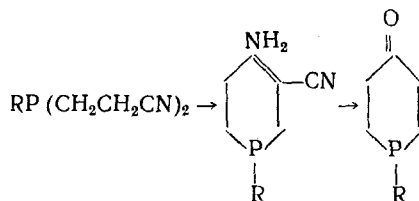
д. As- и Р-цианэтилированные соединения

Из продуктов моно- и дицианэтилирования арсинов удалось получить циклические системы, содержащие атом мышьяка в цикле^{345, 346}, например:





Некоторые циклические соединения синтезированы из дицианэтилированных фосфинов³⁴⁵.



Другие попытки циклизации продуктов цианэтилирования арсинов^{192, 347} и фосфинов³⁴⁷ были неудачны.

* * *

Совсем недавно опубликованы новые работы по применению как самого акрилонитрила, так и синтезируемых при его помощи цианэтилированных соединений для получения простых и сложных циклических систем³⁴⁸⁻³⁶⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Сб. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 2, М.—Л., Госхимиздат, 1952, стр. 47.
2. H. Bruson, Organic Reactions, V, N. Y., 1949, стр. 79.
3. O. Bayer, Angew. Chem., **61**, 229 (1949).
4. П. Ф. Буцкус, Усп. химии, **30**, 1352 (1961).
5. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, С. М. Гурвич, Вестн. МГУ, **1951**, № 8, 79.
6. А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, **17**, 2228 (1947).
7. Герм. пат. 857637 (1952); С. А., **47**, 11239 (1953).
8. W. Wolfe, Ам. пат. 2217635 (1940); С. А., **35**, 1069 (1941).
9. H. Bruson, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2457 (1942).
10. H. Pistor, H. Plieninger, Lieb. Ann., **562**, 239 (1949).
11. J. Doucet, P. Rumpf, Bull. soc. chim. France, **1954**, 610.
12. G. Janz, N. Duncan, Nature, **171**, 933 (1953).
13. R. Frank, R. Emmick, R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2313 (1947).
14. И. И. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецов, ЖОХ, **25**, 88 (1955).
15. И. И. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецов, Ю. А. Титов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 663.
16. А. А. Петров, А. Ф. Сапожникова, ЖОХ, **18**, 424 (1948).
17. А. А. Петров, А. Ф. Сапожникова, ЖОХ, **18**, 640 (1948).
18. Б. А. Арбузов, Е. Г. Катаев, ЖОХ, **20**, 68 (1950).
19. Г. П. Кугатова, В. В. Луценко, ДАН, **134**, 599 (1960).
20. J. Meek, J. Ragsdale, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2502 (1948).
21. H. Holmes, K. Alcock, D. Demianiw, J. Robinson, C. Rooney, F. Sundberg, Can. J. Research, **26B**, 248 (1948); С. А., **42**, 5436 (1948).
22. K. Alder, W. Vogt, Lieb. Ann., **564**, 109 (1949).
23. И. И. Назаров, Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1412.
24. Б. А. Арбузов, А. И. Коновалов, Там же, **1959**, 2130.
25. J. Wróbel, Roc., **25**, 255 (1951).
26. O. Achamtowicz, J. Wróbel, Roc., **32**, 499 (1958).
27. K. Alder, H. Krieger, H. Veiss, Ber., **88**, 144 (1955).
28. K. Alder, K. Heimbach, R. Reubke, Ber., **91**, 1516 (1958).
29. R. Doering, R. Miner, L. Rotman, E. Becker, J. Org. Chem., **23**, 520 (1958).
30. E. Bergmann, H. Davies, R. Pappo, J. Org. Chem., **17**, 1331 (1952).
31. M. Gillois, P. Rumpf, C. r., **243**, 853 (1956).
32. T. Shono, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **58**, 275 (1955); С., **1960**, 3861.

33. А. Е. Кретов, А. Е. Охромович, ЖПХ, 33, 744 (1960).
34. Б. А. Арбузов, Е. Х. Ишакова, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, Общеунив. сборник, 116, № 5, 113 (1956).
35. J. Meek, B. Poon, S. Cristol, J. Am. Chem. Soc., 74, 761 (1952).
36. J. Meek, J. Dann, B. Poon, Там же, 78, 5413 (1956).
37. J. Meek, D. Wilgus, J. Dann, Там же, 82, 2566 (1960).
38. J. Meek, W. Trapp, Там же, 74, 2686 (1952).
39. А. А. Петров, А. В. Туманова, ЖОХ, 26, 2991 (1956).
40. А. А. Петров, М. Г. Владимирова, ЖОХ, 17, 1543 (1947).
41. M. Tanaka, Kogyo Kagaku Zasshi, 60, 1509 (1957); С. А., 53, 18925 (1959).
42. L. Reich, E. Becker, J. Am. Chem. Soc., 71, 1834 (1949).
43. J. Meek, B. Poon, R. Merrow, S. Cristol, Там же, 74, 2669 (1952).
44. J. Meek, T. Merrow, D. Ramey, S. Cristol, Там же, 73, 5563 (1951).
45. В. Г. Катаев, Сообщ. о научн. трудах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1955, № 2, 49.
46. E. Bergmann, J. Appl. Chem., 3, 145 (1953).
47. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, ЖОХ, 28, 3061 (1958).
48. M. Fegley, N. Bortnick, C. McKeever, J. Am. Chem. Soc., 79, 4736 (1957).
49. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, ДАН, 120, 86 (1958).
50. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1068.
51. U. Steiner, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 34, 1176 (1951).
52. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, ЖОХ, 29, 1158 (1959).
53. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, ЖОХ, 29, 1169 (1959).
54. Б. А. Арбузов, Е. Г. Катаев, ЖОХ, 20, 931 (1950).
55. E. Prill, J. Am. Chem. Soc., 69, 62 (1947).
56. K. Alder, R. Rühmann, Lieb. Ann., 566, 1 (1950).
57. K. Alder, F. Chambers, W. Trimborn, Там же, 566, 27 (1950).
58. A. Miller, T. Bradley, Ам. пат. 2382803 (1945); С. А., 39, 4892 (1945).
59. А. Р. Вильчинская, Б. А. Арбузов, ЖОХ, 29, 2718 (1959).
60. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, Bull. soc. chim. France, 1956, 391.
61. Б. А. Арбузов, А. Р. Вильчинская, ЖОХ, 21, 1872 (1951).
62. Б. А. Арбузов, А. Г. Хисматуллина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2126.
63. Bruson, W. Niederhauser, Ам. пат. 2440140 (1948); С. А., 42, 6376 (1948).
64. H. Teeter, J. O'Donnell, W. Schneider, L. Gast, M. Danzig, J. Org. Chem., 22, 512 (1957).
65. R. Benson, T. Cairns, J. Am. Chem. Soc., 72, 5355 (1951).
66. H. Hall, J. Org. Chem., 25, 42 (1960).
67. A. Etienne, A. Spire, E. Toromanoff, Bull. soc. chim. France, 1952, 750.
68. E. Buchta, H. Vates, H. Knopp, Ber., 91, 228 (1958).
69. H. Cripps, J. Williams, W. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., 81, 2723 (1959).
70. K. Bentley, J. Ball, J. Org. Chem., 23, 1720 (1958).
71. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, J. Boch, Bull. soc. chim. France, 1959, 601.
72. J. Gillois-Doucet, P. Rumpf, Там же, 1959, 1823.
73. T. Cairns, V. Engelhardt, H. Jackson, G. Kalb, J. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 74, 5636 (1952).
74. H. Snyder, G. Poos, Там же, 72, 4104 (1950).
75. R. Longley, W. Emerson, Там же, 72, 3079 (1950).
76. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, 29, 1099 (1959).
77. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, М. Х. Миначева, ЖОХ, 30, 3214 (1960).
78. W. Kern, H. Fernow, J. prakt. Chem., [2], 160, 281 (1942).
79. J. Lynn, J. Org. Chem., 24, 711 (1959).
80. A. Meyers, Там же, 25, 145 (1960).
81. A. Meyers, J. Ritter, Там же, 23, 1918 (1958).
82. A. Meyers, Там же, 24, 1233 (1959).
83. A. Meyers, Там же, 25, 1147 (1960).
84. C. Koelsch, H. Hood, Там же, 20, 1282 (1955).
85. M. Gradsten, M. Pollock, J. Am. Chem. Soc., 70, 3079 (1948).
86. R. Wegler, A. Ballauf, Ber., 81, 527 (1948).
87. T. Gresham, T. Steadman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1872 (1949).
88. G. Duffin, J. Kendall, J. Chem. Soc., 1954, 408.
89. K. Auwers, O. Ungemach, Ber., 66, 1198 (1933).
90. М. Гурвич, А. П. Терентьев, ЖОХ, Сб. 1, 409 (1953).
91. L. Horner, E. Lingnau, Lieb. Ann., 573, 30 (1951).
92. L. Horner, E. Lingnau, Там же, 591, 21 (1955).
93. J. Novak, J. Ratusky, V. Snerberk, F. Sorm, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 22, 1836 (1957).
94. S. Pietra, Bull. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 11, 78 (1953); РЖХим., 1955, 55061.
95. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Сообщ. о научн. трудах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1950, № 4, 1.
96. А. Н. Кост, А. П. Терентьев, ЖОХ, 22, 655 (1952).

97. G.D'Alcontres, P. Grünanger, Gazz. chim. ital., **80**, 741 (1950); С. А., **46**, 971 (1952).
98. R. Angier, W. Curran, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5650 (1959).
99. Е.Е. Михлина, В. Я. Воробьева, М. В. Рубцов, ЖОХ, **30**, 1885 (1960).
100. Н. А. Преображенский, К. М. Малков, М. Е. Маурит, М. А. Воробьев, А. С. Власов, ЖОХ, **27**, 3162 (1957).
101. L. Кнох, Ам. пат. 2506458 (1950); С. А., **45**, 671 (1951).
102. D. Coffman, P. Barrick, R. Cramer, M. Raasch, J. Am. Chem. Soc., **71**, 490 (1949).
103. A. Barney, T. Cairns, Там же, **72**, 3193 (1950).
104. D. Baer, J. Org. Chem., **23**, 1560 (1958).
105. W. Knoth, D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3873 (1960).
106. H. Cripps, J. Williams, W. Sharkey, Там же, **80**, 751 (1958).
107. H. Cripps, Ам. пат. 2914541 (1959); С. А., **54**, 7588 (1960).
108. Англ. пат. 812901 (1959); С. А., **54**, 7669 (1960).
109. Англ. пат. 805664 (1958); С. А., **53**, 10075 (1959).
110. J. Jansen, Ам. пат. 2568633 (1951); С. А., **46**, 3574 (1952).
111. H. Wolz, Герм. пат. 741156 (1943); С. А., **40**, 1173 (1946).
112. V. Boekelheide, J. Godfrey, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3679 (1953).
113. J. Lynn, J. Org. Chem., **24**, 711 (1959).
114. W. Langley, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2320 (1922).
115. V. Boekelheide, Там же, **69**, 790 (1947).
116. F. Bergel, A. Morrison, H. Rinderknecht, Ам. пат. 2446804 (1948); С. А., **43**, 695 (1949).
117. F. Bergel, A. Morrison, H. Rinderknecht, Англ. пат. 564741 (1944); С. А., **40**, 4085 (1946).
118. А. Н. Кост, В. В. Ершов, ЖОХ, **26**, 3132 (1956).
119. А. Н. Кост, Б. М. Шейман, А. П. Терентьев, ЖОХ, **29**, 2310 (1959).
120. Б. М. Шейман, А. Н. Кост, Вестн. МГУ, сер. химии, **1960**, № 5, 65.
121. В. Ф. Васильева, В. Г. Яшунский, М. Н. Щукина, ЖОХ, **30**, 698 (1960).
122. E. Coynier, W. Hillman, J. Am. Chem. Soc., **71**, 324 (1949).
123. W. Reppe, Leib. Ann., **596**, 210 (1955).
124. L. McKinney, E. Uning, E. Setzkorn, J. Cowan, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2599 (1950).
125. L. McKinney, E. Uning, J. Cowan, Ам. пат. 2517585 (1950); С. А., **45**, 665 (1951).
126. Герм. пат. 850747 (1951); С. А., **52**, 10157 (1958).
127. А. Н. Гринев, Н. Е. Родзевич, А. П. Терентьев, ЖОХ, **27**, 1690 (1957).
128. W. Nahn, Roc., **34**, 331 (1960).
129. А. Н. Кост, С. И. Суминов, В. В. Ершов, ЖОХ, **30**, 498 (1960).
130. А. Н. Кост, В. В. Ершов, С. И. Суминов, ЖОХ, **27**, 2514 (1957).
131. А. Н. Кост, С. И. Суминов, Р. С. Сагитуллин, В. В. Ершов, ЖОХ, **30**, 2286 (1960).
132. Герм. пат. 843449, 850033 (1952); С. А., **47**, 4092 (1953).
133. Ам. пат. 2634262 (1952); С. А., **47**, 9023 (1953).
134. П. Ф. Буцкус, Изв. высш. учебн. заведений, Химия и хим. технология, **3**, 121 (1960).
135. П. Ф. Буцкус, ЖОХ, **30**, 1814 (1960).
136. H. Zaugg, M. Freifelder, H. Glenn, B. Hogrom, G. Stone, M. Vernsten, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2626 (1956).
137. А. М. Эфрос, ЖОХ, **30**, 3565 (1960).
138. W. Johnson, W. DeAcetis, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2766 (1953).
139. J. Braunholtz, F. Mann, J. Chem. Soc., **1952**, 3046.
140. J. Braunholtz, F. Mann, Там же, **1953**, 1817.
141. J. Braunholtz, F. Mann, Там же, **1954**, 651.
142. D. Renn, R. Herbst, J. Org. Chem., **24**, 473 (1959).
143. A. McKay, G. Paris, G. Garmaise, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6276 (1958).
144. S. Yoshida, Y. Okajima, Японск. пат. 9327 (1955); С. А., **51**, 18007 (1957).
145. Иосида, Окадзима, Якугаку дзасси, **73**, 171 (1953); РЖХим., **1954**, 32403.
146. P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkötter, Lieb. Ann., **624**, 1 (1959).
147. А. Ф. Бехли, Автореферат докторской диссертации, М., 1959.
148. J. Lynn, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5829 (1956).
149. S. Chodroff, R. Karr, C. Beckmann, Там же, **69**, 256 (1947).
150. F. Di Carlo, H. Lindwall, Там же, **67**, 199 (1945).
151. G. Walker, Там же, **77**, 3844 (1955).
152. V. Jex, J. McMahon, Ам. пат. 2907784 (1959); С. А., **54**, 4388 (1960).
153. V. Jex, J. McMahon, Ам. пат. 2911426 (1959); С. А., **54**, 4389 (1960).
154. C. Allen, J. Van Allan, J. Org. Chem., **14**, 754 (1949).
155. M. Beets, W. Meerburg, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **72**, 411 (1953); РЖХим., **1953**, 6392.
156. В. М. Турсин, Л. Г. Чеботарева, Н. Д. Колотилова, Труды Всес. н.-н. витамин. ин-та, **6**, 17 (1959).

157. И. А. Рубцов, М. В. Балякина, Е. С. Жданович, Н. А. Преображенский, Там же, 4, (1953).
158. И. М. Лиснянский, Е. С. Жданович, Там же, 6, 20 (1959).
159. Г. Фодор, А. Гереч, И. Кишш, Я. Коллонич, Я. Вейн, Э. Ковач, ЖОХ, 21, 1897 (1951).
160. В. Г. Челинцев, З. В. Беневоленская, ЖОХ, 14, 1142 (1944).
161. S. Budesinsky, Chemiky prumysl, 3 (28), 248 (1953).
162. A. Takamizawa, K. Ikawa, S. Hayashi, M. Narisada, Японск. пат. 6459 (1958); С. А., 54, 1570 (1960).
163. Takamizawa, J. Pharmac. Soc. Japan, 74, 759 (1954); РЖХим., 1959, 49543.
164. A. Takamizawa, K. Ikawa, K. Tori, J. Pharmac. Soc. Japan, 78, 647 (1958); РЖХим., 1959, 49547.
165. T. Kurihara, K. Suzuki, M. Okita, Tohoku Yakka Daikagu Kiyo, 5, 43 (1958); С. А., 53, 10176 (1959).
166. G. Bachman, H. Levine, J. Am. Chem. Soc., 70, 599 (1948).
167. H. Taylor, M. Tomlinson, J. Chem. Soc., 1950, 2724.
168. W. Reppe, Acetylene Chemistry, N.-Y., 1949.
169. S. Heininger, Ам. пат. 2792407 (1957); РЖХим., 1959, 43338.
170. Chyan Wen-hwa, Chang Chi-chick, Acta pharmac. sinica, 7, 189 (1959); РЖХим., 1960, 38702.
171. E. Padfield, M. Homlinson, J. Chem. Soc., 1950, 2272.
172. G. Bachman, H. Levine, J. Am. Chem. Soc., 69, 2341 (1947).
173. P. Wiley, Там же, 73, 4205 (1951).
174. J. Loudon, R. Razdan, J. Chem. Soc., 1954, 4299.
175. R. Gregory, M. Tomlinson, Там же, 1956, 795.
176. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, ЖОХ, 22, 1645 (1952).
177. G. Clemo, F. Walton, J. Chem. Soc., 1928, 723.
178. Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1870.
179. B. Baker, Ам. пат. 2440659 (1958); С. А., 42, 6855 (1948).
180. J. Seyden-Penne, Ann. chimie, 3, 599 (1958).
181. R. Delaby, R. Damiens, R. Seyden-Penne, С. г., 242, 1482 (1956).
182. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, К. И. Чурсина, ЖОХ, 21, 268 (1951).
183. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер, ЖОХ, 24, 163 (1954).
184. А. П. Терентьев, Е. А. Терентьева, ЖОХ, 12, 415 (1942).
185. G. Bachman, R. Barker, J. Am. Chem. Soc., 69, 1535 (1947).
186. A. Cook, K. Reed, J. Chem. Soc., 1945, 399.
187. V. Cocker, B. Cross, J. McCormick, Там же, 1952, 1182.
188. А. Н. Кост, Ю. В. Коннова, В. В. Ершов, Е. Г. Рухадзе, ЖОХ, 29, 498 (1958).
189. P. Schmidt, J. Druey, Helv. Chim. Acta, 41, 306 (1958).
190. R. Mersch, D. Delis, Пат. ФРГ 971495 (1959); РЖХим., 1960, 43717.
191. J. Allison, J. Brauholtz, F. Mann, J. Chem. Soc., 1954, 403.
192. R. Cookson, F. Mann, Там же, 1949, 67.
193. F. Mann, B. Smith, Там же, 1951, 1898.
194. P. Ittyerah, F. Mann, Там же, 1958, 467.
195. C. Almond, F. Mann, Там же, 1951, 1906.
196. H. Rapoport, J. Tretter, J. Org. Chem., 23, 248 (1958).
197. B. Astill, V. Boekelheide, Там же, 23, 316 (1958).
198. G. Clemo, G. Ramage, J. Chem. Soc., 1931, 49.
199. Франц. пат. 806715 (1936); С., 1937, I, 3229.
200. P. Smith, T. Yu, J. Am. Chem. Soc., 74, 1096 (1952).
201. Р. С. Балтрушис, Автореферат кандидатской диссертации, Вильнюс, 1954.
202. А. Пуренас, Р. Балтрушис, Труды Каунасского политехн. ин-та, 3, 17 (1955).
203. А. Ф. Бехли, ДАН, 101, 679 (1955).
204. P. Müller, N. Buu-Hoi, R. Rips, J. Org. Chem., 24, 1699 (1959).
205. N. Smith, J. Org. Chem., 15, 1125 (1950).
206. G. Sunagawa, T. Ichii, Yakugaku Zasshi, 79, 1401 (1959); С. А., 54, 6728 (1960).
207. P. Craig, J. Lafferty, Ам. пат. 2919271 (1959); С. А., 54, 6764 (1960).
208. P. Müller, N. Buu-Hoi, R. Rips, J. Org. Chem., 24, 37 (1959).
209. G. Proctor, R. Thomson, J. Chem. Soc., 1957, 2312.
210. A. Surrey, J. Am. Chem. Soc., 71, 3354 (1949).
211. T. Ishiguro, M. Matsumura, Yakugaku Zasshi, J. Pharmac. Soc. Japan, 79, 302 (1959); РЖХим., 1960, 69578.
212. E. Godefroi, E. Wittle, J. Org. Chem., 21, 1163 (1956).
213. А. Ф. Бехли, ЖОХ, Сб. II, 1087 (1953).
214. R. Martin, J. Pecher, J. Peeters, V. van Malder, Bull. soc. chim. Belges, 67, 256 (1958).
215. K. Fujii, Yakugaku Zasshi, 77, 1065 (1957); С. А., 52, 5417 (1958).
216. L. Luskin, P. de Benneville, S. Melamed, J. Org. Chem., 23, 1032 (1958).
217. J. Corse, J. Bryant, H. Shonle, J. Am. Chem. Soc., 68, 1905 (1946).
218. J. Corse, J. Bryant, H. Shonle, Там же, 68, 1911 (1946).

219. H. Suda, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **58**, 608 (1955); C. A. **50**, 11353 (1956).
220. R. Lukeš, K. Blaha, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 626 (1957).
221. T. Yamazaki, J. Pharmac. Soc. Japan, **79**, 1014 (1959); РЖХим., **1960**, 92372.
222. А. П. Терентьев, С. М. Гурвич, Усп. химии, **22**, 649 (1953).
223. А. Н. Кост, А. В. Камерницкий, С. М. Гурвич, Вестн. МГУ, **1954**, № 9, 115.
224. G. Badger, J. Cook, T. Walker, J. Chem. Soc., **1949**, 1141.
225. C. Koelsch, J. Org. Chem., **25**, 161 (1960).
226. А. П. Терентьев, С. М. Гурвич, Вестн. МГУ, **1950**, № 5, 47.
227. А. П. Терентьев, С. М. Гурвич, ЖОХ, **21**, 1632 (1951).
228. А. П. Терентьев, С. М. Гурвич, ЖОХ, **1953**, Сб. I, 404.
229. С. М. Гурвич, Кандидатская диссертация, МГУ, 1952.
230. Yu Tung-Yin, Tswei Hui-Chin, Huang Min-Yuh, Acta Chim. Sinica. **25**, 146 (1959); РЖХим., **1960**, 42736.
231. А. Н. Кост, Т. А. Щеголева, Л. Г. Юдин, ЖОХ, **25**, 2464 (1955).
232. Ю. К. Юрьев, Н. К. Садовая, В. В. Титов, ЖОХ, **28**, 3036 (1958).
233. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1859.
234. H. Schultz, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2666 (1948).
235. C. Berther, Ber., **92**, 2616 (1959).
236. R. Hill, C. Glassick, L. Fliedner, J. Am. Chem. Soc., **81**, 737 (1959).
237. V. Boekelheide, W. Linn, P. O. Grady, M. Lamborg, Там же, **75**, 3243 (1953).
238. R. Elderfield, H. Hageman, J. Org. Chem., **14**, 605 (1949).
239. G. Buckley, T. Elliot, J. Chem. Soc., **1947**, 1508.
240. H. Lochte, A. Pittman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 469 (1960).
241. H. Lochte, A. Pittman, J. Org. Chem., **25**, 1462 (1960).
242. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер, В. А. Руденко, ЖОХ, **24**, 319 (1954).
243. N. Albertson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 249 (1952).
244. J. Lynn, J. Org. Chem., **25**, 846 (1960).
245. R. Schreyer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3194 (1952).
246. R. Bowman, V. Fordham, J. Chem. Soc., **1951**, 2753.
247. D. Ames, R. Bowman, Там же, **1952**, 1057.
248. N. Albertson, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2594 (1950).
249. Сигимото, Кугита, Японск. пат. 3672 (1956); РЖХим., **1960**, 23534.
250. R. Bowman, W. Fordham, J. Chem. Soc., **1951**, 2753.
251. H. Heneksa, Ber., **82**, 104 (1949).
252. N. Albertson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3816 (1952).
253. N. Albertson, Ам. пат. 2585210 (1952); C. A., **46**, 9617 (1952).
254. C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2458 (1943).
255. N. Albertson, J. Fillman, Там же, **71**, 2818 (1949).
256. B. Baker, R. Schaub, F. McEvoy, J. Williams, J. Org. Chem., **17**, 132 (1952).
257. N. Albertson, S. Archef, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2043 (1945).
258. N. Albertson, Ам. пат. 2496326 (1950); C. A., **44**, 5398 (1950).
259. O. Kovacs, I. Vincze, Acta Univ. Szegediensis, Acta Phys. et Chem., **3**, 122 (1957); C. A., **53**, 4152 (1959).
260. L. Walter, R. Barry, Ам. пат. 2524643 (1950); C. A., **45**, 7154 (1951).
261. V. Barry, J. Belton, R. Kelly, D. Twomey, Nature, **166**, 303 (1950).
262. Н. П. Шушерина, А. В. Головин, Р. Я. Левина, ЖОХ, **30**, 1762 (1960).
263. C. Koelsch, H. Walker, J. Am. Chem. Soc., **72**, 346 (1950).
264. H. House, V. Paragamian, R. Ro, D. Wluka, Там же, **82**, 1452 (1960).
265. Ch. Muth, D. Steiniger, Z. Papanastassiou, Там же, **77**, 1006 (1955).
266. А. К. Чижев, ЖПХ, **33**, 988 (1960).
267. D. Stauffer, O. Fancher, J. Org. Chem., **25**, 935 (1960).
268. E. Chapman, F. Steuhan, J. Chem. Soc., **81**, 2228 (1959).
269. G. Schmir, L. Cohen, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2228 (1959).
270. A. Hardman, Там же, **70**, 2119 (1948).
271. H. Johnston, F. Gross, J. Org. Chem., **22**, 1264 (1957).
272. W. Elstow, B. Platt, Chem. a. Ind., **1952**, 449.
273. D. Anderson, N. Campbell, J. Craig, D. Crombie, J. Chem. Soc., **1960**, 781.
274. A. Campbell, Там же, **1954**, 1377.
275. J. Blair, D. Hey, Там же, **1957**, 2921.
276. R. Mariella, R. Clutter, H. Ebner, J. Org. Chem., **20**, 1702 (1955).
277. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, А. М. Берлин, ЖОХ, **25**, 1613 (1955).
278. А. Н. Кост, А. П. Терентьев, ЖОХ, **26**, 1992 (1956).
279. H. Bruson, T. Riener, J. Am. Chem. Soc., **70**, 214 (1948).
280. J. Westfahl, Там же, **80**, 3428 (1958).
281. J. Cason, K. Kraus, W. MacLeod, J. Org. Chem., **24**, 392 (1959).
282. N. Rabjohn, M. Latina, L. Phillips, Там же, **21**, 285 (1956).
283. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, Т. Н. Каминская, ДАН, **86**, 79 (1952).
284. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, **24**, 1439 (1954).

285. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, В. И. Зданович, Вестн. МГУ, 1955, № 10, 123.
286. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, Н. Д. Орлова, ДАН, 106, 279 (1956).
287. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 26, 750 (1956).
288. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, В. И. Зданович, ЖОХ, 26, 2847 (1956).
289. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, З. С. Сиденко, ЖОХ, 29, 398 (1959).
290. М. Ю. Лурье, И. С. Трубников, Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, ЖОХ, 28, 1351 (1958).
291. Н. П. Шушерина, И. С. Трубников, Р. Я. Левина, ЖОХ, 29, 1062 (1959).
292. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, М. Ю. Лурье, Вестн. МГУ, 1957, № 6, 173.
293. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Ю. В. Салтыкова, В. В. Ершов, ЖОХ, 26, 2925 (1956).
294. A. Campbell, C. Carter, S. Slater, J. Chem. Soc., 1948, 1741.
295. R. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W. McLamore, J. Am. Chem. Soc., 74, 4223 (1952).
296. P. Wieland, H. Ueberwasser, G. Anner, K. Miescher, Helv. Chim. Acta, 36, 1231 (1953).
297. E. Horning, R. Schock, J. Am. Chem. Soc., 70, 2945 (1948).
298. E. Horning, R. Schock, Там же, 70, 2941 (1948).
299. W. Bachmann, E. Fornfeldt, Там же, 73, 51 (1951).
300. R. Clarke, W. Hunter, S. Marsala, Там же, 81, 5710 (1959).
301. R. Frank, R. Pierle, Там же, 73, 724 (1951).
302. E. Horning, M. Rutenberg, Там же, 72, 3534 (1950).
303. M. Klotzel, M. Mertel, Там же, 72, 4786 (1950).
304. W. Bachmann, G. Johnson, Там же, 71, 3463 (1949).
305. M. Newman, H. Anderson, K. Takemura, Там же, 75, 347 (1953).
306. D. Hey, K. Nagdy, J. Chem. Soc., 1953, 1894.
307. E. Horning, A. Finelly, J. Am. Chem. Soc., 71, 3204 (1949).
308. J. Cason, J. Org. Chem., 13, 227 (1948).
309. N. Campbell, A. Fuirfull, J. Chem. Soc., 1949, 1239.
310. A. Campbell, S. Tucker, Там же, 1949, 2623.
311. C. Blood, R. Linstead, Там же, 1952, 2255.
312. D. Hey, K. Nagdy, Там же, 1954, 1204.
313. S. Mukharji, R. Sharma, O. Vig, Там же, 1958, 4770.
314. R. Koehler, L. Goodman, J. DeGraw, B. Baker, J. Am. Chem. Soc., 80, 5779 (1958).
315. King Sheng, Chi-Yi Hsing, Sci. sinica, 5, 455 (1956); C., 1959, 9879.
316. P. McCloskey, J. Chem. Soc., 1958, 4732.
317. D. Banerjee, P. Shafer, J. Am. Chem. Soc., 72, 1931 (1950).
318. E. Horning, M. Horning, M. Fish, M. Rutenberg, Там же, 74, 773 (1952).
319. E. Bergmann, J. Szmuszkovic, Там же, 75, 3226 (1953).
320. R. Burnell, W. Taylor, J. Chem. Soc., 1954, 3486.
321. P. Talukdar, P. Bagchi, Sci. and Culture, 18, 503 (1953); РЖХим., 1954, 14455.
322. P. Talukdar, P. Bagchi, J. Org. Chem., 20, 21 (1955).
323. P. Talukdar, P. Bagchi, Там же, 20, 25 (1955).
324. W. Wildmann, J. Am. Chem. Soc., 80, 2567 (1958).
325. M. Rubin, H. Wishinsky, Там же, 68, 828 (1946).
326. R. Meltzer, A. Lewis, J. Volpe, D. Lustgarten, J. Org. Chem., 25, 712 (1960).
327. W. Hahn, Roc., 33, 1501 (1959).
328. A. Campbell, I. Stevens, J. Chem. Soc., 1956, 959.
329. H. Irie, Y. Tsuda, S. Uyeo, Там же, 1959, 1446.
330. U. Schmidt, Ber., 92, 1171 (1959).
331. R. Frank, J. McPherson, J. Am. Chem. Soc., 71, 1387 (1949).
332. H. Zahn, P. Schäfer, Ber., 92, 736 (1959).
333. S. Sugawara, S. Ushioda, Tetrahedron, 5, 48 (1959).
334. L. Cohen, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc., 77, 6595 (1955).
335. E. Bergmann, R. Corett, J. Org. Chem., 23, 1507 (1958).
336. F. Mann, A. Tetlow, J. Chem. Soc., 1957, 3352.
337. H. Bruson, T. Reiner, J. Am. Chem. Soc., 66, 56 (1944).
338. J. Clements, L. Rice, J. Org. Chem., 24, 1958 (1959).
339. E. Bergmann, R. Corett, Там же, 21, 107 (1956).
340. N. Sugimoto, S. Ohshiro, Tetrahedron, 8, 296 (1960).
341. J. Nemes, Ам. пат. 2839538 (1958); C., 1959, 9400.
342. T. Kametani, W. Taub, D. Ginsburg, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 857 (1958); РЖХим., 1959, 78614.
343. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Вестн. МГУ, 1950, № 12, 71.
344. E. Van Tamelen, T. Spencer, D. Allen, R. Orvis, J. Am. Chem. Soc., 81, 6341 (1959).
345. R. Welcher, G. Johnson, V. Wystrach, Там же, 82, 4438 (1960).

346. F. Mann, A. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1957**, 3336.
347. F. Mann, I. Millar, J. Chem. Soc., **1952**, 4453.
348. F. Poppelsdorf, R. Myerly, J. Org. Chem., **26**, 131 (1961).
349. H. Beyer, K. Leverenz, Ber., **94**, 407 (1961).
350. P. Scheiner, W. Vaughan, J. Org. Chem., **26**, 1923 (1961).
351. T. Kasturi, Indian Inst. Sci., Golden Jubilee Research Vol., 1961, 40; C. A., **55**, 23371 (1961).
352. J. Cavalla, J. Davoll, M. Dean, C. Franklin, D. Temple, J. Wax, C. Winder, J. Med. Pharm. Chem., **4**, 1 (1961); C. A., **55**, 23488 (1961).
353. R. Angier, W. Curran, J. Org. Chem., **26**, 1891 (1961).
354. S. Takagi, S. Uyeo, J. Chem. Soc., **1961**, 4350.
355. C. Grob, O. Weissbach, Helv. Chim. Acta, **44**, 1736 (1961).
356. G. Casini, S. Gulinelli, M. Tontodonati, Ann. chimica, **50**, 1207 (1960).
357. M. Ishidate, Y. Sakurai, I. Aiko, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **8**, 732 (1960); C. A., **55**, 18574 (1961).
358. J. Lynn, J. Org. Chem., **26**, 2119 (1961).
359. F. Bruderlein, H. Bruderlein, H. Favre, R. Lapierre, Y. Lefebvre, Canad. J. Chem., **38**, 2085 (1960).
360. H. Stetter, I. Krüger-Hansen, M. Rizk, Ber., **94**, 2702 (1961).
361. R. Adams, S. Miyano, M. Nair, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3323 (1961).
362. S. Baldwin, J. Org. Chem., **26**, 3280 (1961).
363. J. Cavella, J. Davoll, Англ. пат. 862513 (1961), C. A., **55**, 19950 (1961).
364. K. Sennewald, A. Gotz, G. Kallrath, Герм. пат. 1081008 (1961), C. A., **55**, 13338 (1961).
365. K. Sennewald, A. Gotz, G. Kallrath, Герм. пат. 1089754 (1960); C. A., **55**, 17536 (1961).
366. H. Cripps, Ам. пат. 2914541 (1959), РЖХим., **1962**, 1Л101.
367. В. Ф. Васильева, В. Г. Яшунский, М. Н. Шуккина, ЖОХ, **31**, 1501 (1961).
368. В. И. Гунар, С. И. Завьялов, ДАН, **139**, 367 (1961).
369. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, Хуан Хуа-минь, ЖОХ, **31**, 3477 (1961).

Вильнюсский государственный
университет им. В. Капсукаса