

УДК 547.36 : 547.26

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ К СОЕДИНЕНИЯМ, СОДЕРЖАЩИМ ТРОЙНУЮ СВЯЗЬ

М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	129
II. Присоединение спиртов и меркаптанов к ацетиленам	129
III. Присоединение спиртов и меркаптанов к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам	139
IV. Присоединение спиртов и меркаптанов к диацетиленам	144
V. Стереонаправленные синтезы на основе диацетилена и меркаптанов	147

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции присоединения спиртов и меркаптанов к ацетиленам известны давно. Изучение условий протекания этих реакций привело к разработке способа винилирования спиртов и меркаптанов и к получению виниловых эфиров и тиоэфиров. В качестве винилирующего агента были применены, кроме ацетилена, различные его монозамещенные соединения.

В последние годы появилось значительное количество исследований по взаимодействию диацетилена с различными соединениями, содержащими подвижный водород, в том числе со спиртами и меркаптанами, приведшие к синтезу этинилвиниловых и бутадиеновых эфиров и тиоэфиров.

Возрастающий интерес к диацетилену химиков-органиков объясняется тем, что диацетилен образуется как побочный продукт при получении ацетилена термкрекингом природного газа, поэтому вопрос об использовании его как нового исходного — один из актуальных вопросов синтетической химии. Имеющийся в литературе материал по присоединению спиртов и меркаптанов к соединениям, содержащим тройную связь, до настоящего времени не был обобщен, что создает известные затруднения при знакомстве с исследованиями в области производных ацетиленов и особенно диацетилена. Нам казалось своевременным обобщить исследования, посвященные реакциям присоединения спиртов и меркаптанов к ацетиленам, диацетиленам и некоторым их замещенным.

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ К АЦЕТИЛЕНАМ

1. Присоединение спиртов к ацетилену

Изучая изомеризацию замещенных ацетиленов при нагревании в присутствии спиртовой щелочи, Фаворский¹ показал, что спирты присоединяются к замещенным ацетиленам, образуя простые виниловые эфиры. На основе этой реакции был разработан способ синтеза простых виниловых эфиров путем винилирования спиртов ацетиленом^{2,3}.

торых предложен механизм этой реакции, включающий образование промежуточного комплекса из спирта, алкоголята и ацетилена с последующим распадом его и выделением КОН в условиях реакции. Однако о природе этих комплексов авторы не высказывают никаких соображений.

2. Присоединение меркаптанов к ацетилену

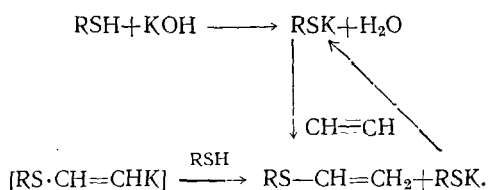
Синтезы на основе ацетилена и меркаптанов впервые были описаны Реппе^{7, 16} в ряде патентов. Он показал, что алифатические, ароматические, гидроароматические меркаптаны вступают в реакцию винилирования в условиях, подобных винилированию спиртов и фенолов; при этом образуются соответствующие виниловые тиоэфиры, выделяемые с хорошими выходами¹⁷:



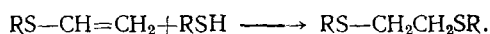
Так, тиофенол в присутствии бутанола и твердого КОН с ацетиленом, разбавленным азотом 2:1, при 160° в течение 12 часов почти количественно образует винилтиофениловый эфир.

При винилировании меркаптанов, как и в случае спиртов, Реппе применял азот, который, по мнению Шостаковского, Прилежаевой и Уваровой¹⁸⁻²³, затрудняет реакцию.

Взаимодействие меркаптанов с ацетиленом, по мнению Реппе⁴, протекает по следующей схеме:



В дальнейшем реакция меркаптанов с ацетиленом подробно была изучена Шостаковским и сотрудниками¹⁸⁻²⁴, которые нашли оптимальные условия получения винилсульфидов различного строения. Авторы обнаружили, что условия этой реакции зависят от строения исходного меркаптана, а также изучили влияние температуры, концентрации катализатора и различных растворителей и разбавителей на ее протекание. Особое внимание при этом было обращено на подавление вторичной реакции между образующимися тиовиниловым эфиром и меркаптаном, который в условиях реакции присоединяется против правила Марковникова:

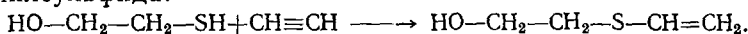


Эти авторы показали²¹, что хороший выход винилсульфида может быть получен в присутствии избытка ацетилена, а в качестве растворителей они рекомендовали применять диоксан²⁰, метиловый, бутиловый спирты, формали²⁵ и др. Кроме того, Шнейдер²⁶ использовал для получения виниловых тиоэфиров водные растворы слабых оснований.

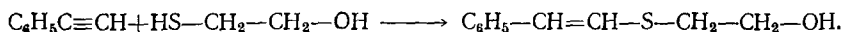
Спирты могут применяться в качестве растворителей при синтезе тиовиниловых эфиров ввиду того, что меркаптаны более активны в условиях реакции винилирования.

Большая активность тиольной группы, по сравнению с гидроксильной, в реакции винилирования хорошо иллюстрируется взаимодействием

вием монотиоэтиленгликоля с ацетиленом²². Это взаимодействие протекает только по тиольной группе и приводит к образованию β-окси-этилвинилсульфида:

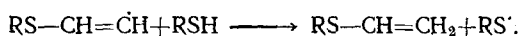


Фенилацетилен реагирует с меркаптоэтанолом в присутствии каталитических количеств щелочи экзотермически и тоже по тиольной группе²⁷:



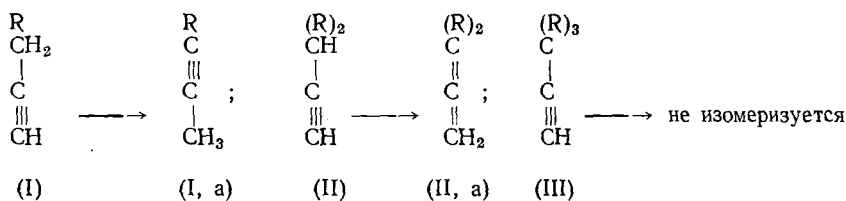
Из сопоставления данных об условиях реакции присоединения спиртов и меркаптанов к ацетилену следует, что эти реакции протекают в общем в аналогичных условиях. Однако для меркаптанов взаимодействие с ацетиленом не ограничивается стадией присоединения одной молекулы меркаптана, в результате чего в реакционной смеси всегда имеются в значительном количестве 1,2-алкилтиоэтаны.

В последнее время было опубликовано сообщение²⁸ о возможности проведения реакции ацетилена с меркаптанами в присутствии инициаторов свободно-радикальных реакций при 130° и небольшом давлении 13—17 атм в автоклаве. Предполагается, что тиоалкильный или тиоарильный радикал $\text{RS}\cdot$ присоединяется к молекуле ацетилена с образованием нового радикала с двойной связью, $\text{RS}-\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$. Этот радикал стабилизируется взаимодействием с молекулой меркаптана, при котором освобождается тиоалкильный радикал и т. д.:

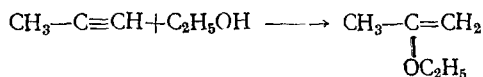


3. Присоединение спиртов к замещенным ацетиленам

Впервые присоединение спиртов к замещенным ацетиленам было изучено Фаворским¹ и описано в серии его работ, посвященных вопросу о механизме изомеризации в ряду углеводородов. Изучая реакцию различных замещенных ацетиленов (I), (II), (III) со спиртовым раствором щелочи, Фаворский нашел, что монозамещенные ацетилены (I) изомеризуются при этом в двузамещенные ацетилены (I, а), (II) — в аллены (II, а), а ацетилен с третичным радикалом (III) не изомеризуется в этих условиях.



Фаворский¹ нашел также, что при взаимодействии метилацетилена со спиртовым раствором едкого кали образуется этилизопропениловый эфир:



и отметил, что в данном случае имеет место изомеризация метилацетилена в аллен по уравнению:

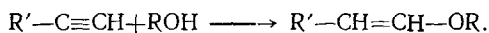


Шостаковский, Грачева и Кульбовская²⁹⁻³⁴ подробно изучили условия реакции метилацетиленов с другими спиртами и фенолами, уделив особое внимание равновесию между метилацетиленом и алленом. Ими было проведено специальное исследование поведения аллена в условиях изучаемой реакции, в результате чего было обнаружено, что аллен, не содержащий следов метилацетиленов, при 200° с 50%-ным раствором едкого кали почти полностью изомеризуется в метилацетилен, который был выделен в виде ацетиленида. Известно³⁵ также, что это равновесие при 200° сдвинуто в сторону метилацетиленов на 90%.

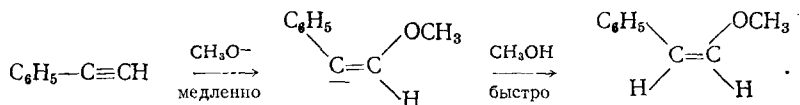
На основании этого и своих экспериментов упомянутые авторы²⁹ показали, что эти температурные условия наиболее благоприятны для синтеза изопропениловых эфиров из спиртов и метилацетиленов. Кроме того, авторы нашли, что для винилирования можно применять также аллен или смесь его с метилацетиленом. Применяя разнообразные спирты и фенолы, они синтезировали различные α-замещенные виниловые эфиры³⁰⁻³³ и отметили, что реакция спиртов с метилацетиленом протекает в более жестких условиях, чем с ацетиленом.

Особенно интересными оказались реакции присоединения спиртов к замещенным ацетиленам, содержащим электроноакцепторные заместители³⁶.

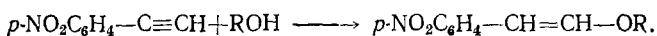
В отличие от алкилзамещенных ацетиленов типа метилацетиленов, в данном случае алкокси-группа спирта присоединяется к β-углеродному атому замещенного ацетилена. Так, фенилацетилен легко взаимодействует с различными спиртами в присутствии щелочи при 130—140°, образуя соответствующие β-алкокси-стиролы, выделяемые с хорошим выходом^{10, 12, 37, 38}:



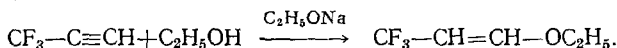
По мнению Миллера¹², эта реакция также имеет ионный нуклеофильный характер и может протекать стереонаправленно с образованием *цис*-изомера:



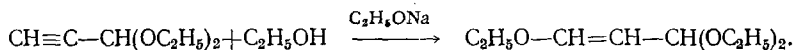
Еще более активно присоединяют спирты по этой схеме нитрозамещенные фенилацетилены³⁹:



Другим замещенным ацетиленом, относящимся к рассматриваемому типу, является трифторметилацетилен, экзотермически реагирующий с этиловым спиртом в щелочной среде³⁶:

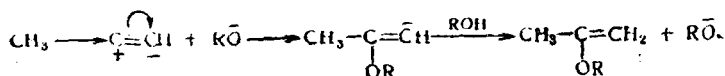


Подобным же образом спирт присоединяется к ацеталю пропаргилового альдегида по тройной связи⁴⁰:

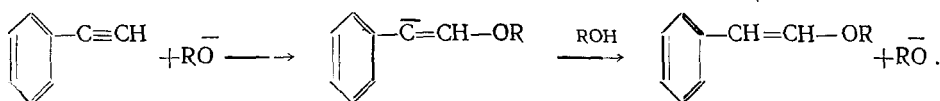


Наличие в молекуле ацетилена заместителя вызывает поляризацию тройной связи, направление которой зависит от электронного характера этого заместителя. Электронодонорные заместители вызывают такое

смещение электронов, которое приводит к поляризации молекулы ацетилен, определяющей присоединение алкоксильного иона к α -атому углерода ²⁹:

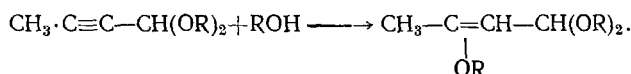


Электроноакцепторные заместители вызывают поляризацию тройной связи, противоположную предыдущей; в результате алкоксион присоединяется к β -атому углерода:

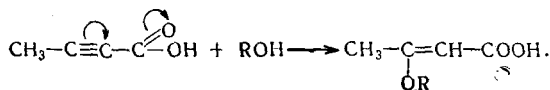


Все вышесказанное касалось присоединения спиртов к монозамещенным ацетиленам, т. е. к ацетиленам, имеющим подвижный атом водорода. Однако известно, что присоединение спиртов может происходить и к дизамещенным ацетиленам, у которых нет подвижного атома водорода, например к тетроловой кислоте и ацеталам тетролового альдегида спирт присоединяется в щелочной среде с образованием непредельной кислоты ⁴¹.

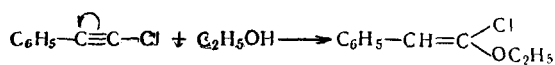
В щелочной или кислой среде в присутствии HgSO_4 дибутилацеталь тетролового альдегида присоединяет молекулу спирта с образованием непредельного эфира-ацетала:



Механизм этой реакции, по-видимому, аналогичен механизму нуклеофильного присоединения спиртов к монозамещенным ацетиленам. Тетроловая кислота содержит карбоксильную группу, снижающую электронную плотность тройной углерод-углеродной связи, что создает возможность присоединения молекулы спирта в этих условиях. Поляризации тройной связи в этом направлении способствует наличие метильной группы:



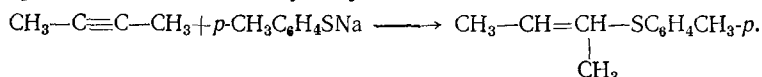
По этой же причине отсутствие подвижного ацетиленового водорода у 1-хлор-2-фенилацетилена не мешает присоединению спирта в щелочной среде, что приводит к образованию β -хлор- β -этоксистирола ⁴²:



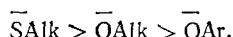
Однако присоединение к тройной связи зависит не только от электронного характера заместителей, стоящих по соседству. На эту реакцию оказывает большое влияние природа присоединяющегося реагента.

Сильные нуклеофильные реагенты, например меркаптаны, в щелочной среде могут присоединяться к дизамещенным ацетиленам, не имею-

щим электроноакцепторных заместителей. Натриевая соль *p*-тиокрезоло легко присоединяется к 2-бутину⁴³:

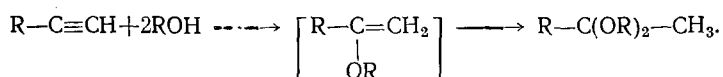


Скорость присоединения к ацетиленовой связи зависит от нуклеофильности атакующего иона⁴⁴, которая уменьшается в ряду⁴⁵:

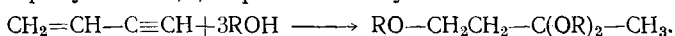


Мы описали реакции присоединения к различным замещенным ацетиленам в присутствии щелочных катализаторов. Эти реакции были также исследованы в условиях кислотного катализа.

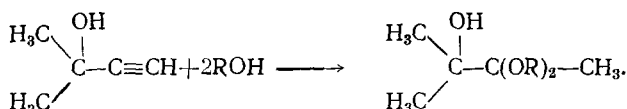
В работах Ньюланда⁴⁶ было показано, что первичные спирты нормального строения под влиянием трехфтористого бора и окиси ртути гладко присоединяются к ацетиленовым углеводородам и образуют кетали, выделяемые с высоким выходом:



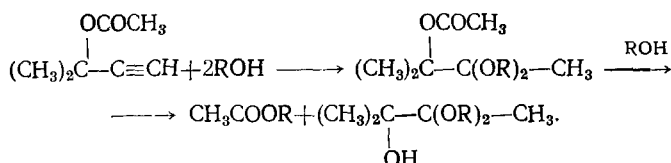
К винилацетилену в этих условиях присоединяются три молекулы спирта и образуются 1,3,3-триалкоксибутаны⁴⁷:



Эти реакции протекают через стадию образования α -замещенных виниловых эфиров, которых авторы не выделяли. Назаров⁴⁸ подробно изучил и описал реакцию присоединения спиртов жирного ряда к третичному ацетиленовому спирту — диметилэтинилкарбинолу. Это присоединение идет гладко с образованием кетала диметилацетилкарбинола с выходом 60—80% и также протекает через стадию образования α -замещенного винилового эфира:

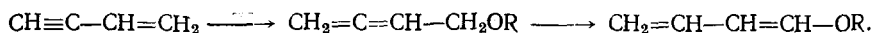


При действии метанола в присутствии BF_3 и HgO на ацетат диметилэтинилкарбинола последний присоединяет три молекулы метанола и количественно превращается в метилацетат и кеталь диметилацетилкарбинола. Реакция проходит в две стадии:

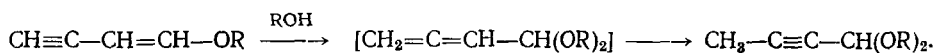


Среди рассматриваемых соединений, содержащих тройную связь, винилацетилен занимает особое место ввиду того, что его кратные связи находятся в сильном сопряжении, что, по мнению А. А. Петрова⁴⁹, в значительной степени определяет направление реакций присоединения. В обстоятельном обзоре, посвященном винилацетилену и его гомологам, реакцию со спиртами автор трактует как реакцию присоеди-

нения к сопряженной винилацетиленовой системе. В присутствии алкоголята калия при обычном давлении спирты присоединяются в 1,4-положение с образованием, в результате последующей аллен-1,3-диеновой изомеризации, α -алкоксибутадиенов^{49, 50}:



Этинилвиниловые эфиры при нагревании в присутствии щелочи присоединяют молекулу спирта, образуя ацетали бутин-2-аля-4⁵¹⁻⁵³:



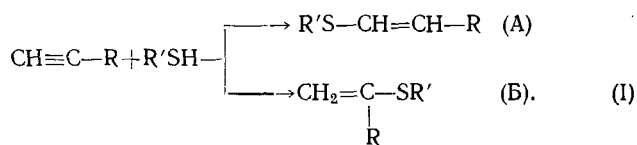
По-видимому, присоединение спирта и в данном случае происходит в положение 1,4-, подобно присоединению к винилацетилену.

4. Присоединение меркаптанов к замещенным ацетиленам

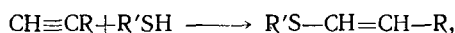
Подробное изучение реакций присоединения меркаптанов к замещенным ацетиленам относится главным образом к последнему десятиетию. Среди исследований этой реакции значительное место занимают работы Труса и сотрудников^{43, 54, 55}, изучавших взаимодействие меркаптанов с различными замещенными ацетиленами. Кроме практического значения (эта реакция послужила основой для разработки метода синтеза разнообразных непредельных тиоэфиров), она также представляла большой теоретический интерес. Она дала возможность изучить изменение характера тройной связи в зависимости от природы заместителей в ацетилене и влияние радикала в присоединяющемся меркаптани, а также влияние механизма реакции на ее направление.

Кроме того, изучение стереохимии присоединения меркаптанов к замещенным ацетиленам позволило Трусу и сотрудникам найти условия стереонаправленности этой реакции, подметить некоторые ее закономерности и сформулировать так называемое «правило *транс*-нуклеофильного присоединения», имеющее общий для замещенных ацетиленов характер⁵⁵.

В зависимости от условий реакции, присоединение меркаптанов к замещенным ацетиленам может протекать различно и приводить к образованию α - или β -замещенных тиовиниловых эфиров:



В работах Труса и сотрудников^{43, 54-60} было показано, что взаимодействие с меркаптанами ацетиленов, содержащих заместители, относящиеся к группе электроноакцепторов, приводит к образованию β -замещенных тиовиниловых эфиров, выделенных авторами с хорошими выходами:



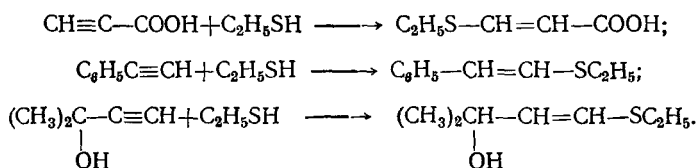
где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; Cl ; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; COC_6H_5 ; COC_2H_5 ; COOH ; $\text{R}'=p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; CH_3 ; C_6H_5 ; мезитил.

Это взаимодействие протекает при кипячении щелочного спиртового раствора ацетилена и меркаптана в течение 15—23 часов. Авторы нашли, что в некоторых случаях эта реакция может протекать по двум

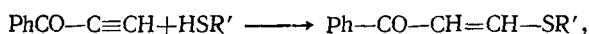
направлениям: А и Б, например, в случае бутилацетилена и *p*-тиокрезола⁵⁶.

Другие авторы изучили свободнорадикальное присоединение меркаптанов к замещенным ацетиленам с электроноакцепторными группами и убедились, что оно также приводит к β -замещенным виниловым эфирам. Так, Колер и Поттер⁶¹ нашли, что тиокрезол экзотермически реагирует с фенилацетиленом и образует 1-фенил-2-тиокрезилэтен, выделенный авторами с количественным выходом.

Бломквист⁶² показал, что в присутствии перекиси бензоила и при облучении УФ-светом этилмеркаптан с фенилацетиленом, пропиоловой кислотой и метилбутинолом образует β -замещенные виниловые эфиры:

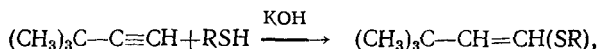


К замещенным ацетиленам с электроноакцепторными группами можно отнести также ацетиленовые кетоны⁶³, которые количественно присоединяют меркаптаны с образованием β -замещенных виниловых эфиров:



где $\text{R}' = \text{Ph}; \text{C}_2\text{H}_5$.

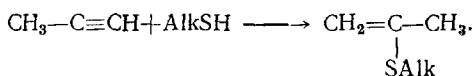
Шостаковский, Грачева, Лаба и другие⁶⁴ изучили присоединение меркаптанов к трет.-бутилацетилену в присутствии щелочи. Оказалось, что эта реакция также приводит к получению β -замещенных винилсульфидов:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9$. По мнению авторов, такое течение реакции можно объяснить наличием пространственных затруднений, вызванных трет.-бутильной группой ацетилена или радикальным протеканием процесса, так как реакцию проводили в автоклаве в присутствии кислорода воздуха.

Присоединение меркаптанов к ацетиленам, имеющим электронодонорные заместители, ведет к образованию α -замещенных виниловых тиоэфиров, подобно присоединению спиртов²⁹ к этим ацетиленам.

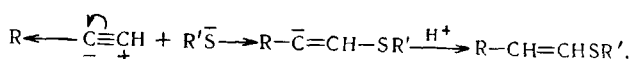
Шостаковский, Грачева и Кульбовская⁶⁵⁻⁶⁶ изучали условия взаимодействия метилацетилена и меркаптанов в щелочной среде и нашли, что с алкилтиолами оно протекает с образованием изопропенилалкилсульфида как главного продукта реакции:



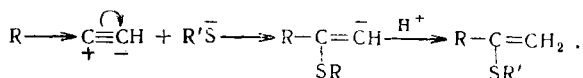
Что касается присоединения тиофенола к метилацетилену, то в этих условиях оно приводит к образованию двух соединений по уравнению (А) и (Б) — изопропенил- и пропенилфенилсульфидов.

Авторам⁶⁶ не удалось подавить реакцию (А) даже в присутствии гидрохинона в реакционной среде. На основе этой реакции они разработали способ синтеза изопропенилалкил(арил)сульфидов (температура 120—170° в зависимости от меркаптана, повышенное давление и щелочная среда).

Можно считать, что активация тройной связи при этом происходит в результате смещения электронов в сторону электронодонорного заместителя, что облегчает нуклеофильную атаку тройной связи:

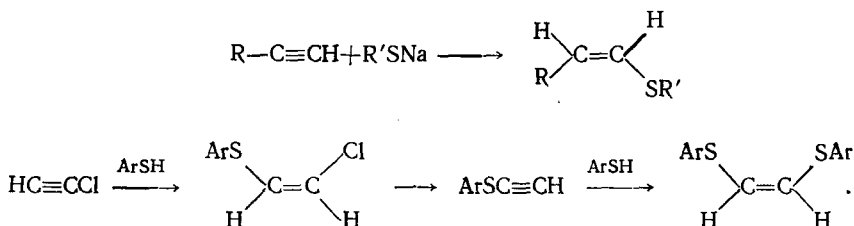


В случае электроноакцепторного заместителя, смещение электронов направлено в противоположную сторону, что приводит к образованию α -замещенных тиовиниловых эфиров:

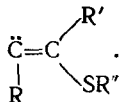


Те же авторы^{43,54-60} и Монтанари⁶⁷⁻⁶⁹ изучали стереохимию присоединения меркаптанов к ацетиленам, содержащим различные отрицательные группы.

На примере присоединения меркаптанов к фенилацетилену, бутину-2, хлорацетилену, *p*-толилмезитилмеркаптоацетилену авторы^{43,44,55} убедились в том, что это присоединение протекает с образованием *цис*-изомеров (с выходом 73—79%).

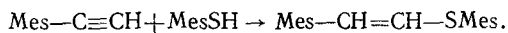


На основании подробного изучения условий этой реакции Трус и сотрудники^{43,54,57} сделали вывод о том, что реакция меркаптанов с монозамещенными ацетиленами, содержащими электроотрицательные группы, в ионных условиях протекает стереонаправленно и следует правилу *транс*-нуклеофильного присоединения. Это присоединение, по мнению авторов^{43,57}, идет через стадию образования промежуточного карбаниона



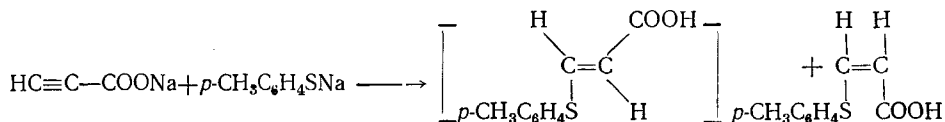
Сопоставляя данные исследований, Трус⁵⁷ делает вывод о том, что образование *цис*-продуктов является результатом как электронного, так и стерического факторов.

Попытка нарушить правило *транс*-нуклеофильного присоединения введением громоздкой мезитильной группы в ацетилен и присоединения к нему мезитилмеркаптана в щелочной среде не удалась⁵⁷. В результате был выделен *цис*-1-мезитил-2 (мезитил-меркапто)-этен как главный продукт реакции:

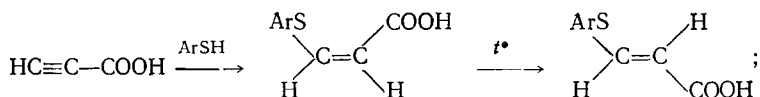


Авторы⁵⁴⁻⁵⁷ считали, что им удалось найти частичное исключение из правила нуклеофильного присоединения, которое они наблюдали

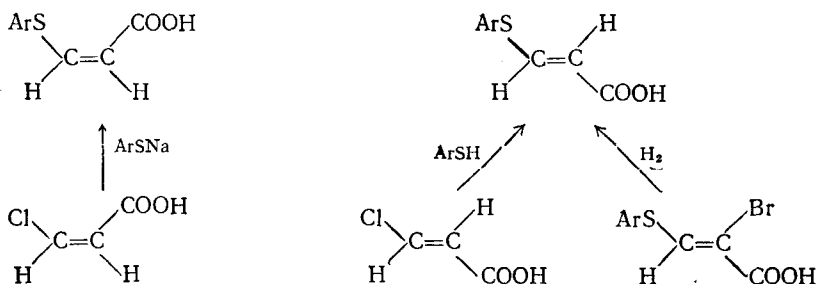
при присоединении *p*-тиокрезоло к натрийпропиолату; однако Монтанери и сотрудники⁶⁷⁻⁶⁹ доказали ошибочность этих выводов:



Впервые *цис*- и *транс*-β-арилмеркаптоакриловые кислоты были приготовлены итальянскими учеными⁶⁷⁻⁶⁹ различными способами: при взаимодействии тиофенола с пропиоловой кислотой:

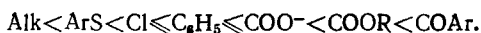


нуклеофильным замещением галогена меркаптанами в *цис*- и *транс*-β-хлоракриловой кислоте, а также восстановлением *транс*-кислоты:



Строение полученных изомеров было подтверждено данными ИК-спектров, восстановлением, изомеризацией, изучением ядерного магнитного резонанса, а также исследованием аналогичных *цис*- и *транс*-изомеров кислот, полученных из соответствующих хлоракриловых кислот.

На основании изучения реакционной способности тройной связи ацетиленов, содержащих отрицательно заряженные группы в реакциях нуклеофильного присоединения, Трус с сотрудниками⁵⁸ расположили заместители в следующем порядке:

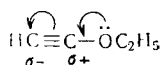


III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ К АЦЕТИЛЕНОВЫМ ЭФИРАМ И ТИОЭФИРАМ

Ацетиленовые эфиры и тиоэфиры общей формулы $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{OR}(\text{SR})$ можно рассматривать как монозамещенные ацетилены. Реакционную способность тройной связи в этих соединениях интересно изучить в зависимости от природы гетероатома и радикала.

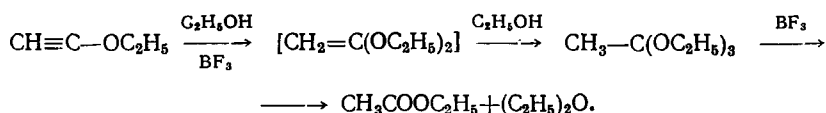
1. Присоединение спиртов к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам

Выше говорилось о влиянии природы заместителей, находящихся по соседству с кратной связью, на поляризацию последней и связанное с этим направление реакции этой связи. Направление поляризации в ацетиленовых эфирах можно изобразить следующим образом:

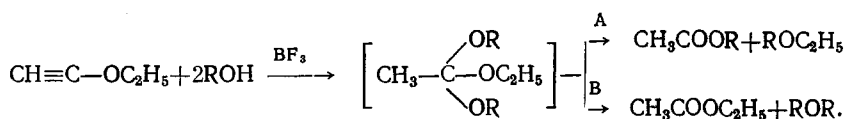


Аренс с сотрудниками⁷⁰, изучая поведение ацетиленовых эфиров и тиоэфиров в реакциях электрофильного и нуклеофильного присоединения, именно с этой точки зрения интерпретирует механизм изучаемого взаимодействия.

Исследуя реакцию присоединения спиртов и фенолов к этоксиэтину, Арэнс нашел, что эта реакция значительно облегчается присутствием BF_3 в реакционной смеси⁷⁰⁻⁷². Арэнс представляет присоединение этилового спирта к этоксиэтину следующим образом:

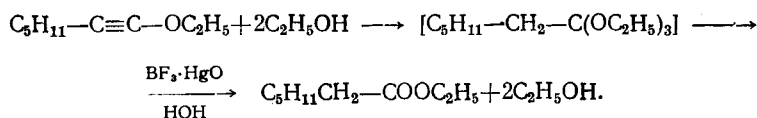


Если в этой реакции вместо этилового спирта применять другие спирты, то образуется смешанный орто-эфир, который может распадаться на молекулы сложного и простого эфиров, содержащих различные радикалы, по схеме:

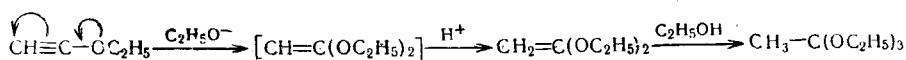


Так как главными конечными продуктами являются ацетат и этиловый эфир взятого спирта (или фенола), то авторы считают направление А основным направлением реакции.

Было изучено также присоединение спирта к этоксигептину в присутствии трехфтористого бора и окиси ртути. Эта реакция протекает при комнатной температуре и приводит к образованию этилгептилата⁷³:



В более ранних работах^{72, 74} было показано, что спирты могут присоединяться к этоксиэтину и под влиянием алкоголятов этих спиртов. Однако реакция в этом случае протекает медленнее, чем под влиянием кислых реагентов, и завершается образованием орто-эфира, который в условиях щелочного катализа не разлагается:

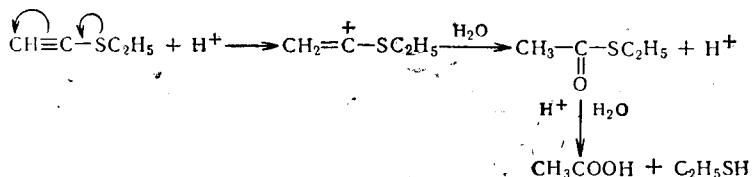


В свете вышесказанного, Арэнс⁷⁰ рассматривает присоединение спирта к этоксиэтину под влиянием алкоголятов как реакцию нуклеофильного присоединения алкокси-иона к α -углеродному атому эфира, после чего происходит отрыв и присоединение протона. Завершающей стадией является присоединение еще одной молекулы спирта.

Электронодонорные свойства этокси-групп в ацетиленовых эфирах проявляются и в реакциях электрофильного присоединения. Например, при взаимодействии минеральных кислот и воды с этоксиэтином^{70, 74, 75} гидратация ацетиленовых эфиров может происходить под влиянием кислых и щелочных катализаторов. Присоединение воды к этоксиэтину, катализируемое основаниями, Арэнс⁷⁵ рассматривает как нуклеофильное присоединение.

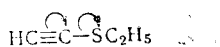
Из приведенных работ следует, что реакции нуклеофильного и электрофильного присоединения ацетиленовых эфиров протекают легче под влиянием кислых катализаторов и обусловлены электронодонорными свойствами OR-группы.

Совершенно по-другому ведет себя этилтиоэтин в реакциях электрофильного и нуклеофильного присоединения к тройной связи. Так, в противоположность очень быстрой гидратации этоксиэтина в присутствии кислоты, с этилтиоэтином эта реакция проходит очень медленно, и для полного превращения необходимо продолжительное кипячение⁷⁰, причем продуктами реакции являются уксусная кислота и меркаптан:



Основываясь на теоретических рассуждениях Ингольда⁷⁶, Аренс⁷⁰ объясняет это тем, что «конъюгационное смещение» электронов RS-группы в этилтиоэтине направлено в ту же сторону, как у этоксиэтина, но значительно меньше, поэтому и гидратация происходит труднее.

В противоположность электрофильным реакциям с этилтиоэтином, ни одно из нуклеофильных присоединений и даже реакция со спиртами, как указывает Аренс⁷⁵, не вызывает поляризацию тройной связи, характерную для этоксиэтина. Нуклеофильные группы всегда присоединяются к β-углеродному атому этилтиоэтина, что свидетельствует о наличии такой поляризации этилтиоэтина^{70, 75}:



Присоединение спиртов и фенолов к этилтиоэфирам протекает в присутствии алкоголятов^{77, 78}. Этот процесс идет также медленно. Этилтиоэтин с этилатом натрия при кипячении смеси в течение 7 часов в токе азота образует *цис*- и *транс*-1,2-замещенные этены с хорошим выходом⁷⁷:



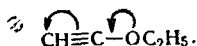
Присоединение этилата натрия к этилтиопропину происходит при нагревании смеси до 140° в течение 24 часов, при этом получается β-аддукт также с хорошим выходом⁷⁸:



На основании экспериментальных данных, Фольгер и Аренс^{70, 75} сделали вывод о двойственном влиянии алкилтио-групп на поляризацию соседней тройной связи за счет способности серы легко приспосабливаться к электронным требованиям приближающейся группы. Такое поведение алкилтио-группы и, следовательно, влияние ее на поляризацию соседней тройной связи, вызвано способностью серы в алкилтио-группе расширять свой октет валентных электронов до децета или отдавать их⁷⁰.

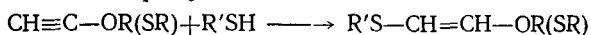
Таким образом, в противоположность алкилтио-группам, которые способны быть как электронодонорами, так и электроноакцепторами

в молекулах ацетиленовых эфиров, алкокси-группы в рассмотренных реакциях проявляют только электронодонорные свойства, вызывая единственную поляризацию молекулы:



2. Присоединение меркаптанов к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам

Взаимодействие меркаптанов с ацетиленовыми эфирами и тиоэфирами происходит в свободнорадикальных условиях и приводит к образованию β -замещенных продуктов^{70, 75}:



Как показал Аренс с сотрудниками⁷⁹, меркаптаны легко присоединяются к этокси- и этилтиоэтинам при небольшом нагревании смеси. Механизм этого присоединения, по представлению Аренса⁷⁰, включает образование промежуточного радикала $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{CH}=\dot{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5(\text{SC}_2\text{H}_5)$, а ориентация молекулы в процессе реакции определяется приближающейся группой SC_2H_5 и относительной устойчивостью образовавшегося радикала.

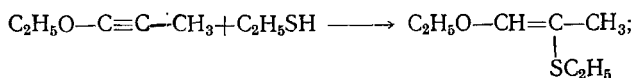
Реакция этилмеркаптана с этокси- и этилтиоэтином приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,2-замещенных этенов. Из опыта, проведенного в условиях, исключающих изомеризацию, был получен один *цис*-изомер, который при перегонке переходил в *транс*-изомер. На основании проведенных опытов, авторы⁷⁹ делают вывод, что реакция присоединения этилмеркаптана к ацетиленовым эфирам и тиоэфирам протекает стереонаправленно, в соответствии с «правилом *транс*-присоединения».

Все попытки провести эту реакцию в ионных условиях в присутствии добавок, ингибирующих свободнорадикальную реакцию, не привели к цели. Свободнорадикальное присоединение идет и в случае взаимодействия этоксизетина с 1-пропилмеркаптаном, тиофенолом и тиокрезолом.

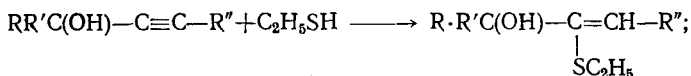
Подобным образом взаимодействуют с меркаптанами и дизамещенные ацетилены. Во всех случаях RS -группа присоединяется к β -углеродному атому эфира или тиоэфира⁷⁵ по схеме:



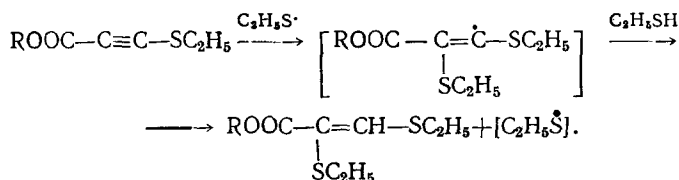
Присоединение меркаптанов к дизамещенным ацетиленам происходит медленно, при длительном кипячении смеси и, кроме того, необходимо присутствие свободнорадикальных инициаторов. К группе описываемых реакций следует отнести взаимодействие этоксипропина с этилмеркаптаном:



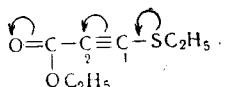
реакцию этокси- и (этилтио)-этинилкарбинолов²⁹ с этилмеркаптаном:



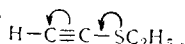
где $\text{R}''=\text{OC}_2\text{H}_5$ или SC_2H_5 , а также реакцию сложного эфира этилтио-пропиоловой кислоты с этилмеркаптаном⁸⁰:



Более медленное протекание рассматриваемых реакций с замещенными ацетиленовыми эфирами, по сравнению с аналогичными реакциями незамещенных ацетиленовых эфиров и тиоэфиров⁷⁵, становится понятным при рассмотрении поляризации их молекул. Боннема и Аренс⁸⁰ считают, что замедление реакции замещенных эфиров связано с уменьшением электронной плотности у второго углеродного атома, вызванным оттягиванием электронов карбонильной группой:

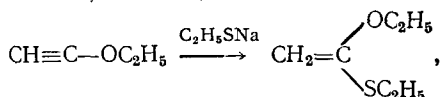


У незамещенных ацетиленовых тиоэфиров электронная плотность, благодаря свободной паре электронов атома серы, сосредотачивается у второго атома углерода, что способствует образованию новой связи:



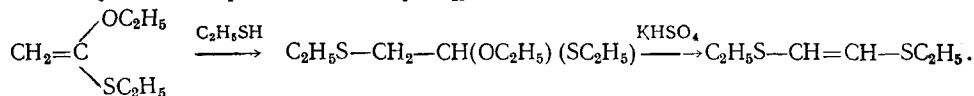
В одной из последних работ Аренсу и сотрудникам⁷⁰ удалось осуществить нуклеофильное присоединение натрийэтилтиолата к этоксиэтину. Известно⁷⁵, что этокси-группа в реакциях нуклеофильного и электрофильного присоединения проявляет электронодонорные свойства. При взаимодействии этоксиэтина с первичными и вторичными аминами, со спиртами, с водой и др. нуклеофильная группа всегда присоединяется к β-углеродному атому этоксиэтина.

В соответствии с этим Алкема и Аренсу⁷⁹ удалось присоединить этилмеркаптит (нуклеофильный реагент) к этоксиэтину в жидком аммиаке. Авторы нашли, что в этих условиях взаимодействие приводит к образованию также 1,1-замещенного этена:



т. е. этилтио-группа присоединяется к β-углеродному атому в соответствии с другими реакциями нуклеофильного присоединения. И в данном случае алкокси-группа ацетиленового эфира проявляет также присущие ей электронодонорные свойства.

Строение полученного продукта авторы доказали весьма убедительно при помощи ИК-спектров, гидролиза, присоединения меркаптана и последующей обработкой бисульфатом калия:



Эти результаты опровергают заключение Труса^{55, 60} о том, что нуклеофильное присоединение меркаптанов к ацетиленовым соединениям происходит с образованием 1,2-замещенных этенов. Попытки Аренса⁷⁹ выделить полученные Трусом при этой реакции этены не привели к положительным результатам.

Из сказанного следует, что свободнорадикальное присоединение меркаптанов к ацетиленовым эфирам и тиозфирам приводит к образованию β -замещенных тиозфиров. В ионных условиях оно протекает стереонаправленно, в соответствии с «правилом транс-присоединения», что приводит к *цис*-изомерам этенов. В очень мягких условиях удастся осуществить нуклеофильное присоединение меркаптана к ацетиленовым эфирам и получить α -замещенные тиозэфиры.

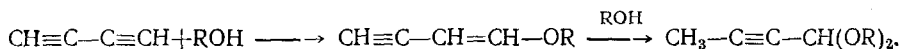
IV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И МЕРКАПТАНОВ К ДИАЦЕТИЛЕНАМ

1. Присоединение спиртов к диацетилену

Впервые о возможности присоединения спиртов к диацетилену было сообщено в патенте⁸¹, взятом на способ получения этинилвиниловых эфиров по этой реакции. Затем Франк^{51, 52} и Гербертс⁸² получили этинилвинилметилловый эфир и изучили некоторые его свойства. Эти работы послужили началом развития химии непредельных эфиров, получаемых путем присоединения спиртов к диацетилену.

Систематическое и подробное исследование этой реакции, начиная с 1956 г.^{53, 83}, проводится в лаборатории виниловых соединений ИОХ АН СССР. В эту реакцию были вовлечены алифатические, гидроароматические и ароматические спирты и другие соединения, содержащие подвижный водород: меркаптаны⁸³⁻⁹², амины⁹³⁻⁹⁵, лактамы⁹⁶ и др.

Взаимодействие диацетилена со спиртами происходит в присутствии щелочных катализаторов уже при пропускании диацетилена в спирт при нагревании до 60—110° (в зависимости от спирта) и приводит к образованию этинилвиниловых эфиров и ацеталей бутиналя:



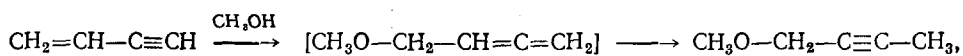
Шостаковским, Богдановой и Красильниковой⁵³ было установлено, что эта реакция является ступенчатой и что выход этинилвинилового эфира и ацетала зависит от исходного соотношения реагирующих веществ, природы спирта, количества катализатора и главным образом от температуры реакции. Так, при нагревании до 100—110° присоединяется только одна молекула спирта и образуется этинилвиниловый эфир; при нагревании смеси до 130° и выше к этинилвиниловому эфиру присоединяется вторая молекула спирта, что приводит к ацеталу тетролового альдегида.

В дальнейшем^{86, 88} эта реакция была распространена на другие спирты: бензиловый, фениловый, и были получены соответствующие этинилвиниловые эфиры. Имеется патентная заявка⁸¹ на получение этинилвинилового эфира из фенола и диацетилена, однако неоднократные попытки⁸⁶ воспроизвести описанный в патенте способ не привели к положительным результатам, что ставит под сомнение эту заявку.

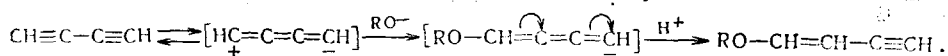
При рассмотрении механизма реакций присоединения к диацетилену молекулу последнего можно рассматривать двояко: как сопряженную систему тройных связей или как молекулу замещенного ацетилена, в котором одна этинильная группа по отношению к другой, в условиях этой реакции, является электрооакцепторным заместителем.

Ньюланд и Больман рассматривали молекулы винилацетилена и диацетилена, исходя из первой концепции, что, по-видимому, справедливо по отношению к реакциям присоединения спиртов.

Основываясь на предположении Ньюланда⁴⁷ об образовании промежуточной алленовой структуры при присоединении метанола к винилацетилену:



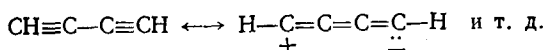
Больман^{97, 98} предложил следующий механизм взаимодействия диацетиленов с метанолом:



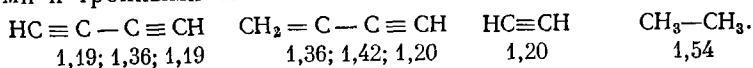
Благодаря воздействию алкоголята возникает промежуточное полярное соединение с кумулированной системой двойных связей, к которому присоединяется алкокси-группа. Образовавшийся сложный анион после присоединения к нему протона и последующей изомеризации превращается в молекулу этинилвинилового эфира.

Больман⁹⁸ нашел также, что образование алленовой структуры облегчается с увеличением числа тройных связей, что ускоряет присоединение спирта. Показательно в этом отношении сравнение условий, при которых взаимодействуют со спиртами ацетилен и диацетилен. Реакция винилирования спиртов ацетиленом требует нагревания до 140—160° и повышенного давления³, в то время как присоединение тех же спиртов к диацетилену происходит при 60—125° и нормальном давлении⁵³.

Образование промежуточного соединения с кумулированной системой двойных связей Больман^{97, 98} объясняет тенденцией π -электронов тройных связей взаимодействовать друг с другом, что приводит к равномерному распределению этих электронов по всей системе, которое можно выразить следующей схемой¹³:



Результаты физических исследований подтверждают это. При рассмотрении расстояний C—C; C=C и C≡C-связей в молекулах диацетилена, винилацетилена и ацетилена видно, что происходит некоторое сокращение расстояний для простых C—C-связей, заключенных между двойными и тройными связями¹³:



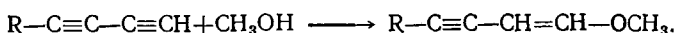
Сокращение расстояний в простых C—C-связях указывает на то, что в этих молекулах появляется частичная двоесвязность. Однако сходство с олефиновыми соединениями весьма условно потому, что чистые кумулированные полиены в равных условиях не присоединяют спиртов. Например, алифатические кумулированные пентаены не реагируют со спиртом⁹⁷. Известно также, что система тройной связи более реакционноспособна по отношению к нуклеофильным реагентам (спирт, вода, амины), чем двойная связь, в то время как в отношении электрофильных реагентов (галогиды, надкислоты, озон) двойная связь более реакционноспособна, чем тройная¹³.

2. Присоединение спиртов к замещенным диацетиленам

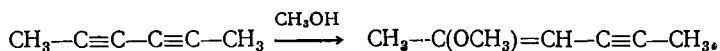
Заместители в диацетилене оказывают большое влияние на реакционную способность его молекулы и направление реакции.

Монозамещенные диацетилены в реакциях присоединения спиртов более реакционноспособны, чем дизамещенные.

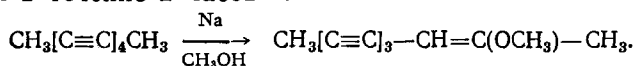
Как показал Гербертс^{99, 100}, присоединение метанола к метил- или этилдиацетилену протекает при нагревании смеси в присутствии NaOH:



Диметилдиацетилен в условиях присоединения спиртов к диацетилену почти не реагирует. Для того чтобы вызвать это взаимодействие, требуются еще более жесткие условия, чем в случае алкилдиацетиленов: нагревание смеси в бомбе под давлением в течение 14 часов при 120°⁹⁷:



Это обстоятельство подтверждает приведенный Больманом механизм реакции. По его мнению, электронодонорные метильные группы затрудняют образование промежуточной структуры с кумулированной системой двойных связей и, следовательно, тормозят присоединение спирта. Однако влияние заместителей уменьшается с увеличением количества тройных связей. Так, к диметилтриацетилену метанол присоединяется значительно легче, чем к диметилдиацетилену, а к диметилтетраацетилену при простом кипячении смеси в колбе с обратным холодильником в течение 2 часов⁹⁷:

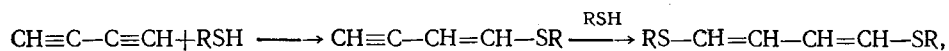


Из существующего материала о реакциях полиинов⁹⁸ следует, что ответственность за легкость протекания нуклеофильных реакций несет атом, стоящий в конце молекулы с наведенным электроположительным зарядом.

3. Присоединение меркаптанов к диацетилену

До 1958 г.⁸⁵ имелось лишь патентное указание на возможность получения этинилвинилового тиоэфира как единственного продукта реакции диацетилена с бутил- и бензилмеркаптанами под влиянием щелочей⁸⁴.

Взаимодействие диацетилена с меркаптанами протекает ступенчатое, по следующей схеме:



и приводит к образованию этинилвиниловых тиоэфиров и диалкил(арил)тиобутадиенов-1,3.

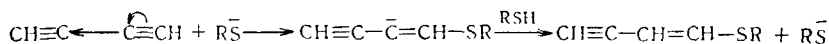
Взаимодействие диацетилена с меркаптанами начинается при смешении исходных веществ в присутствии щелочи и разбавителя при комнатной температуре и сопровождается саморазогреванием реакционной смеси. При пропускании газообразного диацетилена в смесь меркаптана и спиртовой щелочи требуется нагревание до 50—55°. С этил- и изопропилмеркаптаном последний способ проведения синтеза удобнее, так как реакция протекает более спокойно, без подскока температуры.

Температура 50—55° оптимальна для образования этинилвинилтиоэтилового и изопропилового эфиров и 35—40° для этилтиофенилового эфира. Присоединение первой молекулы меркаптана к диацетилену приводит к образованию этинилвинилового тиоэфира, а присоединение второй молекулы меркаптана — к образованию 1,4-диалкил(арил)тиобутадиенов-1,3. Как мы убедились, обе стадии имеют свои оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход конечного продукта, и могут протекать самостоятельно.

В тех случаях, когда стремятся получить этинилвиниловый тиоэфир, для повышения его выхода и подавления второй стадии реакции следует применять растворители. Ввиду того что реакция диацетилена с

меркаптанами идет значительно легче, чем со спиртами, в качестве разбавителей в реакции диацетиленов с меркаптанами можно использовать спирты, водород гидроксильной группы которых в этих условиях не затрагивается. Особенно пригодным для этой цели оказался метанол⁹⁰. Из других растворителей применялся диоксан⁸⁵. Взаимодействие диацетилена с меркаптанами происходит энергично, с саморазогреванием, только в присутствии щелочи. Присутствие динитрила азоизомасляной кислоты или только нагревание реакционной смеси почти не вызывает иницирования реакции, и выход этинилвинилового тиоэфира в этих условиях не превышает 10%. На основании этого можно сделать вывод, что присоединение первой молекулы меркаптана к диацетилену протекает по ионному механизму.

Под влиянием щелочи образуются алкил(арил)тио-ионы, вызывающие смещение электронов в молекуле диацетилена, что облегчает нуклеофильное присоединение этих ионов к углеродному атому, имеющему наименьшую электронную плотность:



Реакция присоединения меркаптанов к диацетилену в ионных условиях стереоспецифична. Подобно другим ионным реакциям присоединения нуклеофильных реагентов, эта реакция также следует «правилу транс-нуклеофильного присоединения» и приводит к *цис*-изомерам^{89, 92, 95}.

Присоединение второй молекулы меркаптана протекает в более жестких условиях. Эта реакция не ускоряется каталитическими количествами щелочных катализаторов, а требует нагревания и присутствия свободнорадикальных инициаторов (перекиси бензоила, динитрила, азоизомасляной кислоты) и тормозится антиоксидантами⁹¹ (гидрохиноном, триэтаноломином, SO_2), т. е. имеет характер свободнорадикального присоединения.

При рассмотрении механизма реакции присоединения меркаптанов к диацетилену молекулу последнего следует рассматривать как молекулу монозамещенного ацетиленов. На основании литературных и экспериментальных данных можно сказать, что присоединение меркаптанов к диацетилену происходит аналогично присоединению к ацетиленам, содержащим электроноакцепторные заместители^{43, 44, 55, 68}, при котором присоединение происходит в положение 1,2 к тройной связи.

V. СТЕРЕОНАПРАВЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНА И МЕРКАПТАНОВ

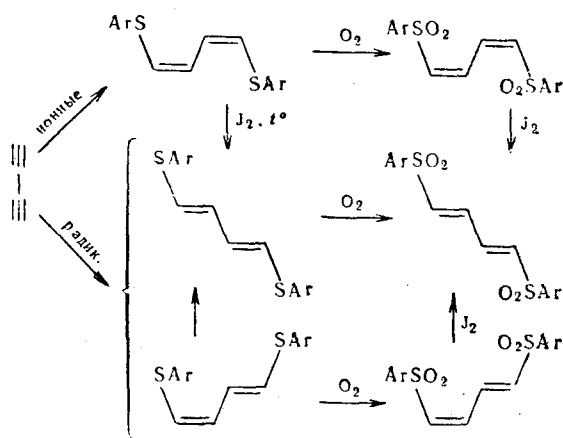
Вопрос о стереохимии реакций присоединения меркаптанов к диацетилену мало освещен в литературе. Изучение условий взаимодействия диацетилена с меркаптанами и аминами, проводимое в лаборатории виниловых соединений^{89, 92, 95}, показало, что присоединение первой молекулы меркаптана или амина к диацетилену является ионной реакцией, а присоединение второй молекулы имеет характер свободнорадикального взаимодействия. Тщательное исследование продуктов этого взаимодействия убедило авторов в том, что оно протекает стереонаправленно, в зависимости от механизма реакции.

На примерах присоединения различных меркаптанов к диацетилену^{89, 92} было найдено, что в ионных условиях возможно осуществить стереоспецифический синтез *цис-цис*-1,4-бис-(алкил- или арилтио)-бутадиенов-1,3, а в условиях свободнорадикального присоединения или в

смешанных условиях при этом получается смесь всех трех изомеров, содержание которых зависит от температуры реакции.

Для доказательства геометрической конфигурации получающихся стереоизомеров в случае бутилмеркаптана реакцию смеси подвергли окислению и образовавшиеся сульфоны были разделены дробной кристаллизацией, приведшей к выделению трех изомеров⁹². В случае фенилмеркаптана, ввиду того, что получающиеся бис(фенилтио)бутадиены — кристаллические продукты, *цис-цис*-изомер был выделен непосредственно из реакционной смеси, а два других изомера оказалось возможным выделить после окисления их смеси до сульфонов⁸⁹. Соответствующая геометрическая конфигурация была приписана выделенным стереоизомерам бисалкил- и арилтиобутадиенов на основании физических свойств и изомерных превращений.

Изомерные превращения 1,4-бис(арилтио)бутадиенов-1,3 и их сульфонов показаны на схеме:



Была изучена также стереохимия реакции присоединения к диацетилену алкиламинов. Шостаковский, Чекулаева и Кондратьева⁹⁵ нашли, что присоединение к диацетилену одной молекулы диэтиламина в ионных условиях протекает стереоизбирательно и приводит к образованию *цис*-диэтиламинобутенина, а бутиламин с диацетиленом образует диаддукт с *цис-цис*-конфигурацией. Анализ литературных и экспериментальных данных позволяет сказать, что при исследовании стереохимии реакций присоединения меркаптанов и аминов к диацетилену молекулу последнего следует рассматривать не как сопряженную систему кратных связей, а как молекулу монозамещенного ацетилена^{90, 92, 95}.

Следовательно, взаимодействие диацетилена с меркаптанами состоит в присоединении двух молекул меркаптана к обоим ацетиленовым связям, подобно присоединению к моно- и дизамещенным ацетиленам, т. е. по правилу «*транс*-нуклеофильного присоединения», и в ионных условиях протекает стереонаправленно, с образованием соответствующих *цис-цис*-изомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский. Избранные труды, Изд. АН СССР, 1961.
2. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, 1 (1943).
3. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР. М., 1952.
4. W. Rerpe, Lieb. Ann., 601, 86 (1956).
5. E. D. Holly, J. Org. Chem., 24, 1752 (1959).

6. J. W. Cornhaber, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon monoxide chemistry, 1949, стр. 305.
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 339.
8. М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, А. Д. Дариев, Сб статей по общей химии, т. II, 1953, стр. 1297.
9. М. Ф. Шостаковский, Б. М. Михантьев, В. А. Нетерман, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 484.
10. S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 78, 6091 (1956).
11. M. Van, J. Yamamoto, S. Otsuka, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect., 77, 176 (1956); РЖХим., 1957, 65998.
12. S. I. Miller, G. Shkarpenko, J. Am. Chem. Soc., 77, 5038 (1955).
13. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, М., ИЛ, 1960, стр. 569.
14. F. Nagasawa, K. Matsuzawa, J. Chem. Soc., Japan, Industr. Chem. Sect., 61, 28 (1958); РЖХим., 1959, 8120.
15. S. Otsuka, Y. Matsui, S. Murahashi, J. Chem. Soc., Japan, Pure chem. Sect., 80, 1153 (1959); РЖХим., 1960, 92226.
16. W. Reppe, Acetylene Chemistry, New York, Ch. A. Meyer, P. B. Report, 1949, 18852-s.
17. W. Reppe, F. Nicolai, C., 1, 642 (1936).
18. Н. И. Уварова, Кандидатская диссертация, М., ИОХ АН СССР, 1953.
19. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Синтезы органических соединений, сб. 2, Изд. АН СССР, 1952.
20. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 526.
21. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Там же, 1955, 154, 906.
22. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Там же, 1958, 1245.
23. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Там же, 1958, 1250.
24. А. Х. Хоменко, Там же, 1951, 280.
25. J. J. Nedwick, J. R. Snyder, Ам. пат. 2930815 (1960); С. А., 54, 15245 (1960).
26. H. J. Schneider, Ам. пат. 2910480 (1949); С. А., 54, 2361 (1960).
27. H. J. Schneider, J. J. Bagnell, J. Org. Chim., 26, 1984 (1961).
28. J. C. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 79, 5314 (1957).
29. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, Усп. химии, 30, 493 (1961).
30. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, 23, 1153, 1320 (1953).
31. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, 27, 355 (1957).
32. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, 28, 1253 (1958).
33. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, 29, 1546 (1959).
34. Е. П. Грачева, В. И. Лаба, Н. К. Кульбовская, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 33, 2493 (1963).
35. Д. А. Франк-Каменецкий, В. Г. Маркович, ЖОХ, 12, 619 (1942).
36. A. L. Henne, M. Nager, J. Am. Chem. Soc., 74, 650 (1952).
37. J. V. Neff, Lieb. Ann., 308, 264, 318 (1899).
38. C. Moureu, Bull. Soc. Chim. France, [3] 31, 526 (1904).
39. S. J. Cristol, A. Begoon, W. P. Norr, P. S. Ramey, J. Am. Chem. Soc., 76, 4558 (1954).
40. L. Claisen, Ber., 36, 3664 (1903).
41. L. N. Owen, J. Chem. Soc., 1945, 385.
42. C. Dufraisse, R. Chaus, Bull. Soc. chim. France [4], 39, 905 (1926).
43. W. E. Truce, J. A. Simms, M. M. Boudakian, J. Am. Chem. Soc., 78, 695 (1956).
44. W. E. Truce, R. Kassinger, Там же, 80, 1916 (1958).
45. J. F. Bunnett, R. E. Zahler, Chem. Revs., 49, 273 (1951).
46. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 80, 892 (1936).
47. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, Там же, 56, 1786 (1934).
48. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 196.
49. А. А. Петров, Усп. химии, 29, 1049 (1960).
50. A. Treibs, Angew. Chem., 60, 289 (1948).
51. W. Franke, K. Seeman, Герм. пат. 871006 (1942); С., 125, 8444 (1954).
52. W. Franke, R. Kraft, D. Tietjen, H. Weber, Ber., 86, 793 (1953).
53. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, 114, 1250 (1957).
54. W. E. Truce, W. Bannister, B. Groten, H. Klein, R. Kruse, A. Levy, E. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 82, 3799 (1960).

55. W. E. Truce, Organic sulfur compounds, Ed. N. Kharasch, v. 1, 112—120 (1961).
56. W. E. Truce, J. A. Simms, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2756 (1956).
57. W. E. Truce, R. F. Heine, Там же, **79**, 1770 (1957).
58. W. E. Truce, R. F. Heine, Там же, **79**, 5311 (1957).
59. W. E. Truce, D. L. Goldhamer, R. B. Kruse, Там же, **81**, 4931, 5372 (1959).
60. W. E. Truce, D. L. Goldhamer, Там же, **81**, 5795, 5798 (1959).
61. E. P. Kohler, H. Potter, Там же, **57**, 1316 (1935).
62. A. F. Blomquist, J. Wolinsky, J. Org. Chem., **1958**, 551.
63. K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., **1946**, 945.
64. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, В. И. Лаба, Л. М. Якушина, ЖОХ, **32**, 709 (1962).
65. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, **30**, 383 (1960).
66. Н. К. Кульбовская, Е. П. Грачева, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **30**, 81 (1960).
67. F. Montanari, A. Negrini, Gazz. chim. ital., **87**, 1073 (1957).
68. F. Montanari, Tetrahedron Letters, **1960**, 18.174.
69. F. Montanari, A. Negrini, Gazz. chim. ital., **87**, 1102 (1957).
70. H. C. Volger, J. F. Arens, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **77**, 1170 (1958).
71. T. L. Jacobs, R. Cramer, J. E. Hanson, J. Am. Chem. Soc., **64**, 223 (1942).
72. Th. R. Rix, J. F. Arens, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap, **56**, 364 (1953).
73. J. Picini, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 1367.
74. А. Е. Фаворский, М. Н. Щукина, ЖОХ, **15**, 394 (1945).
75. J. F. Arens, Advances in Organic chemistry Interscience Publishers, New York, **11**, 117—212 (1960).
76. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959.
77. H. C. Volger, J. F. Arens, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **76**, 847, 969 (1957).
78. H. J. Boonstra, L. Brandsma, A. M. Wiegman, J. F. Arens, Там же, **78**, 252 (1959).
79. H. J. Alkema, J. F. Arens, Там же, **79**, 1257 (1960).
80. J. Воннема, J. F. Arens, Там же, **79**, 1138 (1960).
81. A. Auerhahn, R. Stadler, Герм. пат. 601822 (1932); С., **1**, 2255 (1935).
82. Th. Herberts, Ber., **85**, 475 (1952).
83. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Усп. химии, **28**, 1052 (1959).
84. W. Franke, K. Weissbach, W. Dietrich, H. Weber, Пат. ФРГ 859307 (1952); С., **125**, 2928 (1954).
85. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, ДАН, **120**, 301 (1958).
86. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, ДАН, **124**, 107 (1959).
87. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Н. С. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1282.
88. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Там же, **1961**, 908.
89. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, ДАН, **136**, 595 (1961).
90. И. И. Гусейнов, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **29**, 3223 (1959).
91. Е. Н. Прилежаева, И. И. Гусейнов, Б. В. Лопатин, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **29**, 3227 (1959).
92. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, Тр. по химии и хим. технологии, в. I (г. Горький); ЖОХ, **31**, 2487 (1961).
93. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ЖОХ, **30**, 75 (1960).
94. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ЖОХ, **30**, 3179 (1960).
95. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Б. В. Лопатин, ДАН, **135**, 101 (1960).
96. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин, ДАН, **134**, 102 (1960).
97. F. Bohlmann, H. G. Viehe, Ber., **88**, 1017 (1955).
98. F. Bohlmann, Ber., **89**, 1281 (1956).
99. Th. Herberts, Ber., **93**, 762 (1960).
100. Th. Herberts, Ber., **92**, 541 (1958).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР