

УДК 547.421.51'262 : 547.37

РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЕЙ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЭФИРАМИ

Л. С. Поваров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1489
II. Механизм реакции	1491
III. Влияние катализатора	1496
IV. Влияние строения ацетала	1497
V. Влияние температуры	1498
VI. Миграция алкоксинальных радикалов	1498
VII. Гидролиз и отщепление спирта от алкоксиацеталей	1500
VIII. Реакции ацеталей различных классов	1501
1. Реакции алифатических предельных ацеталей	1501
2. Реакции ненасыщенных алифатических и циклоалифатических ацеталей	1504
3. Реакции жирноароматических и ароматических ацеталей	1506
4. Реакции гетероциклических ацеталей	1508
5. Реакции замещенных ацеталей	1509
6. Реакции циклических ацеталей	1509
7. Реакции кеталей	1510
8. Реакции ортоэфиров	1512
9. Реакции меркапталей	1513
IX. Родственные реакции	1514
1. Реакции ацеталей с олефинами	1514
2. Реакции альдегидов с α,β -ненасыщенными эфирами	1514
3. Самоконденсация ацеталей	1516
4. Самоконденсация виниловых эфиров	1517
X. Синтезы на основе реакции ацеталей с α,β -ненасыщенными эфирами	1518
1. Синтезы изопренOIDНЫХ систем	1518
2. Синтезы ненасыщенных дикарбоновых кислот	1519
3. Синтезы арилированных полиеновых углеводородов	1520
4. Синтезы полиеналей и 1-алкоксиполиенов	1521
5. Синтез хинолинов	1521

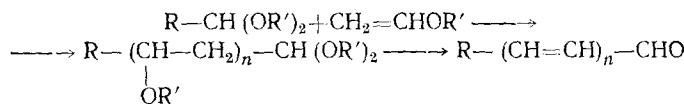
I. ВВЕДЕНИЕ

Ацетали представляют собой широкий и легко доступный класс органических соединений. Однако долгое время они не находили сколько-нибудь значительного применения в органическом синтезе. Единственной синтетической реакцией, в котором использовалась ацетальная группа, была реакция ацеталей с магнийорганическими соединениями, открытая еще Чичибабиным¹. Но эта реакция, протекающая в жестких условиях, при температурах выше 100°, не нашла широкого применения. Использование ацеталей было связано в основном с необходимостью защиты карбонильных групп, например в синтезах стероидов². Характерно, что ацетали, образующиеся в качестве промежуточных продуктов в промышленных синтезах спиртов из CO и H₂, рассматриваются как нежелательные продукты и находят лишь ограниченное применение³.

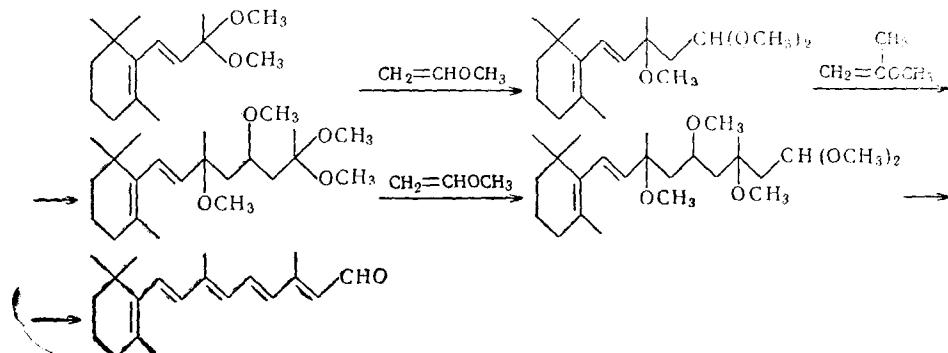
Положение стало меняться после того, как в 1939 г. Мюллэр-Кунради и Пьеро⁴ открыли реакцию ацеталей с винилалкиловыми эфирами под влиянием фтористого бора. Прошло 10 лет прежде чем Хоглин и

Хирш⁵, уточнив механизм реакции, показали, что она может быть использована для получения ненасыщенных альдегидов. После этого реакция стала интенсивно разрабатываться химиками многих стран. Появился ряд патентов и исследовательских работ, посвященных этой реакции.

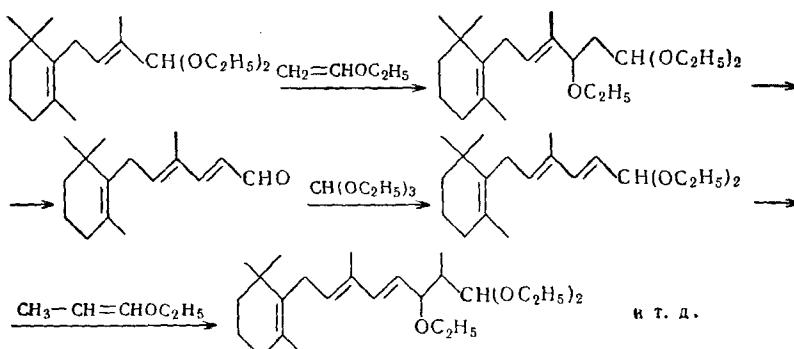
Получение ненасыщенных альдегидов по реакции ацеталей с винилалкиловыми эфирами осуществляли следующим образом:



Этот путь синтеза полиеновых соединений выглядел чрезвычайно перспективным и уже в одном из первых патентов, взятых Копенгейвром⁶, была отражена идея использования его для получения витамина А. Сущность предложенного метода заключалась в последовательной конденсации диметилкетала β -ионона с винилметиловым и изопропенилметиловым эфирами:



Однако в настоящее время ясно, что эта заманчивая по своей простоте схема получения витамина А в таком виде неосуществима и, по-видимому, является чисто умозрительной. Наряду с другими моментами, нереальным в этой схеме оказалось прежде всего получение исходного кетала β -ионона по указанному в патентной работе методу. Лишь недавно в 1963 г. Михайлов и Поваров⁷ получили кеталь β -ионона, описали его свойства и реакцию с винилэтиловым эфиром. Все же в 1956 г. подобная указанной схема была применена Излером⁸ для построения полиеновой цепи β -каротина. При этом исходным веществом служил не кеталь β -ионона, а ацеталь так называемого альдегида C_{14} , полученного из β -ионона,— довольно сложным путем:



Этот же путь использовали Излер с сотрудниками⁹⁻¹³, а также Ихофен и Ердманн¹⁴ для синтеза ликопина, зеаксантина, криптоксантина и ряда других каротиноидов и промежуточных продуктов. Михайлов и Поваров применили реакцию ацеталей с винилалкиловыми эфирами для синтеза трудно доступных арилированных полиеновых углеводородов¹⁵⁻¹⁷.

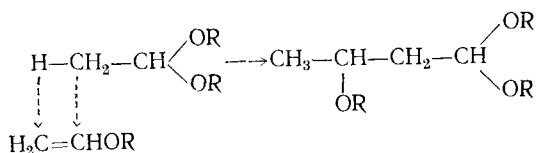
Успехи в синтезе полиеновых соединений способствовали быстрому росту исследований в этом направлении и дальнейшему расширению областей применения новой реакции. Было найдено, что в реакции могут быть использованы самые разнообразные ацетали и ненасыщенные эфиры, а также некоторые другие ненасыщенные соединения с активированной двойной связью. Например, в качестве ацетальной компоненты применялись алифатические и алициклические предельные и ненасыщенные ацетали, ароматические и гетероциклические ацетали, циклические ацетали, кетали, ортоэфиры и т. д. В качестве эфирной компоненты применены винилалкиловые эфиры, незамещенные и с заместителями в α - и β -положениях, α,β -ненасыщенные сульфиды, циклические α,β -ненасыщенные эфиры, алкоксидиены, кетен, этоксиацетилен и т. д. Катализаторами реакции кроме BF_3 оказались также $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ и др.

Все эти данные указывают на то, что реакция ацеталей с ненасыщенным соединениями имеет большие перспективы дальнейшего развития.

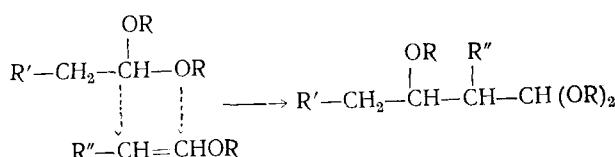
Успехи, достигнутые в исследовании реакции, частично были уже отражены в ряде обзоров¹⁸⁻²⁰. Со времени последнего из них в литературе появилось значительное количество новых работ, некоторые из них представляют большой интерес. Кроме того назрела необходимость более обстоятельно рассмотреть особенности механизма реакции в свете последних данных и обобщить данные о реакционной способности ацеталей и ненасыщенных эфиров в этой реакции. Этим вопросам и посвящена данная статья.

II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Мюллер-Кунради и Пьеро⁴, открывшие реакцию ацеталей с винил-алкиловыми эфирами, считали, что конденсация протекает за счет подвижного водорода ацетала по схеме:

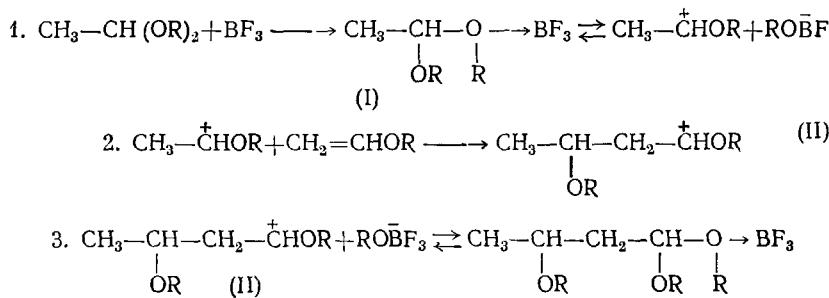


Предположение о такой схеме выглядело естественным ввиду аналогии в какой-то мере с альдольной конденсацией. Однако в последующей работе Хоглин и Хирш⁵ без особого труда установили ошибочность этого взгляда, проведя реакцию с замещенными ацеталиями и замещенными винилалкиловыми эфирами. Как оказалось, при этом образуются продукты, соответствующие иной схеме реакции:

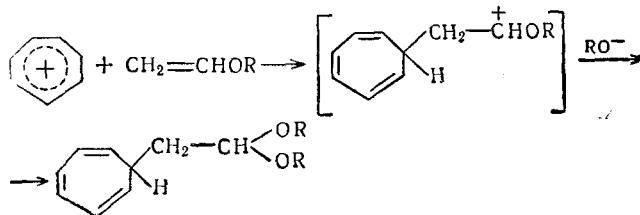


Такая схема была совершенно новой для органической химии и для нее не было известно каких-либо аналогий. Вскоре она нашла подтверждение и в результатах исследования реакции диалкилацеталей бензальдегида с винилалкиловыми эфирами^{21, 22}. В этих реакциях с высокими выходами были получены продукты присоединения, образование которых в данном случае возможно лишь по второй схеме.

Механизм реакции с участием катализатора BF_3 был представлен Хоглиным и Хиршем⁵ следующей схемой, принятой в дальнейшем и другими исследователями:



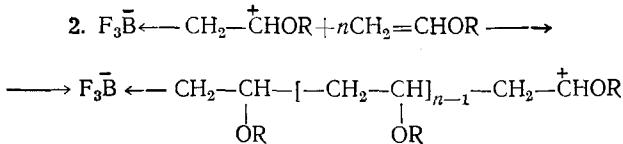
Вольгин, Ахрем и Курсанов²³ специально исследовали вопрос о вероятности возникновения карбониевого иона в подобной реакции. С этой целью ими было изучено взаимодействие стабильного иона тропилия с винилэтиловым эфиром. Оказалось, что соли тропилия легко вступают в реакцию с различными виниловыми эфирами, причем катион тропилия всегда атакует только CH_2 -группу винилового эфира с образованием ацетала циклогептатриенилуксусного альдегида:



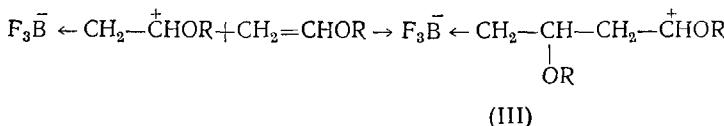
Эти данные подтверждают течение реакции через образование иона карбония.

В простых виниловых эфирах, находящаяся при двойной связи алcoxильная группа, наряду с присущим ей отрицательным индукционным эффектом, проявляет положительный мезомерный эффект за счет сопряжения неподеленной пары электронов атома кислорода с π -электронами двойной связи. Действие указанных эффектов на π -электроны противоположно, однако мезомерный эффект в данном случае является преобладающим. В результате повышается электронная плотность на β -углеродном атоме, который в силу этого приобретает повышенные нуклеофильные свойства. Подобная картина имеет место и в аналогах простых виниловых эфиров, таких как циклические ненасыщенные эфиры типа дигидрофурана и дигидропирана, алкоцидиены, α, β -ненасыщенные сульфиды, кетены. Этим можно объяснить высокую реакционную способность указанных соединений по отношению к электрофильным реагентам, и, в частности, по отношению к карбониевому иону, возникающему при действии BF_3 на ацетали в соответствии с указанной выше схемой, и отсутствие таковой у ненасыщенных соединений с электроноакцепторными заместителями при двойной связи.

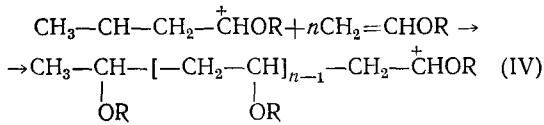
Следует отметить, что указанный Хоглиным и Хиршем⁵ ионный механизм реакции ацеталей с виниловыми эфирами напоминает механизм катионной полимеризации, характерной для простых виниловых эфиров²⁴



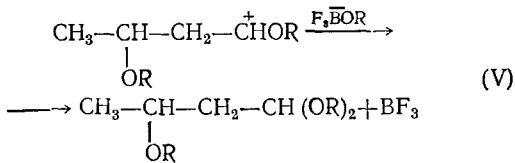
Очевидно, что в процессе полимеризации первоначально возникает аналогичный катиону (II) катион (III)



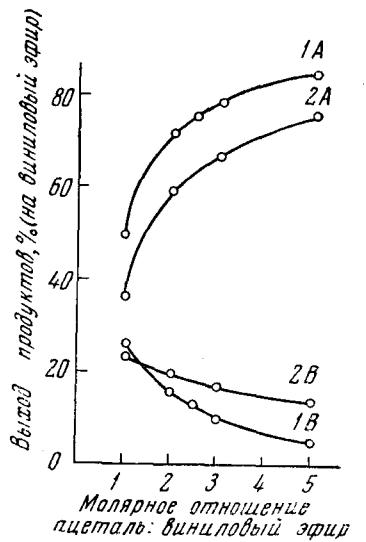
Однако в отличие от катиона (III), к которому при полимеризации идет дальнейшее присоединение винилового эфира, судьба катиона (II) в реакции ацеталей с виниловыми эфирами может быть различной: в присутствии избытка винилового эфира он может служить начальным звеном катионной полимеризации (первый крайний случай):



В присутствии большого избытка ацетала кation (II) стабилизируется, присоединяя аллокси-группу (другой крайний случай):

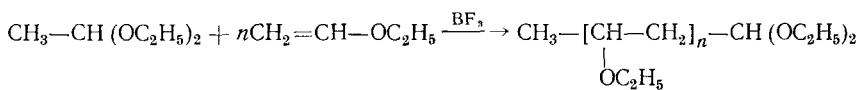


В реальных промежуточных случаях образуется смесь продуктов реакции, содержащая как **V**, так и **IV** с различными значениями *n*. Например, Хоглин и Хирш⁵ приводят следующую кривую зависимости выхода продукта первичной конденсации — 1,1,3-триаллоксибутана от соотношения исходных ацеталей и винилового эфира. (см. рисунок).



Зависимость выходов продуктов конденсации от соотношения ацеталь : виниловый эфир.
 1A — 1,1,3-триаллоксибутан,
 2A — 1,1,3-триэтилоксибутан,
 1B — 1,1,3,5-тетраметоксибутан,
 2B — 1,1,3,5-тетраэтилоксигексан

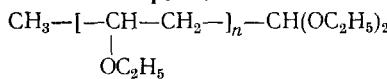
Макин и Судакова²⁵ исследовали распределение продуктов присоединения при различных соотношениях исходных реагентов в реакции:



Результаты приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Распределение продуктов присоединения в зависимости от соотношения реагентов



Молярное соотношение ацеталь : эфир	Выход продуктов присоединения, %					
	<i>n</i> =1	<i>n</i> =2	<i>n</i> =3	<i>n</i> =4	выше	общий выход
2	63	14,9	3,6	1,6	—	83,2
0,75	26,5	38,6	11,3	5,5	4,5	86,0
0,5	16,5	19,0	31,0	12,8	6,5	85,8
0,2	3,9	8	11,1	22,0	17,8	62,7

Имеются аналогичные данные для реакций ненасыщенных ацеталей с алкоксициденами, например для реакции ацетала яблоневого альдегида с 1-этоксипентадиеном-1,3²⁶ (см. табл. 2).

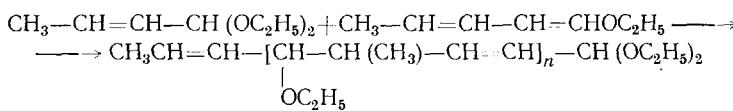
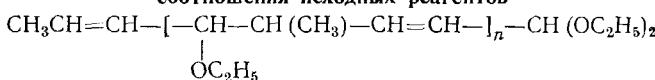


ТАБЛИЦА 2

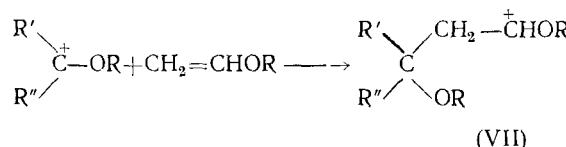
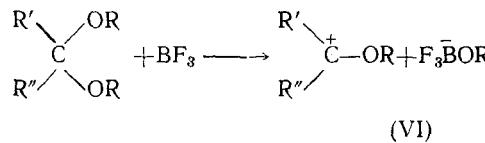
Распределение продуктов присоединения в зависимости от соотношения исходных реагентов



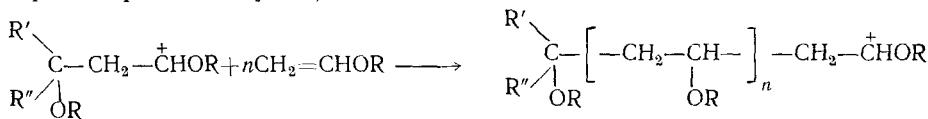
Молярное соотношение этоксициден : ацеталь	Выход продукта присоединения, %				
	<i>n</i> =1	<i>n</i> =2	<i>n</i> =3	<i>n</i> =4	общий выход
1:2	48	30	12	3	93
2:3	28	41	16,5	5	90,5
1:1	27	12	37	8,5	84,5
2:1	9,5	6	26,5	26,5	68

Таким образом, реакция ацеталей с ненасыщенными эфирами представляет собой как бы реакцию регулируемой ионной теломеризации²⁷, в которой распределение продуктов зависит от соотношения исходных реагентов — ацетала (тегогена) и ненасыщенного эфира (таксогена). Однако аналогия с реакцией теломеризации наблюдается не всегда. В рассмотренных выше случаях присоединение молекулы ненасыщенного соединения к катиону типа I приводило к возникновению катиона типа II, мало отличавшегося по реакционной способности от исходного катиона I. Между тем очевидно, что на характер образующихся продуктов будет влиять не только соотношение реагентов, но и соотношение реакционной способности катионов I и II. Если реакционная способность катиона I чрезвычайно мала, по сравнению с катионом II, то

продуктом реакции будет полимер. Это имеет место, например, в случае некоторых кеталей, реакция с которыми идет по схеме:

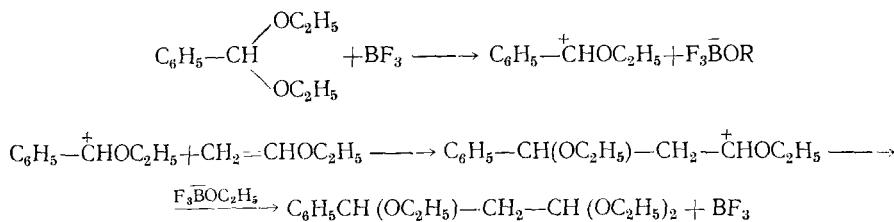


Образовавшийся кation **VII** намного активнее кationа **VI**, ввиду чего дальнейшее присоединение ненасыщенного эфира идет именно к нему (первый крайний случай):

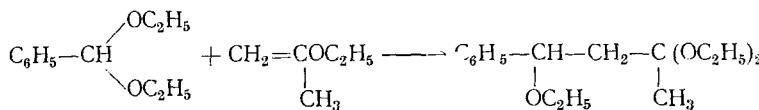


Так, Михайлов и Поваров²⁸ наблюдали, что при реакции кетала 4-этокси-6-метилгептен-5-она-2 с винилэтиловым эфиром даже при большом избытке кетала первичный продукт присоединения — ацеталь 3,5-диэтокси-3,7-диметилоктен-6-аля-7 (ацеталь диэтоксициропеллаля) образовывался лишь в незначительном количестве. Очевидно, по той же причине невысоким был выход продукта конденсации кетала 6-метилгептен-5-она-2 с винилэтиловым эфиром²⁹.

В том случае, когда реакционная способность исходного кationа типа I намного выше реакционной способности вновь возникающего кationа типа II (случай, противоположный по отношению к предыдущему), будет образовываться почти исключительно продукт первичного присоединения типа V. Примером такого случая может служить конденсация диэтилацетала бензальдегида с винилэтиловым эфиром²². Даже при соотношении исходных реагентов 1:1 выход продукта первичной конденсации — 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана составляет более 70%, т. е. реакция протекает в основном по схеме:



Другим примером является конденсация ацетала бензальдегида с изопропенилэтиловым эфиром¹⁷ — здесь выход еще больше (81%), так как образующийся первичный продукт — кеталь 3-этокси-3-фенилбутанона-2 еще менее активен в дальнейшей конденсации:



В качестве реакций этого типа можно также привести реакции ацеталей с β -бромвиниловыми эфирами³⁰ и кетеном³¹, в результате которых образуются продукты, не способные к дальнейшей конденсации. Подробнее эти реакции будут рассмотрены ниже.

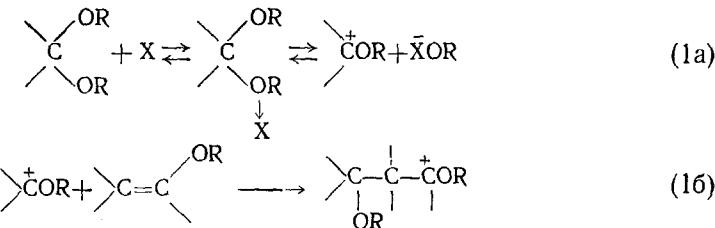
Таким образом, в этих случаях отсутствует аналогия с реакцией теломеризаций.

Наряду с указанными выше факторами на ход реакции большое влияние оказывает характер применяемого катализатора.

III. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

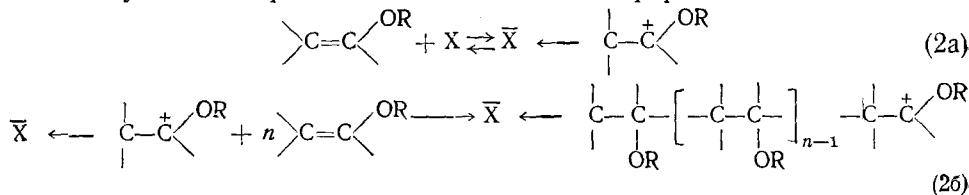
В качестве катализаторов реакции используются кислоты Льюиса и хлориды металлов такие как BF_3 ⁵, ZnCl_2 ⁸, FeCl_3 ³²⁻³⁴, а также AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_2 ³⁵ и др. Чаще всего применяют эфират BF_3 и ZnCl_2 , последний в виде растворов в эфире, этилацетате или уксусной кислоте. Из указанных катализаторов наиболее энергичным является BF_3 , однако его применение ограничивается агрессивным действием на исходные ацетали. Например, ацетали α, β -ненасыщенных альдегидов, в частности, терпенового ряда, в присутствии BF_3 подвергаются осмолению. Более мягким катализатором в этом смысле служит ZnCl_2 , в особенности его растворы в эфире и этилацетате. Но дело не только в агрессивности катализатора по отношению к ацеталиям.

Как уже указывалось, протекание реакции ацеталей с ненасыщенными эфирами связано с диссоциацией ацеталей:



где X — катализатор.

С другой стороны, катализатор может непосредственно вызывать катионную полимеризацию ненасыщенного эфира по схеме:



Как правило, обе реакции идут одновременно, однако, очевидно, что для преимущественного протекания конденсации по уравнению (1б) необходимо, чтобы диссоциация по схеме (1а) происходила быстрее, чем образование катиона по схеме (2а), приводящее к полимеризации по уравнению (2б). Очевидно также, что соотношение скоростей реакций (1а) и (2а) будет зависеть от катализатора Х. Этим можно объяснить тот факт, что при реакции изопропенилэтилового эфира с ацеталем бензальдегида в присутствии BF_3 происходит полимеризация эфира по (2б), а в присутствии ZnCl_2 образуется аддукт по (1б) с высоким выходом¹⁷. Следовательно, в случае BF_3 происходит преимущественная ионизация по схеме (2а), а с ZnCl_2 — диссоциация по схеме (1а).

Можно привести и другие примеры, когда правильный подбор катализатора был решающим фактором для успешного осуществления

конденсации. Например, 1-алкоксидаены конденсируют с ацеталами почти исключительно в присутствии $ZnCl_2$ ^{28, 36, 37}. Однако некоторые ацетали не удается конденсировать с ненасыщенными эфирами несмотря на применение разнообразных катализаторов. Здесь сказывается малая реакционная способность ацеталей, которая определяется их строением.

IV. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЦЕТАЛЯ

Прямого определения реакционной способности ацеталей не существует, но о ней можно судить по результатам участия их в реакциях с различного типа ненасыщенными эфирами. Известно, что в реакции полимеризации по схеме (2б) α -замещенные винилалкиловые эфиры являются более реакционноспособными, чем незамещенные^{38, 39}. Еще более реакционноспособны 1-алкоксидаены⁴⁰. Таким образом, ненасыщенные эфиры по склонности к полимеризации можно расположить в ряд: незамещенные в α -положении виниловые эфиры < α -замещенные виниловые эфиры < 1-алкоксидаены. В этом же ряду будет возрастать склонность к ионизации по схеме (2а). Предельные ацетали легко вступают в реакцию с незамещенными в α -положении винилалкиловыми эфирами по схеме (1), но при реакции их с изопропенилэтиловым эфиром (α -метилвинилэтиловым эфиром) и 1-алкоксидаенами, преобладающей реакцией является полимеризация ненасыщенных эфиров по схеме (2). Ароматические ацетали реагируют по схеме (1) как с незамещенными в α -положении, так и с α -замещенными винилалкиловыми эфирами, но с 1-алкоксидаенами аддуктов не дают. Наконец, α, β -ненасыщенные ацетали легко дают аддукты со всеми тремя типами ненасыщенных эфиров. Следовательно, в этом случае диссоциация по схеме (1а) протекает наиболее легко и преобладает над ионизацией по схеме (2а) у любых из указанных ненасыщенных эфиров. На этом основании указанные типы ацеталей по их реакционной способности можно расположить в ряд: предельные ацетали < ароматические ацетали < α, β -ненасыщенные ацетали. Следует отметить, что этот ряд согласуется со склонностью этих ацеталей к гидролизу. В табл. 3 приведены

ТАБЛИЦА 3

Константы равновесия для реакции:
 $RCO + 2 ROH \rightleftharpoons RCH(OR')_2 + H_2O$

R	K	-RT ln K	R	K	-RT ln K
$HClH_2N-CH_2-$	0,1340	119 ± 200	$i-C_3H_7-$	0,0355	1980 ± 30
$BrCH_2-$	0,1121	1130 ± 200	$ClCH_2-CH_2-$	0,0294	2090 ± 200
$N \equiv C-CH_2-$	0,1070	1320 ± 200	$HOCH_2-$	0,0202	2300 ± 200
$C_6H_{13}-$	0,0970	1380 ± 30	$CH_3=CH-$	0,00455	3270 ± 30
C_2H_5-	0,0782	1510 ± 30	C_6H_5-	0,00163	3810 ± 30
$HCINH=CH-$	0,0770	1520 ± 200	$C_6H_5-CH=CH-$	0,00089	4160 ± 30
$CH_3-\ddot{O}-$	0,0744	1540 ± 30	$CH_3-CH=CH-$	0,00063	4360 ± 30
C_3H_7-	0,0691	1580 ± 30			

определенные Хартунгом и Адкинсон⁴¹ константы равновесия для реакций образования ацеталей (обратных реакциям гидролиза). Уменьшение величины константы равновесия K соответствует увеличению склонности к гидролизу. Для таких ацеталей как ацеталь β -бромуксусного альдегида, значение величины K высоко, и это соответствует полной неспособности такого ацетала вступать в реакцию даже с винилэтиловым эфиром по схеме (1). В результате реакции образуется лишь полимер

по схеме (2). Из α, β -ненасыщенных ацеталей лишь ацеталь акролеина имеет константу равновесия более высокую, чем ароматический ацеталь бензальдегида. На основании этого можно ожидать, что ацеталь акролеина будет менее реакционноспособен в конденсации с ненасыщенными эфирами, однако экспериментальных данных по этому вопросу пока нет.

ТАБЛИЦА 4

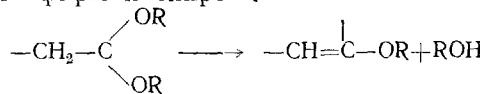
Скорость гидролиза ацеталей $R_1R_2C(OC_2H_5)_2$
в 49,6% диоксана + 50,4% воды при 25°

R_1	R_2	k_2	R_1	R_2	k_2
CH_3	H	0,248	$ClCH_2$	CH_3	$8,60 \times 10^{-2}$
$HOCH_2$	H	$8,47 \times 10^{-4}$	$C_2H_5OCH_2$	H	$8,62 \times 10^{-4}$
C_2H_5	H	0,267	$C_6H_5CH_2$	CH_3	$8,45 \times 10^{-1}$
$C_6H_5CH_2$	H	$8,70 \times 10^{-3}$	$C_6H_5OCH_2$	CH_3	0,350
$ClCH_2$	H	$1,03 \times 10^{-5}$	$HOCH_2$	CH_3	$1,16 \times 10^{-1}$
H	H	$4,43 \times 10^{-5}$	CH_3COOCH_2	CH_3	0,228
CH_3	CH_3	$7,52 \times 10^2$	$BrCH_2$	CH_3	0,138
нео- C_5H_{11}	CH_3	$9,20 \times 10^3$	C_6H_5	H	7,07
C_2H_5	CH_3	$7,20 \times 10^2$	$CH_3CH=CH$	H	$2,98 \times 10^2$
$C_6H_5CH=CH$	H	$1,52 \times 10^2$			

Данные по константам скорости гидролиза ряда ацеталей⁴² также подтверждают наличие корелляции между склонностью ацеталей к гидролизу и реакционной способностью по отношению к ненасыщенным эфирам (см. табл. 4).

VI. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Возможность влиять на ход реакции ацеталей с ненасыщенными эфирами путем изменения температуры очень ограничена. В большинстве случаев реакции проводят в пределах 5—50°. При повышении температуры возрастает скорость реакции, но при этом снижается стабильность чувствительных к кислотам ацеталей как исходных, так и образующихся в результате реакции. При нагревании, даже в присутствии незначительных количеств кислых агентов, ацетали легко распадаются на ненасыщенные эфиры и спирт²⁸:



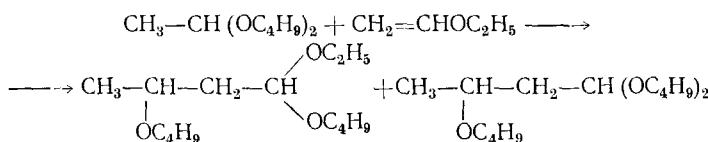
Этим обстоятельством ограничивается верхний температурный предел реакции.

Во многих случаях реакция протекает с выделением тепла и для предотвращения перегрева реакционной смеси применяют охлаждение. В редких случаях, когда ацетали устойчивы, применяют нагрев реагирующих компонентов, вплоть до 130—140°⁴³. С высокоактивными и чувствительными к кислотам ненасыщенными соединениями, как 1-алкоксиенами и кетен, реакцию ведут при пониженных температурах, в последнем случае вплоть до —80°³¹.

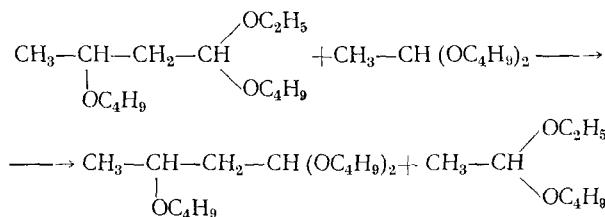
VI. МИГРАЦИЯ АЛКОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Алкоксильные радикалы в ацеталах обладают большой подвижностью и в присутствии кислых катализаторов способны к миграции^{44, 45}. Это явление происходит и при реакции ацеталей с ненасыщенными эфирами, протекающей под воздействием кислот Льюиса.

Хоглин и Хирш⁵ показали, что в том случае, если ацеталь и виниловый эфир имеют различные алcoxильные группы, то в результате реакции образуется смесь, содержащая продукты обмена алcoxильных групп. Например, из продуктов реакции дибутилацетала уксусного альдегида с винилэтиловым эфиром были выделены 1-этокси-1,3-дибутиоксибутан и 1,1,3-трибутиоксибутан:

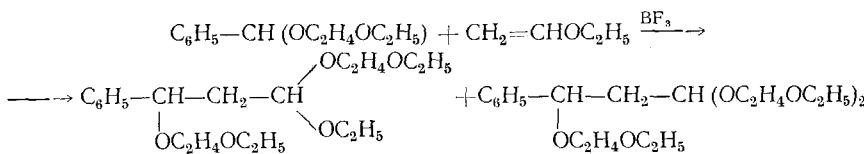


Образование последнего соединения объясняется реакцией:

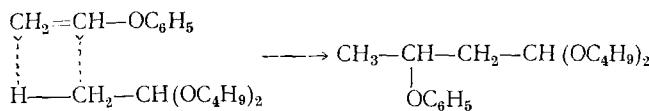


Разделение такой смеси представляет большую трудность, поэтому для получения аддукта определенного строения необходимо брать ацеталь и ненасыщенный эфир с одинаковыми алcoxильными группами.

Миграцию алcoxильных групп наблюдали Поваров и Михайлов⁴⁶ при изучении реакции ди(этоксиэтил)ацетала бензальдегида с винилэтиловым эфиром. Ими также была получена смесь продуктов:

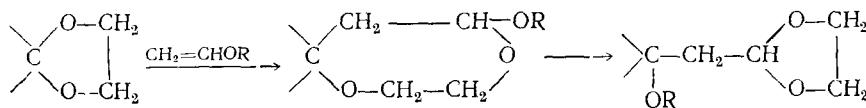


По-видимому миграцией феноксигрупп было вызвано образование 1,1-дибутиокси-3-феноксибутана при реакции дибутилацетала с винилфениловым эфиром, изучавшейся Шестаковским и Богдановой⁴³. Наличие этого продукта в реакционной смеси привело авторов к выводу об ином механизме реакции ацеталей с винилфениловым эфиром:

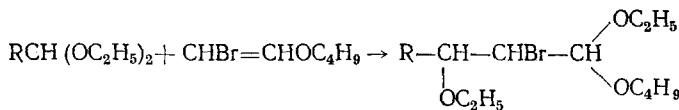


Однако образование этого продукта несомненно вызвано перераспределением бутиокси- и феноксигрупп, тем более, что реакцию проводили при 120°.

Михайлов и Поваров⁴⁷ показали, что при реакции циклических ацеталей с винилалкиловыми эфирами происходит перегруппировка первичного продукта конденсации, объясняемая внутримолекулярной миграцией алcoxильных групп:



Иначе обстоит дело при реакции ацеталей с β -бромвинилалкиловыми эфирами³⁰. Эта реакция протекает по совершенно аналогичной схеме, что и с винилалкиловыми эфирами, но имеет ряд особенностей. Продуктами конденсации в этом случае оказываются β -бромацетали, в которых алcoxильные группы мало подвижны. Результатом этого является отсутствие миграции алcoxильных групп, что было установлено на примере конденсации диэтилацеталей бензальдегида и уксусного альдегида с β -бромвинилбутиловым эфиром. При этом были выделены лишь нормальные аддукты, продуктов миграции алcoxигрупп обнаружено не было:

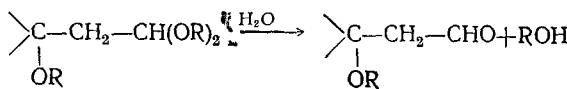


где $\text{R}=\text{CH}_3$; C_6H_5 .

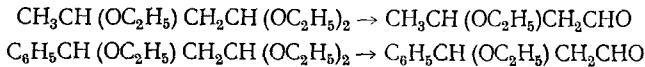
Другой особенностью реакции было отсутствие продуктов вторичной конденсации с ненасыщенным эфиром, также как следствие пассивирующего влияния брома в β -положении на подвижность алcoxигрупп.

VII. ГИДРОЛИЗ И ОТЩЕПЛЕНИЕ СПИРТА ОТ АЛКОКСИАЦЕТАЛЕЙ

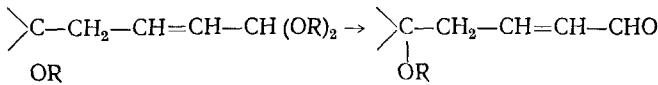
В большинстве случаев продукты конденсации ацеталей с ненасыщенными эфирами — алcoxисацетали — не используются непосредственно, а подвергаются гидролизу с целью выделения альдегидов или кетонов:



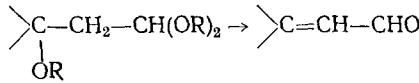
γ -Алcoxисацетали по склонности к гидролизу сходны с предельными ацеталями. Гидролиз таких ацеталей осуществляется нагреванием с водной кислотой. Таким путем, например, были получены 3-этоксибутаналь⁵ и 3-этокси-3-фенилпропаналь²²:



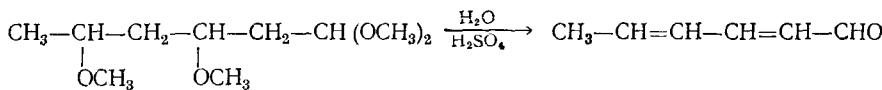
При конденсации ацеталей с 1-алcoxидиенами образуются α , β -ненасыщенные ацетали, которые легко омыляются в присутствии минеральных кислот на холода³⁷:



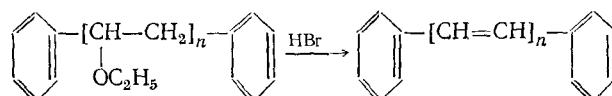
Во многих случаях омыление ацеталей совмещают с отщеплением спирта с целью получения ненасыщенных карбонильных соединений:



Это достигается различными путями. Например, 2,4-гексадиеналь был получен из 1,1,3,5-тетраметоксигексана кипячением с 5%-ной серной кислотой⁵:

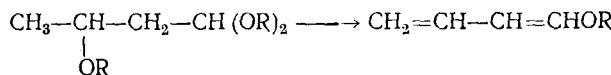


В большинстве случаев в таких условиях реакция сопровождается сильным осмолнением, в связи с чем используют более мягкие реагенты и условия, например, нагревание с уксусной кислотой в присутствии ацетата натрия⁸, нагревание с фосфорной кислотой в разбавленном растворе диксана⁸, нагревание с *n*-толуолсульфокислотой в разбавленном растворе толуола³⁷. Как нашли Михайлов и Поваров¹⁵⁻¹⁷, наилучший способ отщепления спирта от дифенилполиалкоксиалканов, полученных на основе продуктов конденсации ацетала бензальдегида с виниловыми эфирами, состоит в кипячении со спиртовой бромистоводородной кислотой:



где $n=2,3,4,5$.

Иногда отщепление спирта от алкоксиацеталей производят в безводной среде без гидролиза. Например, из 1,1,3-триалкоксиалканов этим путем получают 1-алкоксицидены:



Михайлов и Поваров²⁸ разработали жидкофазный метод проведения этой реакции под действием *p*-толуолсульфокислоты в хинолине. Этот метод использовали и другие авторы⁴⁸.

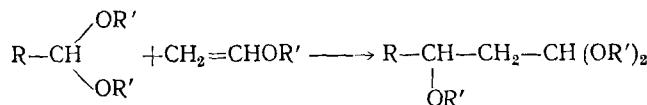
Известный ранее способ парофазного расщепления 1,1,3-алкоксибутанов^{40, 49, 50} усовершенствовали Назаров с сотрудниками⁵¹ и применили для синтеза ряда 1-алкоксицидено. Макин и Судаков⁵² этим методом получили 1-этоксигексатриен и 1-этоксиоктатетраен. Указывается также на возможность отщепления спирта от алкоксиальдегидов на окиси алюминия⁵³.

Рассмотренные выше общие закономерности реакции ацеталей с ненасыщенными эфирами не исчерпывают особенностей, присущих реакциям ацеталей различных классов, рассмотрению которых и посвящен следующий раздел.

VIII. РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

1. Реакция алифатических предельных ацеталей

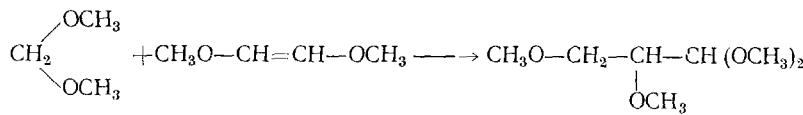
Алифатические предельные ацетали, реагируя с ненасыщенными эфирами, образуют первичные продукты присоединения с достаточно высокими выходами (60—70%) при проведении реакции с большим (3—5 кратным) избытком ацетала⁵:



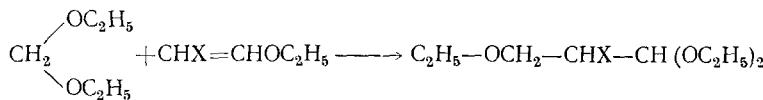
Возникающие γ -этоксиацетали также обладают достаточно высокой реакционной способностью по сравнению с исходными ацеталями, и по мере накопления конкурируют с ними за молекулу винилового эфира,

давая продукты вторичного присоединения. В условиях избытка винилового эфира наблюдалось образование высокомолекулярных теломеров³³.

Простейший ацеталь — диметилацеталь формальдегида (метилаль), как было показано Шостаковским с сотрудниками⁵⁴, реагирует с 1,2-диметоксиэтиленом, давая 1,1,2,3-тетраметоксипропан с 50%-ным выходом:

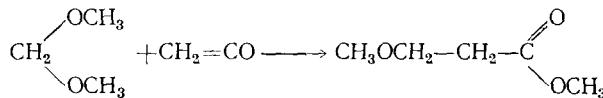


Диэтилацеталь формальдегида конденсировали с β -хлор- и β -бромвинилэтиловыми эфирами⁵⁵. В обоих случаях с высокими выходами получены аддукты:



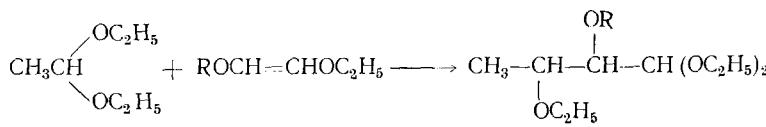
где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$.

С высоким выходом (80%) диметилацеталь формальдегида дает аддукт с кетеном⁵⁶:



Реакция проводится в присутствии BF_3 при температурах от -60 до -80° .

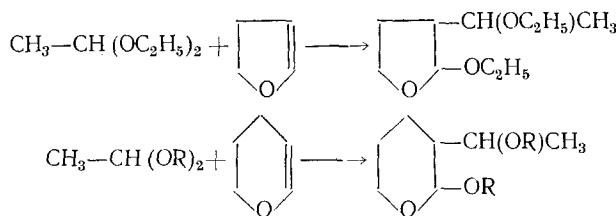
Наиболее широко исследованы реакции диалкилацеталей уксусного альдегида. Диметилацеталь^{5, 57}, диэтилацеталь^{5, 58}, дибутилацеталь³²⁻³⁴ уксусного альдегида гладко реагируют с винилалкиловыми эфирами. β -Алкилзамещенные виниловые эфиры реагируют с ацеталем уксусного альдегида аналогично незамещенным виниловым эфирам — заместитель в β -положении не влияет существенно на конденсацию^{5, 58}. В то же время аддукты с α -метилвинилалкиловым эфиром не получены; в этом случае даже в присутствии ZnCl_2 идет полимеризация эфира. Ацеталь уксусного альдегида конденсируется с 1,2-диметоксиэтиленом и 1-фенокси-2-этоксиэтиленом при соотношении исходных компонентов 1:1, давая с высоким выходом аддукты по схеме⁵⁹:



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

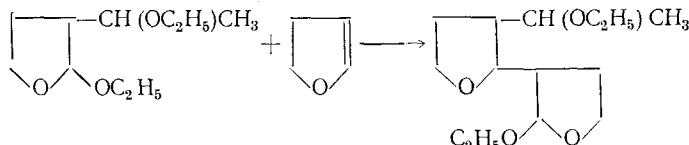
По-видимому, этокси(фенокси)-группы в β -положении к ацетальной группе оказывают на последнюю пассивирующее действие, предотвращая образование теломеров.

Циклические α, β -ненасыщенные эфиры, такие как дигидрофуран и дигидропиран, реагируют с диалкилацеталами уксусного альдегида с образованием производных тетрагидрофурана и тетрагидропирана, соответственно⁶⁰.



где $R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; i\text{-C}_4\text{H}_9$.

Наблюдается образование и продуктов вторичной конденсации:



Однако реакционная способность первичных продуктов конденсации ниже, чем у исходного ацеталия уксусного альдегида, ввиду чего при соотношении реагентов 1:1 выходы первичных продуктов высоки (60—80%).

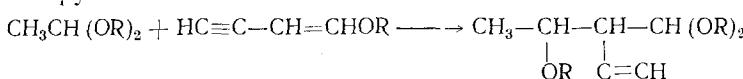
Аналогично винилалкиловым эфирам реагируют с диэтилацеталем уксусного альдегида β -хлорвинилэтиловый эфир^{55, 61}, β -бромвинилэтиловый эфир^{30, 55, 61}, β -бромвинилбутиловый эфир³⁰.



где $X = Cl, Br$ $R = C_2H_5, C_4H_9$.

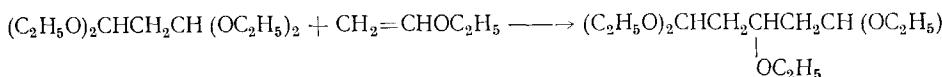
Данная реакция интересна в том отношении, что наличие галоида в виниловом эфире не вызывает ни обращения порядка присоединения ацетиля, ни пассивирования реакции, хотя наличие атомов галоида, казалось бы, должно в значительной степени изменить характер поляризации двойной связи.

Аддукты ацетала уксусного альдегида с 1-алкоксициенами не получено. β -Этинилвинилалкиловые эфиры в жестких условиях (125—140°) реагируют по схеме⁶²:



При реакции диметилацетала уксусного альдегида с кетеном получен в качестве аддукта метиловый эфир 3-метоксимасляной кислоты⁶³. С дикетеном реакция протекает сложно с образованием смеси трех продуктов⁶⁴.

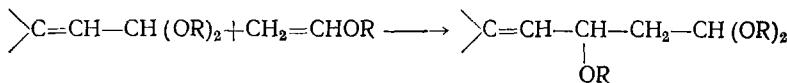
Аналогично ацеталим уксусного альдегида реагируют с винилалкиловыми эфирами ацетали пропионового^{58, 56} и масляного⁵⁸ альдегидов. Способны конденсироваться с виниловыми эфирами и насыщенные ацетали диальдегидов^{66, 67}, например, *бис*-ацеталь малонового диальдегида. Для получения ощутимого выхода продукта первичной конденсации при этом требуется большой избыток исходного *бис*-ацетала:



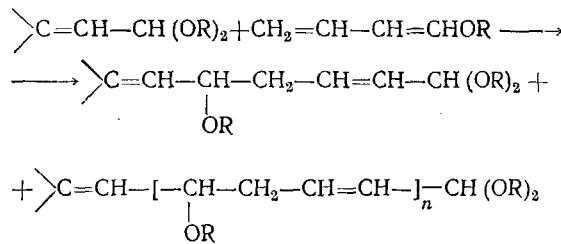
Бис-ацеталь глиоксалия в этих условиях с виниловыми эфирами не реагирует.

2. Реакции ненасыщенных алифатических и циклоалифатических ацеталей

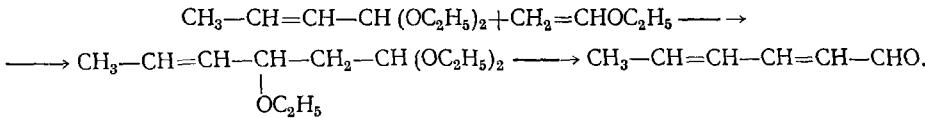
α,β -Ненасыщенные ацетали легко присоединяются к винилалкиловым эфирам⁸⁻¹², в том числе и к α -замещенным^{28, 68}, давая аддукты с высокими выходами (иногда свыше 90%). Продуктами реакции в этом случае оказываются γ -алкоксиацетали, реакционная способность которых намного ниже исходных, что способствует снижению вторичных реакций:



Кроме того α,β -ненасыщенные ацетали способны присоединяться к 1-алкоксиенам^{28, 37, 69-72}. Присоединение происходит в положение 1,4 и в результате реакции образуются также α,β -ненасыщенные ацетали, реакционная способность которых мало отличается от исходных. В результате этого наряду с первичными аддуктами образуются теломеры.

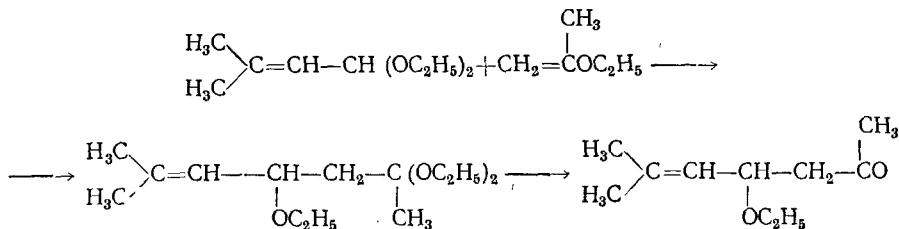


Реакции α,β -ненасыщенных альдегидов особенно широко использовались для получения полиеновых соединений. Ацеталь кротонового альдегида в присутствии ZnCl_2 реагирует с винилэтиловым эфиром, образуя ацеталь 3-этоксигексен-4-ала, который при гидролизе и отщеплении спирта дает сорбиноный альдегид⁶⁸:

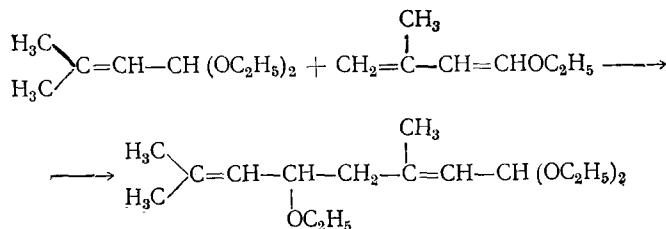


Легко протекает реакция и с изопропенилэтиловым эфиром. Изучены реакции ацетала кротонового альдегида с различными 1-алкоксиенами, такими как 1-этоксибутадиен⁷⁰, 1-этокси-2-метил- и 1-этокси-3-метилбутадиен⁷³, 1-этоксипентадиен-1,3²⁶.

Ацеталь метилкротонового альдегида с изопропенилэтиловым эфиром с выходом 60% образует кеталь 6-этокси-6-метилгептен-6-она-2, который при гидролизе дает 4-этокси-6-метилгептен-5-он-2²⁸:

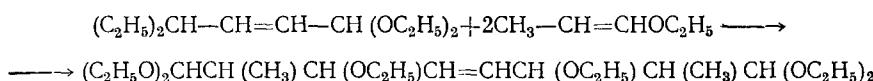


Последний был использован в синтезе моноарилированных полиеновых углеводородов⁷⁴. Гладко протекает реакция ацеталая метилкрутонаового альдегида с 1-этоксибутадиеном и 1-этоксизопреном. В последнем случае был получен ацеталь этоксицитраля^{28, 37}:

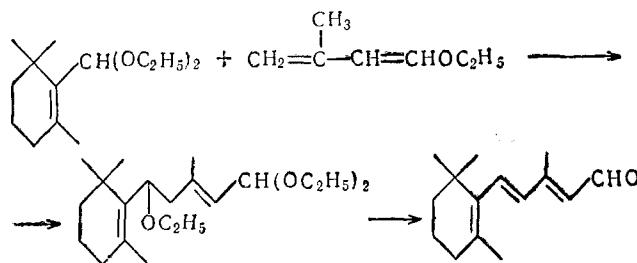


Ацеталь сорбинового альдегида с высокими выходами дает аддукты с винилэтиловым и изопропенилэтиловым эфирами⁶⁸. Получены продукты конденсации ацетала цитрала с одной и двумя молекулами 1-этоксизопрена²⁸.

Ацетали ненасыщенных диальдегидов при реакции с ненасыщенными эфирами образуют продукты присоединения по обеим ацетальным группам⁷⁵⁻⁷⁸, например:

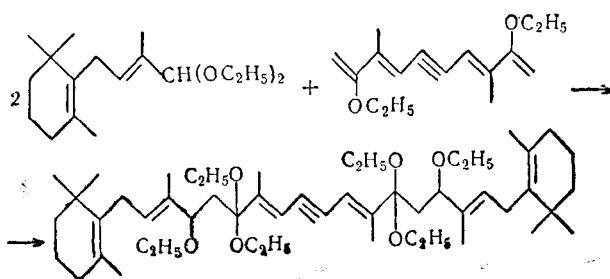


Совершенно аналогично реагируют с ненасыщенными эфирами α,β -ненасыщенные ацетали циклоалифатического ряда. Так, например, были получены продукты конденсации ацетала циклоцитрала с 1-этоксибутадиеном и 1-этоксизопреном³⁷. В последнем случае после гидролиза и отщепления спирта был выделен β -ионилиденуксусный альдегид, служащий промежуточным продуктом для получения витамина А:



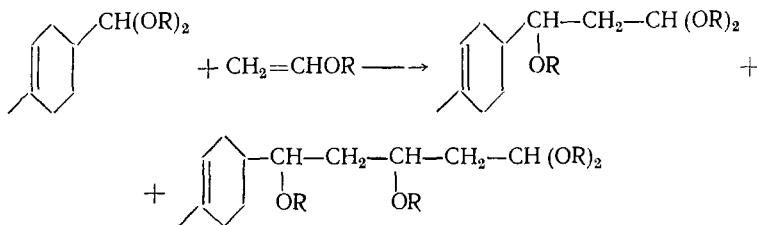
Этот путь синтеза β -ионилиденуксусного альдегида выглядит довольно простым, но сам ацеталь циклоцитраля труднодоступен. Кроме того реакция осложняется образованием теломеров.

В ряде синтезов каротиноидов используются реакции α,β -ненасыщенных эфиров с ацеталем 2-метил-4-(2,6,6- trimетилциклогексен-1-ил)-бутен-2-аля — так называемого альдегида C_{14} . С винилэтиловым эфиром продукт конденсации образуется с выходом до 92% ⁸. Был получен бис-аддукт ацеталя альдегида C_{14} с таким ненасыщенным эфиром сложного строения, как 2,9-диэтокси-3,8-диметилдекатетраен-1,3,7,9-ин-5 ⁷⁹.



Полученный *бис*-аддукт был использован для синтеза β -каротина. Кроме ацетала альдегида C_{14} для синтеза каротиноидов использовались и другие аналогичные α, β -ненасыщенные циклоалифатические ацетали^{80, 81}. Описана реакция ацетала β -ионилиденуксусного альдегида с 1-этоксизопреном⁵³.

Ненасыщенные циклоалифатические ацетали, двойная связь которых удалена от ацетальной группы, реагируют подобно предельным ацеталям. Так, при реакции 4-метилциклогексен-3-ала с винилалкиловыми эфирами была получена смесь продуктов первичной и вторичной конденсации⁸²:



где $R = C_2H_5, C_4H_9$.

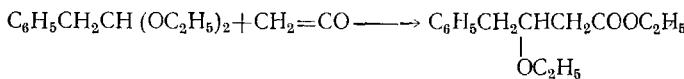
Выход продукта первичной конденсации невысок, порядка 12%. Таким образом, двойная связь в β, γ -положении не оказывает активирующего влияния на ацетальную группу.

Ацетали, содержащие тройную связь в α, β -положении, такие как ацеталь пропаргилового альдегида, в реакцию с ненасыщенными эфирами не вступают.

3. Реакции жирноароматических и ароматических ацеталей

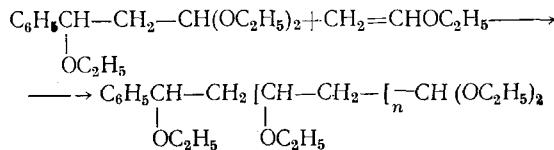
Ацетали жирноароматического ряда в реакциях с α, β -ненасыщенными эфирами мало изучены. Однако, на основании имеющихся данных, можно сказать, что фенильное кольцо в γ -положении в ацетальной группе уже не оказывает заметного влияния на реакционную способность ацетала, и реакция протекает так же как и в случае ненасыщенных ацеталей алифатического ряда.

Для ацетала фенилуксусного альдегида описана конденсация лишь с кетеном⁶⁸. В результате этой реакции получен эфир 3-этокси-4-фенилбутановой кислоты:



Михайловым и Поваровым²² изучена реакция с винилэтиловым эфиром ацетала 3-этокси-3-фенилпропанала, получающегося при кон-

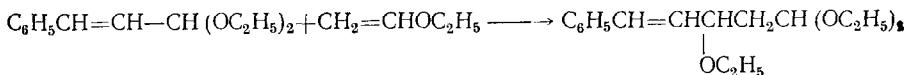
денсации ацетала бензальдегида с винилэтиловым эфиром. В результате реакции был получен первичный аддукт — 1,1,3,5-тетраэтокси-5-фенилпентан с выходом лишь 10% при соотношении исходных реагентов 1:1 и с выходом 50% в условиях трехкратного избытка ацетала. Наряду с этим были получены продукты теломеризации:



где $n=1,2,3$.

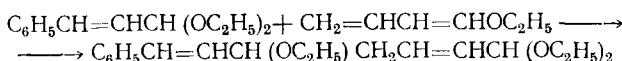
Аналогично, при конденсации ацетала 3-этокси-3-фенилпропаналя с пропенилэтиловым эфиром с выходом 50% получен 1,1,3,5-тетраэтокси-2-метил-3-фенилпентан¹⁷. Изучена также реакция ацетала 3-этокси-3-фенилбутаналя с винилэтиловым эфиром⁷².

Жирноароматические ацетали, содержащие двойную связь в α,β -положении к ацетальной группе, в реакциях с ненасыщенными эфирами ведут себя аналогично α,β -ненасыщенным алифатическим ацеталям. Примером служат реакции ацетала коричного альдегида, который с винилэтиловым эфиром как в присутствии BF_3 ⁴⁷, так и с ZnCl_2 ⁶⁹ легко образует 1,1,3-триэтокси-5-фенилпентен-4:



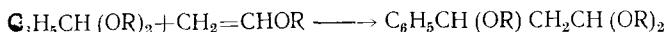
Также гладко реагирует с винилэтиловым эфиром ацеталь метилкоричного альдегида⁷².

Как и алифатические α,β -ненасыщенные ацетали, ацеталь коричного альдегида реагирует с 1-этоксибутадиеном, образуя с хорошим выходом 1,1,5-триэтокси-7-фенилгептадиен-2,6⁶⁹:



При этом образуются и высшие продукты конденсации.

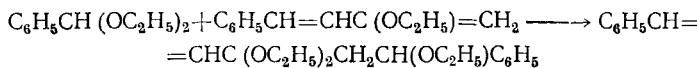
Из ароматических ацеталей наиболее хорошо изучены в реакциях с ненасыщенными эфирами диалкилацетали бензальдегида. Диметил-ацеталь²¹ и диэтилацеталь²² в присутствии BF_3 образуют с винилалкиловыми эфирами ацетали 3-алкокси-3-фенилпропаналя, причем даже при молярном соотношении реагентов 1:1 выход первичного аддукта достигает 70%:



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

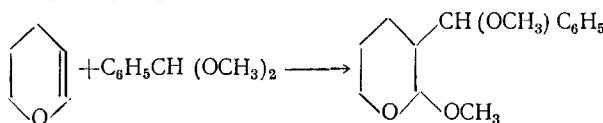
В небольшом количестве образуются и продукты более глубокой конденсации, однако выход их незначительный, поскольку реакционная способность ацеталей 3-алкокси-3-фенилпропаналя гораздо ниже, чем у исходного ацетала бензальдегида. Еще лучше, но в присутствии ZnCl_2 , проходит конденсация с изопропенилэтиловым эфиром¹⁷, в результате которой с выходом 81% образуется кеталь 4-этокси-4-фенилбутанона-2. В то же время с 1-алкоксицианами ацетали бензальдегида в этих условиях не дают аддуктов. Это свидетельствует о том, что хотя ароматические ацетали превосходят по реакционной способности предельные ацетали, по сравнению с α,β -ненасыщенными ацеталями они менее реакционноспособны. Однако с таким алкоксицианом, как 3-этокси-1-фенилбутадиен-1,3 ацеталь бензальдегида, по-видимому, реагирует.

Этим было объяснено образование 3,3,5-триэтиокси-1,5-дифенилпентена-1 в работе⁸³:



Как видно из приведенной схемы, в данном случае присоединение к алcoxидиену идет в положение 1,2 сопряженной диеновой системы. С винилэтиловым эфиром дает аддукт ди(этиоксиэтил)ацеталь бензальдегида, легко получаемый из бензальдегида и этилцеллозольва⁴⁶.

Реакция диметилацетала бензальдегида с циклическим ненасыщенным эфиром — дигидропираном приводит к 2-метокси-3-(метоксифенилметил)-тетрагидропирану⁶⁰:



Ацеталь бензальдегида в присутствии BF_3 реагирует с β -галоидванилалкиловыми эфирами с образованием ацеталей 2-галоид-3-алcoxис-3-фенилпропаналя с высокими выходами. Реакцию проводили как при температуре 50° ³⁰, так и при более высокой (100 — 200°)⁸⁴. Атом галоида, по-видимому, делает ацетали 2-галоид-3-алcoxис-3-фенилпропаналя устойчивыми не только по отношению к дальнейшей конденсации, но и к разложению в условиях высокой температуры.

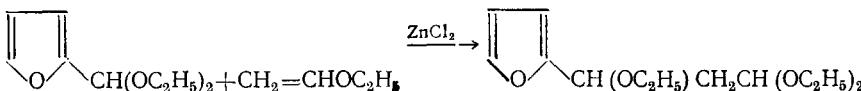
При взаимодействии с кетеном из ацетала бензальдегида получен эфир 3-этокси-3-фенилпропионовой кислоты⁶³.

С кетеном реагирует и смешанный ацетальциалль бензальдегида, причем в результате реакции образуется также эфир 3-этокси-3-фенилпропионовой кислоты⁸⁵.

Описана реакция бис-ацетала терефталевого альдегида с винилэтиловым эфиром⁸⁶ одновременно по обеим ацетальным группам.

4. Реакции гетероциклических ацеталей

Из гетероциклических альдегидов в реакциях с ненасыщенными эфирами изучены лишь немногие представители. Михайлов и Тер-Саркисян⁶⁹ показали, что ацеталь фурфурола реагирует с винилэтиловым эфиром, давая, подобно ацеталю бензальдегида, с высоким выходом ацеталь 3-этокси-3-фурилпропаналя уже при соотношении исходных реагентов 1:1



Аналогично реагирует и ацеталь 5-нитрофурфурола⁸⁷.

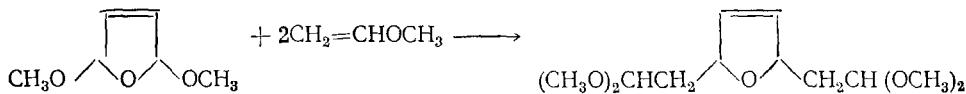
В отличие от ацетала бензальдегида ацеталь фурфурола дает аддукт с 1-этоксибутадиеном, хотя выход первичного продукта присоединения очень невелик (23,7% на превращенный ацеталь и ~5% на взятый)⁶⁹. Наряду с ним образуются продукты вторичной конденсации. Это может свидетельствовать о несколько более высокой реакционной способности ацетала фурфурола.

Ацеталь 3-(фурил-2)-акролеина подобно α,β -ненасыщенным ацеталям гладко реагирует как с винилэтиловым эфиром, так и с 1-этоксибутадиеном, образуя в первом случае с выходом 74,6% 1,1,3-триэти-

си-5-(фурил-2)-пентен и во втором — с выходом 40,4% 7-(фурил-2)-1,1,5-триэтоксигептадиен-2,6⁶⁹.

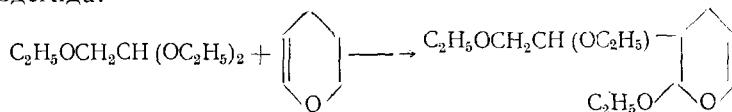
Можно упомянуть также о реакции диэтилкеталя 2,2-диметил-4-кетотетрагидропирана с винилэтиловым эфиром, приводящей к 4-этокси-4-(2,2-диэтоксииэтил)-2,2-диметилтетрагидропирану⁸⁸.

Своеобразный гетероциклический *бис*-ацеталь — 2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран, как оказалось, реагирует с винилметиловым эфиром, образуя продукты присоединения по обеим ацетальным группам⁸⁹:



5. Реакции замещенных ацеталей

Влияние функциональных заместителей в большой мере сказывается лишь когда они находятся при β -углеродном атоме по отношению к ацетальной группе. Более удаленные заместители заметным образом на реакционную способность не влияют. Так, например, ацеталь β -этоксикуссусного альдегида в обычных условиях в конденсацию с винилэтиловым эфиром не вступает, винилэтиловый эфир при этом полимеризуется⁶⁰. С дигидропираном ацеталь β -этоксикуссусного альдегида дает аддукт, но с выходом (37%) в два раза меньшим, чем ацеталь уксусного альдегида:



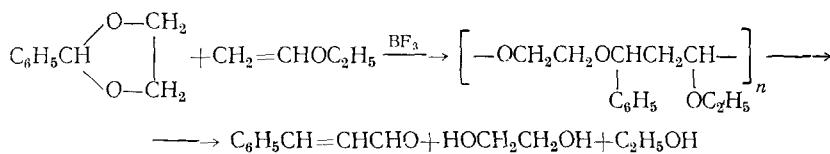
Ацеталь β -бромуссусного альдегида с винилэтиловым эфиром также не образует продукта присоединения⁹⁰.

Михайлов и Поваров³⁰ отметили, что такие ацетали, как 2-бром-1,1,3-триалкокси-3-фенилпропан и 2-бром-1,1,3-триалкоксибутан в реакцию с ненасыщенными эфирами не вступают.

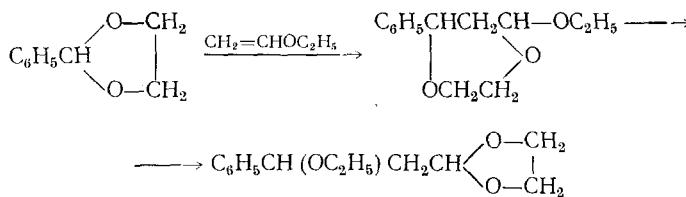
Как уже указывалось выше, наличие алкоксильного заместителя в γ -положении ацетала на его реакционную способность не влияет. Так же не влияет наличие карбэтоксильной группы в γ -положении на реакционную способность ацетала кротонового альдегида, который при реакции с винилэтиловым эфиром образует этиловый эфир 1,1-диэтокси-2-метил-2-бутен-2-овой кислоты⁹¹. Аналогично образует аддукт с винилэтиловым эфиром эфир 6,6-диэтоксикапроновой кислоты⁹². Гладко реагируют с виниловыми эфирами ацетали 3,3-дихлоракролеина, 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аля, 7,7-дихлоргептатриен-2,4,6-аля^{93, 94}. Их поведение не отличается от поведения соответствующих незамещенных ненасыщенных ацеталей.

6. Реакции циклических ацеталей

В силу особенности строения ацетальной группы циклические ацетали реагируют с ненасыщенными эфирами своеобразно. Как показано в работе⁴⁷, реакция этиленацетала бензальдегида с винилэтиловым эфиром в отсутствие растворителя приводит к полимеру, который в присутствии минеральных кислот легко гидролизуется и отщепляет алкоксигруппы, давая коричный альдегид:

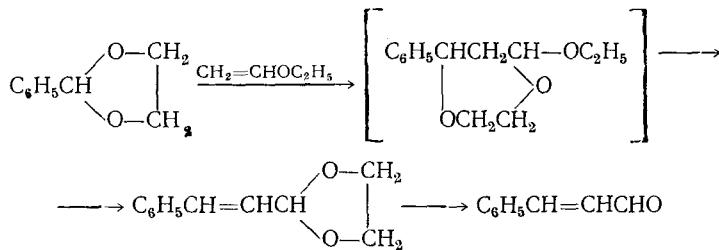


При проведении реакции в разбавленном растворе удается выделить неустойчивый первичный продукт конденсации в виде смеси с устойчивым изомером, образующимся в результате перегруппировки:



Аналогично реагируют алифатические циклические ацетали и кетали⁹⁵.

Реакция циклических ацеталей с винилалкиловыми эфирами использована для синтеза ряда ненасыщенных альдегидов и кетонов. Была проведена конденсация с винилэтиловым и пропенилэтиловым эфирами этиленацеталей бензальдегида, коричного альдегида, 3-карбозотокси-2-метилакролеина, а также этиленкетала β -ионона⁹⁶. В работе были применены иные условия обработки реакционной смеси и в качестве продуктов реакции были выделены этиленацетали, гидролизованные далее в соответствующие ненасыщенные альдегиды и кетоны, например:

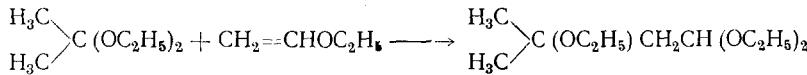


Не вполне ясен механизм образования в данном случае этиленкетала коричного альдегида.

7. Реакции кеталей

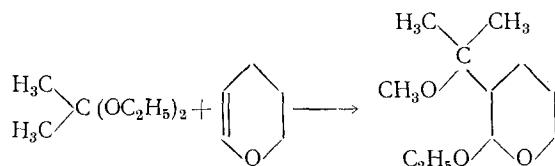
Реакции кеталей с α,β -ненасыщенными эфирами протекают в основном аналогично реакциям ацеталей, но в то же время отличаются рядом особенностей.

Кеталь ацетона с винилэтиловым эфиром образует ацеталь 3-этокси-3-метилбутиналя:



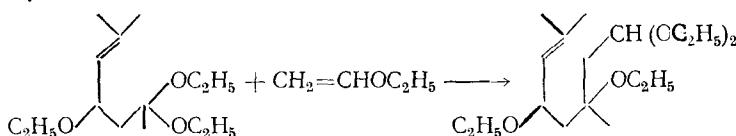
Реакцию проводили в присутствии BF_3 как при 50° ⁸⁹, так и в более мягких условиях — при 5° ⁵¹. Описано также взаимодействие с винил-

метиловым эфиром²¹ и пропенилэтиловым эфиром⁸⁸. Аналогично кеталю ацетона реагирует с винилэтиловым эфиром и диэтилкеталь метилэтилкетона⁸⁸. Кеталь ацетона образует аддукт с дигидропираном⁶⁰:



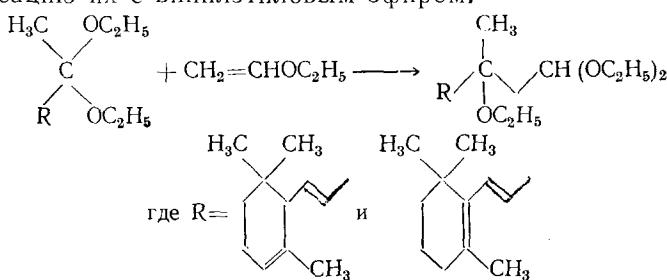
Кетали циклических кетонов — циклопентанона, циклогексанона, пиранона реагируют с винилалкиловыми эфирами по общей схеме⁸⁸.

В ряде случаев кетали были использованы для синтеза производных терпенового ряда. Так, при конденсации кетала 4-этокси-4-метилгептен-6-она-2 с винилэтиловым эфиром был получен ацеталь диэтоксициропиеноллая²⁸:



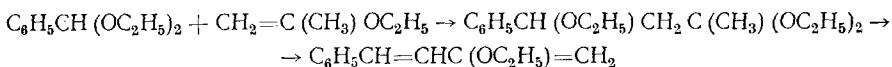
Аналогично при конденсации кетала метилгептенона с винилэтиловым эфиром был получен 1,1,3-триэтокси-3,7-диметилоктен-6, превращенный далее путем гидролиза и отщепления спирта в цитраль²⁹.

Михайлов и Поваров⁷ получили кетали α - и β -иононов и осуществили конденсацию их с винилэтиловым эфиром:



Полученные ацетали превращены в α - и β -ионилиденуксусные альдегиды.

В ряде случаев реакции кеталей сопровождаются отщеплением спирта, поскольку кетали более чувствительны к действию кислых агентов. Так, например, отмечается, что образующийся при реакции ацетала бензальдегида 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутан, отщепляя элементы спирта, частично превращается в 3-этокси-1-фенилбутадиен⁸³:



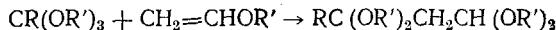
В этой работе указано, что 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутан очень плохо конденсируется с винилэтиловым эфиром.

Михайлов и Тер-Саркисян⁷² наблюдали образование ацетала уксусного альдегида при реакции кетала ацетофенона с винилэтиловым эфиром, которое объяснялось взаимодействием винилэтилового эфира со спиртом, отщеплявшимся от продукта реакции.

Как уже отмечалось, циклические этиленкетали ацетона и ионона реагируют с винилэтиловым эфиром аналогично циклическим ацеталям⁹⁶,

8. Реакции ортоэфиров

Ортоэфиры, из которых изучены эфиры ортомуравыиной кислоты и в меньшей степени ортоуксусной кислоты, образуют аддукты — *бис*-ацетали с разнообразными α,β -ненасыщенными эфирами, в том числе и с α -замещенными:

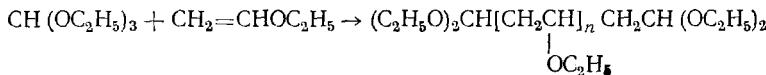


где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$.

В то же время, они, по-видимому, не способны образовывать аддуктов с алкоксициднами. Это свидетельствует о том, что ортоэфиры более реакционноспособны, чем предельные ацетали, но менее реакционноспособны по сравнению с α,β -ненасыщенными ацеталями, т. е. так же, как ароматические ацетали. Как и в случае ароматических ацеталей, уже при соотношении исходных реагентов — ортоэфира и винилового эфира 1:1 — выходы первичного аддукта высокие (~75%), несмотря на то, что образующийся аддукт — *бис*-ацеталь способен и к дальнейшему присоединению. Однако реакционная способность его, очевидно, ниже, чем у исходного ортоэфира.

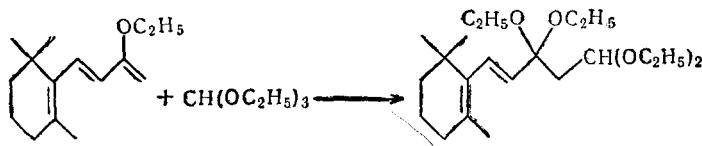
Впервые реакция была осуществлена Халтквистом⁹⁷ на примере ортомуравыиного эфира и винилэтилового эфира. В последующие годы были взяты многочисленные патенты на использование этой реакции для синтеза *бис*-ацеталей⁹⁸⁻¹¹³.

Реакцию между этиловым эфиром ортомуравыиной кислоты и винилметиловым, винилэтиловым, винилпропиловым и винилбутиловым эфирами подробно изучили Протопопова и Сколдинов⁶⁶. Было установлено, что кроме первичного продукта присоединения образуются продукты более глубокой конденсации, в частности, например, *бис*-ацеталь этокси глутарового альдегида:

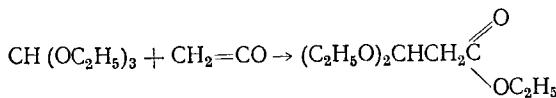


Яновская, Юфит и Кучеров¹¹⁴ провели реакции этилового эфира ортомуравыиной кислоты с пропенилэтиловым, изопропенилэтиловым, α,β -диметилвинилэтиловым, циклогексенилэтиловым и β -бромвинилэтиловым эфирами. Если с незамещенными в α -положении виниловыми эфирами реакции шли с выходами — 75%, то с метилзамещенным эфиром выход был значительно ниже — 35%. В этой же работе изучена реакция между эфиром ортоуксусной кислоты и изопропенилэтиловым и α,β -диметилвинилэтиловым эфирами.

Ортомуравыиний эфир способен присоединяться к α -замещенным виниловым эфирам сложного строения. Так, в работе¹¹⁵ показано, что эфиры енольных форм α - и β -иононов реагируют с ортомуравыинным эфиром. Например, в случае эфира енола β -ионона реакция протекает по схеме:



Было найдено также¹¹⁶, что ортомуравыиний эфир реагирует с кетоном с образованием эфира 3,3-диэтиоксипропионовой кислоты по схеме:

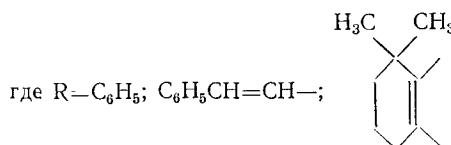
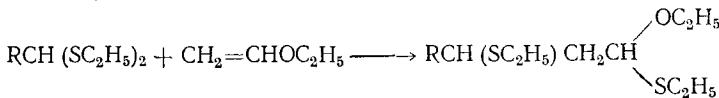


Более сложно протекает реакция ортомуравыиного эфира с дикетеном¹¹⁴.

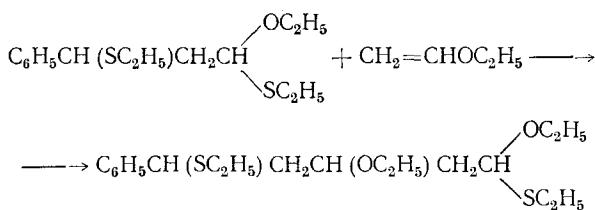
Описано присоединение ортоэфира к 1-хлор-1,2-диэтиоксиэтену¹¹⁷.

9. Реакция меркапталей

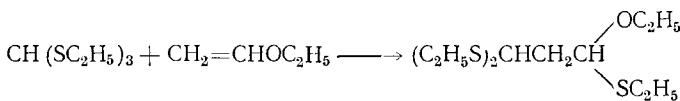
Реакция меркапталей с винилэтиловым эфиром была исследована Михайловым и Тер-Саркисян^{118, 119}. Как оказалось, меркаптали таких альдегидов, как бензальдегид, коричный альдегид, циклоцитраль в присутствии BF_3 или ZnCl_2 реагируют с винилэтиловым эфиром по той же схеме, что и ацетали:



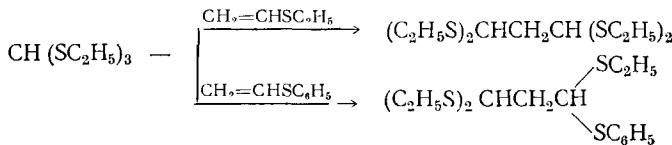
Выходы продуктов первичного присоединения значительно ниже, чем в случае соответствующих ацеталей. Наряду с этим отмечается образование продуктов вторичной конденсации. На примере 1-этокси-1,3-ди-(этилмеркапто)-3-фенилпропана показано, что монотиацетали реагируют с винилэтиловым эфиром с отрывом алкилмеркаптогруппы, а не алcoxильной группы:



Еще раньше была исследована реакция тиоэфира ортомуравыиной кислоты с винилэтиловым эфиром, также в присутствии BF_3 . Эта реакция приводит к 1-этокси-1,3,3-триэтилмеркаптопропану¹²⁰:



Позднее тиоэфир ортомуравыиной кислоты конденсировали с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами, а также с винилэтил- и винилфенилсульфидами¹²¹. В последнем случае были получены *бис*-меркаптоацетали малонсвого альдегида:



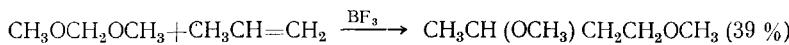
IX. РОДСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Успехи в исследовании и применении реакции ацеталей с ненасыщенными эфирами повлекли за собой осуществление целого ряда аналогичных по своей природе превращений с участием ацеталей, альдегидов, ненасыщенных эфиров, олефинов.

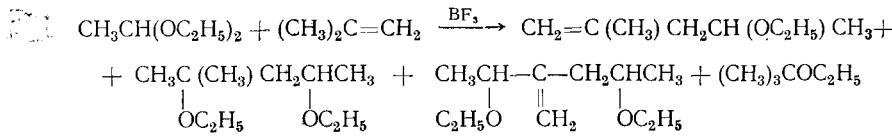
1. Реакции ацеталей с олефинами

В ряде работ было показано, что ацетали способны присоединяться под действием BF_3 к олефинам, так же как к ненасыщенным эфирам. В случае ненасыщенных эфиров реакция идет таким образом, что алкоксигруппа присоединяется к α -углеродному атому эфира.

В несимметричных олефинах α -углеродный атом, в отличие от α -углеродного атома ненасыщенных эфиров, имеет пониженную электронную плотность, поэтому порядок присоединения обратный. Это соответствует ориентации, наблюдаемой при реакции формальдегида с олефинами¹²². Например, при реакции метилаля с пропиленом главным продуктом реакции является 1,3-диметоксибутан¹²³.

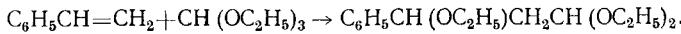


Аналогично протекает реакция метилаля с изобутиленом, стиролом, α -пиненом. В случае стирола образуется метиловый эфир γ -метоксицидигидрокоричного спирта с выходом 72 %. С этилалем указанные олефины реагируют медленнее. Еще труднее протекает реакция ацеталаля уксусного и более высших альдегидов с изобутиленом. Например, при реакции ацеталаля уксусного альдегида «нормальный» продукт присоединения — 2,4-дизокси-2-метилпентан был получен с выходом лишь 15,5 %. Наряду с ним были получены еще несколько продуктов¹²⁴:



Значительный интерес представляет реакция ортоэфиров с олефинами. Копенгейвером¹²⁵ был взят патент на реакцию присоединения ортоэфиров к изобутилену, индену и циклопентадиену. В другом патенте¹²⁶ описана реакция тиоортомуравыиного эфира со стиролом в присутствии BF_3 при 50°.

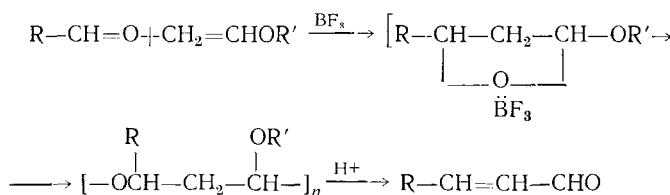
Конденсация этилового эфира ортомуравыиной кислоты со стиролом¹¹⁴ протекает по схеме:



Однако выход ацеталаля 3-этокси-3-фенилпропаналя не превышает 5 %, большая часть стирола остается неизменной.

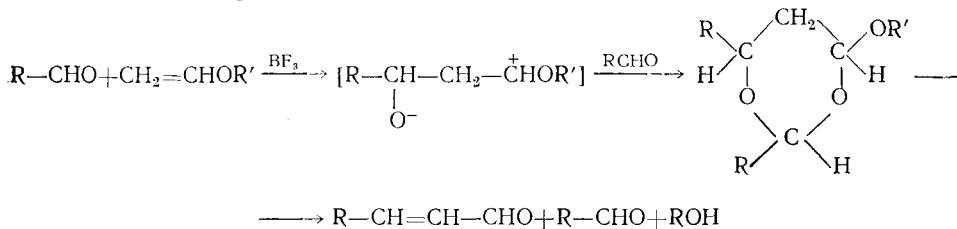
2. Реакция альдегидов с α,β -ненасыщенными эфирами

Значительное количество исследований^{127–137} посвящено реакции альдегидов с α,β -ненасыщенными эфирами. Эта реакция по механизму в какой-то степени аналогична реакции циклических ацеталей с виниловыми эфирами. В результате ее образуется полимер, кислотный гидролиз и деструкция которого приводят к ненасыщенным альдегидам:



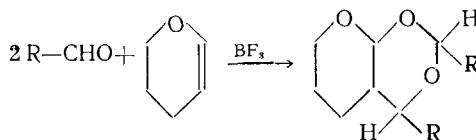
Этим путем из бензальдегида и винилэтилового эфира с выходом 60% был получен коричный альдегид¹²⁷.

В работах Сайкачи и Огава⁸⁷ и Хоглина и Хирша¹²⁸ указывается на возможное участие в качестве промежуточных продуктов реакции *m*-диоксановых производных по схеме:



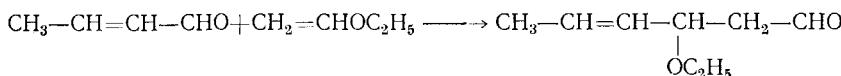
Такой промежуточный продукт был выделен при реакции с *p*-нитро-бензальдегидом⁸⁷. В случае использования фурфурола промежуточный продукт выделить не удалось.

Реакция была распространена и на циклические ненасыщенные эфиры. Как оказалось ¹³³, масляный и изомасляный альдегиды при взаимодействии с дигидропираном с выходами ~59% образуют 2,4-дипропил- и 2,4-диизопропилгексагидропирано-[2,3-*d*]-*m*-диоксан, соответственно, по схеме:



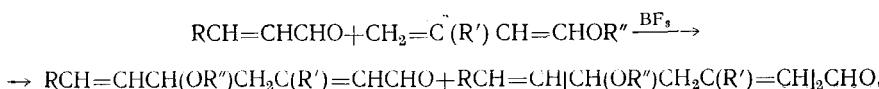
где $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$; $i\text{-C}_3\text{H}_7$.

Наряду с этим $^{130-132}$, было показано, что, в зависимости от природы альдегида и катализатора, реакция может идти иначе, с образованием алкооксимальдегидов. Например, при конденсации кротонового альдегида с винилэтиловым эфиром с выходом 46% был получен 3-этоксигексен-4-аль:



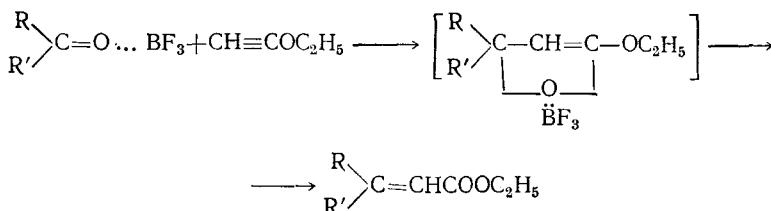
Имеется ряд патентов по использованию этой реакции¹²⁷⁻¹²⁹, из которых яствует, что в ней можно применять как алифатические предельные и ненасыщенные альдегиды, так и ароматические и гетероциклические.

Красная и Кучеров¹³⁴ показали, что альдегиды реагируют и с 1-алкоксиidenами по схеме:



Были проведены реакции с кротоновым альдегидом, диметилакролеином, цитралем, бензальдегидом, фурфуролом. Выходы в ряде случаев превышали 40%.

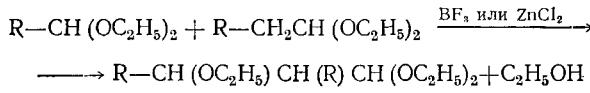
Аренс с сотрудниками¹³⁵⁻¹³⁶ нашел, что альдегиды, а также и кетоны, в присутствии BF_3 способны реагировать и с этоксиацетиленом с образованием эфиров ненасыщенных кислот по схеме:



Красная и Кучеров¹³⁷ использовали в этой реакции такие ненасыщенные альдегиды и кетоны, как кротоновый, гептадиенон, циклоцирталь и другие, причем выходы аддуктов достигали 67%.

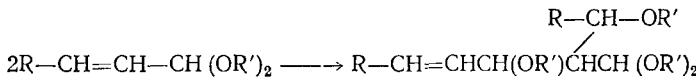
3. Самоконденсация ацеталей

Как было найдено, ацетали предельных альдегидов под влиянием BF_3 или ZnCl_2 димеризуются с отщеплением молекулы спирта, по схеме¹³⁸:

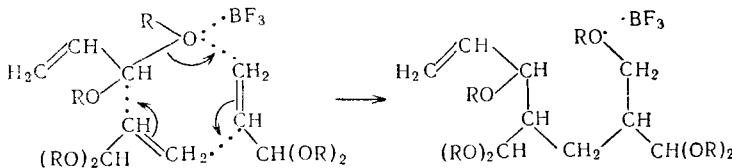


По этой реакции 1,1,3-триэтоксибутан может быть получен с выходом до 50%.

Димеризация ацеталей α,β -ненасыщенных альдегидов происходит путем присоединения по двойной связи:



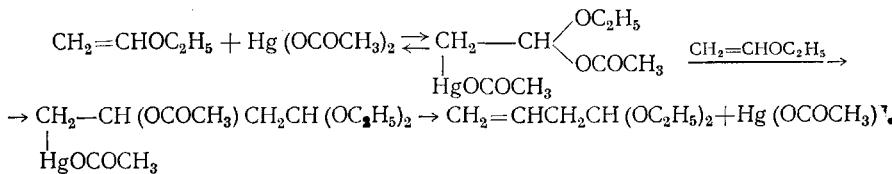
Например, диэтилацеталь кротонового альдегида дает димер указанной выше структуры с выходом до 80%. Реакцию самоконденсации ацетала акролеина подробно изучили Юфит и Кучеров¹³⁹. Было установлено, что димер получается с выходом 5–10%, основным же продуктом реакции оказался тример, возникновение которого авторы объясняют следующей схемой циклического электронного переноса в шестичленном цикле:



Образование тримера в данном случае оказывается самостоятельной реакцией, идущей параллельно образованию димера.

4. Самоконденсация виниловых эфиров

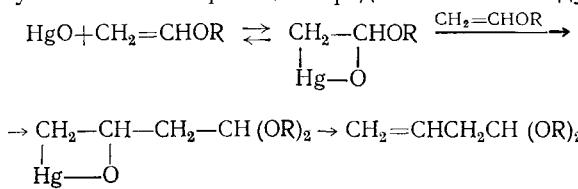
Как известно, виниловые эфиры чрезвычайно легко полимеризуются в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса⁴⁴, причем не удается получить низкомолекулярные продукты полимеризации. Хоглин с сотрудниками¹⁴⁰ нашел, что применение BF_3 в сочетании с ацетатом ртути позволяет избежать полимеризацию и получить димеры, тримеры и тетрамеры винилалкиловых эфиров. Полимер тоже образуется, но в умеренном количестве. Продуктами димеризации оказываются ненасыщенные ацетали и кетали. Образование димеров с участием ацетата ртути авторы представляют следующим образом:



Образование тримеров и тетрамеров происходит, по-видимому, в результате реакции получившихся ацеталей с винилалкиловым эфиром по обычной схеме. Димер винилэтилового эфира — ацеталь винилуксусного альдегида был получен с выходом 72%, 1-бутенилэтиловый эфир дал димер с выходом 30%, а изопропенилэтиловый — лишь с выходом 11%.

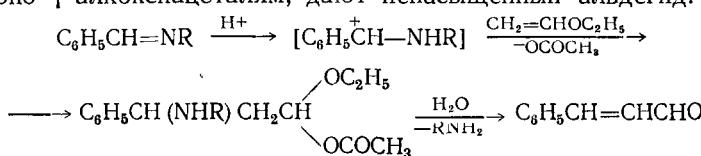
Реакция самоконденсации виниловых эфиров описана также в японской патентной работе¹⁴¹. В работе изучена самоконденсация винилметилового и винилэтилового эфиров с такими катализаторами, как $\text{BF}_3 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ и $\text{BF}_3 + \text{HgO}$.

Макин и Крупцов¹⁴² изучили еще ряд комплексных катализаторов, таких как $\text{BF}_3 + \text{HgSO}_4$, $\text{FeCl}_3 + \text{HgO}$, $\text{FeCl}_3 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{ZnCl}_2 + \text{HgO}$. Однако лучшие результаты были получены с $\text{BF}_3 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ и $\text{BF}_3 + \text{HgO}$. В последнем случае механизм реакции представляется следующим образом:



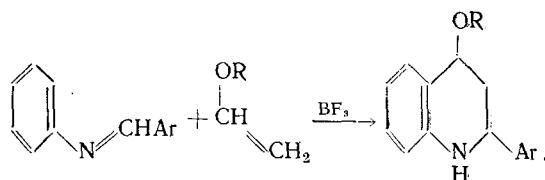
Авторы исследовали самоконденсацию винилэтилового, винилбутилового, винилизоамилового эфиров.

Кроме ацеталей и их сернистых аналогов — меркапталей в реакции с α , β -ненасыщенными эфирами были использованы и такие азотистые производные карбонильных соединений, как имины. Поваров и Михайлов¹⁴³ показали, что в среде уксусной кислоты имеет место реакция иминов с винилэтиловым эфиром, во многом аналогичная реакции ацеталей, которая приводит к γ -N-алкил (арил) аминоацилалям (I). Последние при расщеплении, подобно γ -алкоксиацеталям, дают ненасыщенный альдегид:



где $\text{R} = \text{—CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $i\text{-C}_4\text{H}_9$; C_6H_5 ^(I)

Эти же авторы¹⁴⁴ установили, что в присутствии BF_3 ароматические имины (шиффовы основания) также реагируют с α, β -ненасыщенными эфирами, однако в этом случае реакция идет не только по карбонильной группе, а путем присоединения α, β -ненасыщенных эфиров в положение-1,4 к диеновой системе, образуемой ароматическим кольцом и азометиновой группой:

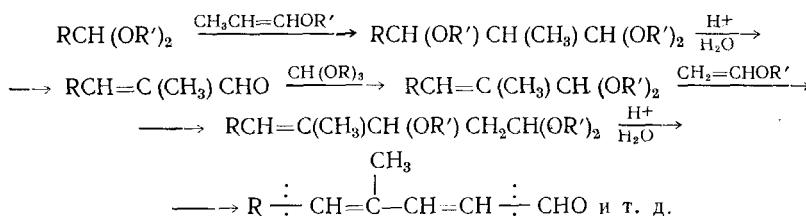


В данной статье эта реакция рассматриваться не будет.

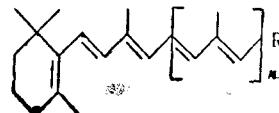
Х. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЕЙ С α, β -НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЭФИРАМИ

1. Синтезы изопреноидных систем

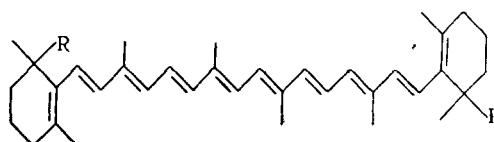
Особенно плодотворным оказалось применение реакции ацеталей с ненасыщенными эфирами в синтезе изопреноидных систем. Здесь прежде всего следует отметить многочисленные работы и патенты Излера с сотрудниками^{145-153, 145-160} и ряд других патентов¹⁶¹⁻¹⁶⁴. С помощью этой реакции авторы получили ряд желтых и красных каротиноидных пигментов. Построение изопреноидной цепи при этом осуществлялось последовательной конденсацией исходных ацеталей с пропенилэтиловым и винилэтиловым эфирами:



Комбинируя реакцию ацеталей и ненасыщенных эфиров с реакцией Реформатского, Виттига и ацетиленовым синтезом Излер с сотрудниками получили с высокими выходами β -каротин, ликопин, зеаксантин, криптоксантин и другие каротиноиды типа:

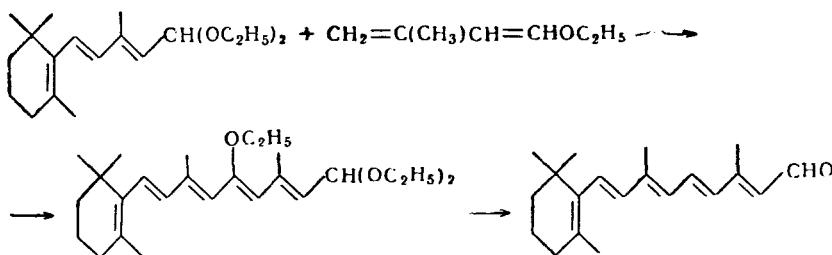


Этот способ был использован и для синтеза гомологов каротина¹⁶⁵:



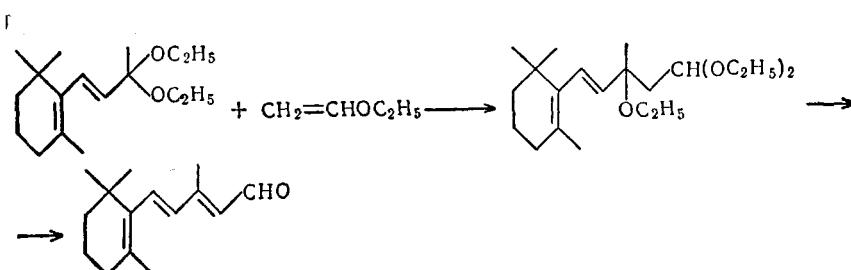
где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_4\text{H}_9$

Красная и Кучеров⁵³ пришли к альдегиду витамина А, используя реакцию 1-этоксизопрена с ацеталем β -ионилиденуксусного альдегида:



Восстановлением альдегида был получен и сам витамин А.

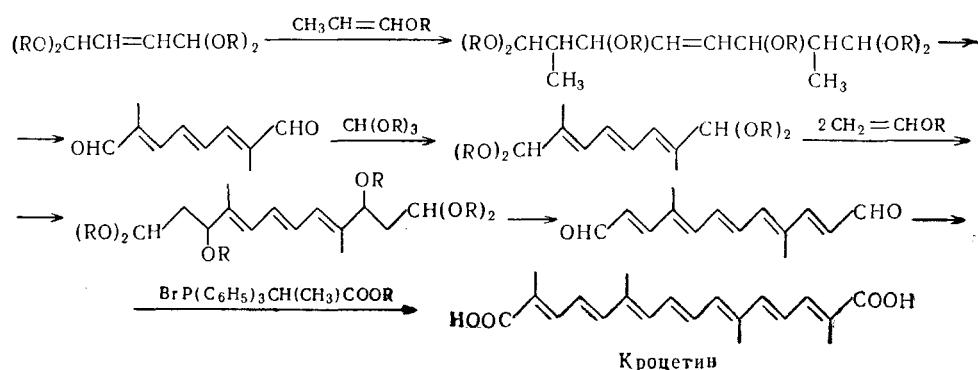
Михайлов и Поваров⁷ получили промежуточный продукт синтеза витамина А — β -ионилиденуксусный альдегид путем конденсации кетала β -ионона с винилэтиловым эфиром:



Конденсация ацеталей и кеталей с ненасыщенными эфирами использована в синтезе бициклогидрофарнезеновой кислоты¹⁶⁶, псевдоирона¹⁶⁷, цитрала²⁹, дигидроцитрала³⁷ и т. д.

2. Синтез ненасыщенных дикарбоновых кислот

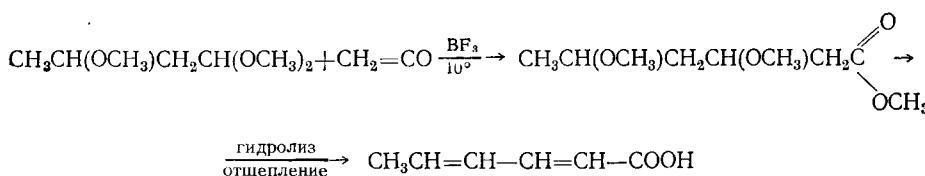
Излер и сотрудники^{75, 168} разработали методы синтеза полиеновых дикарбоновых кислот, таких как кроцетин, биксин. Для этого были использованы реакции ненасыщенных *бис*-ацеталей с пропенилэтиловым и винилэтиловым эфирами в сочетании с последующей реакцией с карб-этоксизтиленфосфораном по Виттиги:



Аналогичным путем был получен биксин.

Кучеров, Яновская и другие^{78, 169-171} разработали пути синтеза полиеновых дикарбоновых кислот типа кортикроцина, содержащих как четное, так и нечетное количество двойных связей в цепи, также предусматривающие сочетание реакции конденсации *бис*-ацеталей и реакции Виттига.

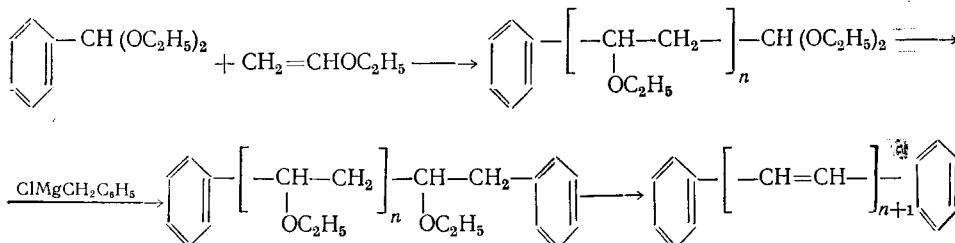
Удобным способом получения одноосновных полиеновых кислот является реакция γ -алкоксиацеталей с кетеном¹⁷²:



Выход сорбиновой кислоты достигает 85%.

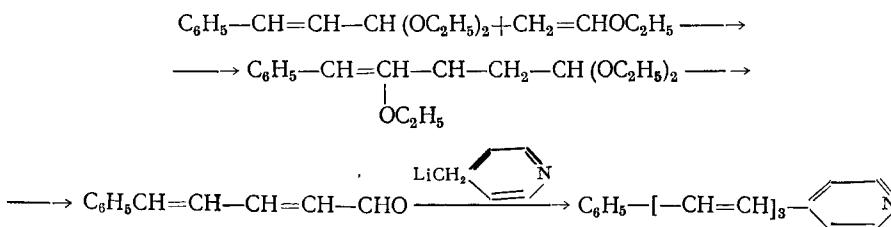
3. Синтез арилированных полиеновых углеводородов

Михайлов, Поваров и Тер-Саркисян^{15-17, 36, 74, 173} разработали новые методы синтеза арилированных полиеновых углеводородов на основе реакции конденсации ацеталей с винилалкиловыми эфирами и алкокси-диенами. Впервые после широко известных работ Куна были получены дифенилполиены от 1,4-дифенилбутадиена до 1,10-дифенилдекапентадиена¹⁵:



где $n=1,2,3,4$.

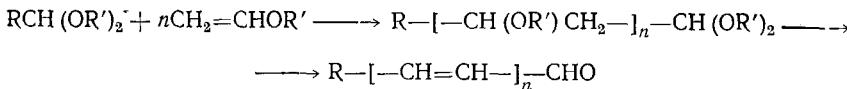
Кроме того были получены несимметричные диарилполиены¹⁶, метилированные в различных положениях дифенилполиены¹⁷,monoарилированные полиены⁷⁴. В работе¹⁷³ получены полиены с гетероциклическими заместителями. Для этого были использованы фенилполиенали, полученные конденсацией ацетала коричного альдегида с винилэтиловым эфиром или 1-этоксибутадиеном:



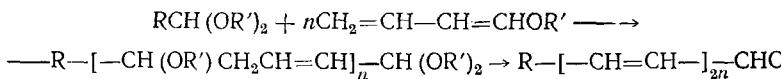
Арилированные полиеновые соединения представляют интерес как органические люминофоры.

4. Синтезы полиеналей и 1-алкоксиполиенов

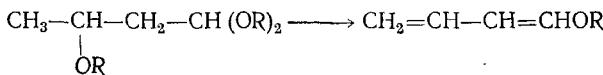
Чрезвычайно многочисленны примеры синтеза полиеновых альдегидов и кетонов, ранее недоступных или труднодоступных по схеме:



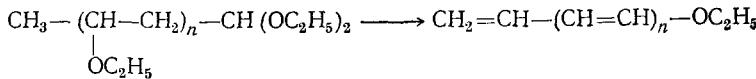
или с использованием 1-алкоксициденов по схеме:



Алкоксиацетали в настоящее время широко используются для получения 1-алкоксициденов, являющихся ценными промежуточными продуктами в ряде синтезов:



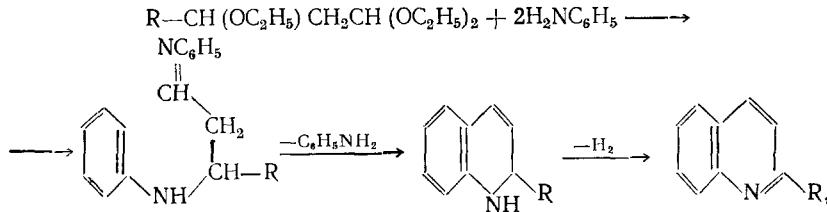
Были получены и другие высшие 1-алкоксиполиены при использовании соответствующих полиалкоксиацеталей²⁵



где $n=2, 3, 4$.

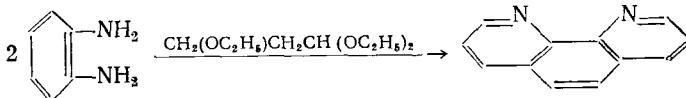
5. Синтез хинолинов

Как указано в работе²⁵, получаемые конденсацией с винилалкиловыми эфирами γ -этоксиацетали типа $\text{R}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ при реакции с ароматическими аминами дают производные хинолина. По аналогии с представлениями о механизме хинальдинового синтеза, механизм реакции можно представить следующим образом:



где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

Аналогично с диаминами образуются фенантролины:



Приведенные примеры далеко не исчерпывают все области применения реакций ацеталей с ненасыщенными эфирами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, С. А. Елгазин, ЖРХО, **46**, 802 (1914).
2. И. В. Торгов, Конф. по вопросам строения и реакционной способности ацеталей (Тезисы докладов), Фрунзе, 1961, стр. 3.
3. Ам. пат. 2746924 (1956); С. А., **50**, 1343 (1956).
4. M. Müller-Cunradi, K. Pieroh, Ам. пат. 2165962; С. А., **33**, 8210 (1939).
5. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949).
6. J. W. Sorenhaug, Ам. пат. 2586305; С. А., **47**, 2212 (1953).
7. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1144.
8. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, **39**, 249 (1956).
9. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Там же, **39**, 259 (1956).
10. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeller, Там же, **39**, 463 (1956).
11. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller, Там же, **39**, 2041 (1956).
12. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller, Там же, **40**, 456 (1957).
13. O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller, Angew. Chem., **67**, 758 (1955).
14. H. H. Inhoffen, D. Erdmann, Lieb. Ann., **598**, 51 (1956).
15. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 314.
16. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Там же, **1959**, 840.
17. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Там же, **1959**, 1948.
18. Ноубен-Вейл-Мюллер, Methoden der organischen Chemie, Bd. VII, Teil 1, 1954, 115—120.
19. Л. А. Яновская, Усп. химии, **28**, 948 (1959).
20. Л. А. Яновская, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 11, М., Госхимиздат, 1962, стр. 231.
21. J. W. Sorenhaug, Ам. пат. 2487525; С. А., **44**, 3011 (1950).
22. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1239.
23. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, ЖОХ, **30**, 159 (1960).
24. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, F. Grosser, Ind. Engng Chem., **41**, 2891 (1949).
25. С. М. Макин, В. С. Судакова, ЖОХ, **32**, 3161 (1962).
26. С. М. Макин, И. Н. Рожков, В. С. Судаков, ЖОХ, **32**, 3166 (1963).
27. E. V. Kirkland, Ind. Engng Chem., **52**, 117 (1960).
28. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, ЖОХ, **29**, 2079 (1959).
29. Г. И. Самохвалов, Л. А. Вакулова, Т. В. Мен, Л. Т. Жихарева, В. И. Колтунова, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **29**, 2575 (1959).
30. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 282.
31. Advances in Organic Chemistry, Vol. 2. N. Y., London, 1960, стр. 223.
32. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 362.
33. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Там же, **1955**, 140.
34. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Там же, **1955**, 344.
35. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Швейц. пат. 317112; РЖХим., **1959**, 50591.
36. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Г. С. Тер-Саркисян, Труды 2-го совещания по синтезу, производству и применению сцинтилляторов, 27—30 ноября 1957 г., Харьков, стр. 144.
37. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **118**, 716 (1958).
38. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, **28**, 2344 (1958).
39. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, **26**, 1679 (1956).
40. W. Flraig, Lieb. Ann., **568**, 1 (1950).
41. W. H. Hartung, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2517 (1927).
42. M. M. Kreveoy, R. W. Taft, Там же, **77**, 5590 (1955).
43. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ДАН, **100**, 89 (1955).
44. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры. М., Изд. АН СССР, 1952.
45. И. А. Шихиев, Н. В. Комаров, И. Асланов, Усп. химии, **27**, 1504 (1954).
46. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1342.
47. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, ЖОХ, **32**, 446 (1962).
48. H. Normant, G. Martin, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1646.
49. G. Meier, Ber., **77**, 108 (1944).
50. C. G. Farmilo, R. V. Nicholls, Canad. J. Res., **28**, 689 (1950).
51. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ДАН, **117**, 823 (1957).

52. С. М. Макин, В. С. Судакова, ЖОХ, **32**, 3161 (1962).
53. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1160.
54. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Кузнецов, Ян Чже-линь, Там же, **1962**, 1695.
55. S. Hattori, T. Minagawa, A. Juzawa, E. Kobayashi, Yakugaku Zasshi, **82**, 265 (1962); С. А., **58**, 438 (1963).
56. R. E. Brooks, Ам. пат. 2436286; 2449447; С. А., **42**, 3431 (1948).
57. H. Saikachi, H. Ogawa, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3642 (1958).
58. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **29**, 3683 (1959).
59. H. Raganz, K. Graefcke, J. Rost, Chem. Ber., **96**, 2661 (1963).
60. R. Paul, S. Tchelitchew, Bull. Soc. chim., France, **1950**, 1155.
61. E. Kobayashi, A. Yuzawa, Японск. пат. 311; РЖХим., **1960**, 10871.
62. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Усп. химии, **28**, 1053 (1958).
63. F. Sorg, J. Smit, Chem. listy, **47**, 413 (1953).
64. С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1658.
65. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Там же, **1963**, 1352.
66. Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, ЖОХ, **27**, 57 (1957).
67. Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2184.
68. И. Н. Назаров, И. И. Назарова, И. В. Торгов, ДАН, **122**, 82 (1958).
69. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, **29**, 2569 (1959).
70. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ЖОХ, **28**, 2440 (1958).
71. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **121**, 1034 (1958).
72. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, **29**, 1642 (1959).
73. С. М. Макин, И. Н. Рожков, ЖОХ, **31**, 3214 (1961).
74. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, ЖОХ, **31**, 167 (1961).
75. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Швейц. пат. 319225; РЖХим., **1959**, 83143; Швейц. пат. 321106; С. А., **51**, 18001 (1957).
76. Англ. пат. 768172; С. А., **51**, 16520 (1958).
77. G. Wittig, H. Römmel, Пат. ФРГ 971986; РЖХим., **1960**, 58135.
78. В. Ф. Кучеров, Б. Г. Ковалев, Г. А. Коган, Л. А. Яновская, ДАН, **138**, 1115 (1961).
79. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Lieb. Ann., **603**, 129 (1957).
80. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Швейц. пат. 326162, 326163; РЖХим., **1960**, 1Л49.
81. F. Hoffmann, Англ. пат. 790612; С. А., **53**, 1888 (1959).
82. Г. П. Кучатова, В. С. Веса, ЖОХ, **30**, 3731 (1960).
83. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 372.
84. Кобаяси, Минакова, Японск. пат. 4678; РЖХим., **1959**, 12753.
85. C. D. Hurd, R. D. Kimbrough, J. Am. Chem. Soc., **83**, 236 (1961).
86. О. А. Шавригина, С. М. Макин, ЖОХ, **33**, 3176 (1963).
87. H. Saikachi, H. Ogawa, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3642 (1958).
88. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **29**, 3683 (1959).
89. С. М. Макин, Н. И. Телегин, ЖОХ, **32**, 1104 (1962).
90. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Кузнецов, Ян Чже-линь, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 710.
91. Англ. пат. 784624; С. А., **52**, 7346 (1958).
92. U. Schmidt, P. Grafen, Chem. Ber., **82**, 1177 (1959).
93. M. Julia, J. Bullet, C. r., **249**, 129 (1959).
94. Л. Захаркин, Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1583; **1962**, 821.
95. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Там же, **1960**, 1903.
96. H. Römmel, Пат. ФРГ, 1031301; С. А., **54**, 22712 (1960).
97. M. E. Hultquist, Ам. пат. 2459076; С. А., **43**, 4291 (1949).
98. J. W. Copenhaver, Ам. пат. 2517543; С. А., **45**, 1166 (1951).
99. J. W. Copenhaver, Ам. пат. 2527533; С. А., **45**, 1622 (1951).
100. F. G. Young, Ам. пат. 2556312; С. А., **46**, 1031 (1952).
101. T. Tsukamoto, T. Suzuki, K. Heijo, S. Takebe, G. Sudo, Y. Tanaka, Ам. пат. 2823226; С. А., **52**, 10161 (1958).
102. T. Tsukamoto, T. Suzuki, Y. Tanaka, S. Takebe, G. Sudo, Японск. пат. 4510; РЖХим., **1958**, 61868П.
103. T. Tsukamoto, Higaki, Y. Tanaka, Японск. пат. 5327; РЖХим., **1957**, 28130П.
104. T. Tsukamoto, Японск. пат. 3071; С. А., **51**, 16519 (1957).
105. T. Tsukamoto, Японск. пат. 4773; С. А., **49**, 6996 (1955).
106. T. Tsukamoto, G. Sudo, Y. Tanaka, Японск. пат. 159 (1958); С. А., **52**, 19956 (1958).
107. F. G. Young, Канад. пат. 498247; РЖХим., **1955**, 35645.
108. J. W. Copenhaver, Канад. пат. 513718; РЖХим., **1957**, 45638П.
109. J. W. Copenhaver, Канад. пат. 513719; РЖХим., **1957**, 24357П.

110. F. G. Young, Канад. пат. 514919; РЖХим., 1957, 45637П.
111. E. Kobayashi, Японск. пат. 2169; РЖХим., 1958, 40563.
112. E. Kobayashi, S. Hattori, K. Tada, Японск. пат. 158 (1958); С. А., 52, 19953 (1958).
113. Англ. пат. 790612; С. А., 53, 18888 (1959).
114. Л. А. Яновская, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1246.
115. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Там же, 1964, 934.
116. W. F. Gresham, Ам. пат. 2449471; С. А., 43, 1055 (1949).
117. H. Bagaz, K. Graefcke, Chem. Ber., 96 (10), 2666 (1963).
118. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1886.
119. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Там же, 1960, 1888.
120. J. W. Sorenhaaver, Ам. пат. 2500486 (1946); С. А., 44, 5379 (1950).
121. А. Н. Долгих, А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 340.
122. C. C. Price, Mechanism of Reaction of Carbon—Carbon double Bonds. N. Y., 1946, стр. 45.
123. O. C. Dergier, J. J. Hawkins, J. Am. Chem. Soc., 74, 4595 (1952).
124. R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France, 1950, 1155.
125. J. W. Sorenhaaver, Ам. пат. 2677708; С. А., 49, 1812 (1955).
126. J. W. Sorenhaaver, Ам. пат. 2677707; С. А., 49, 5457 (1951).
127. J. W. Sorenhaaver, Ам. пат. 2543312; С. А., 45, 5457 (1951).
128. R. I. Hoaglin, D. H. Hirsch, Ам. пат. 2628253; С. А., 48, 1423 (1954).
129. R. I. Hoaglin, D. G. Kubler, Ам. пат. 2840612; С. А., 52, 17109 (1958).
130. R. I. Hoaglin, D. G. Kubler, R. E. Leech, J. Am. Chem. Soc., 80, 3069 (1958).
131. R. I. Hoaglin, D. G. Kubler, Ам. пат. 2840612; РЖХим., 1960, 89535.
132. W. Surber, V. Theus, L. Colombi, H. Sehinz, Helv. Chim. Acta, 39, 1307 (1956).
133. K. Brannock, J. Org. Chem., 24, 2033 (1959).
134. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, ЖОХ, 30, 3918 (1960).
135. H. Vieregge, H. J. T. Bos, J. F. Agens, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 78, 664 (1959).
136. H. J. Voornstra, J. F. Agens, Там же, 79, 866 (1960).
137. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1057.
138. R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim. France, 1951, 844.
139. С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1522.
140. R. I. Hoaglin, D. G. Kubler, A. E. Montagnon, J. Am. Chem. Soc., 80, 5460 (1958).
141. Японск. пат. 5069; С. А., 52, 10159 (1958).
142. С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, 30, 3276 (1960).
143. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1964, 1910.
144. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 955.
145. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Швейц. пат. 317112; РЖХим., 1959, 50531.
146. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller, Ам. пат. 2827482; С. А., 52, 12906 (1958).
147. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller, Ам. пат. 2845440; С. А., 52, 12906 (1958).
148. R. Rüegg, M. Montavon, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwieger, O. Isler, Helv. Chim. Acta, 42, 854 (1959).
149. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Ам. пат. 2779792; С. А., 51, 8781 (1957).
150. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Ам. пат. 2779793; С. А., 51, 8781 (1957).
151. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Шведск. пат. 151211, 151219; РЖХим., 1959, 76014.
152. R. Rüegg, W. Guex, M. Montavon, U. Schwieger, G. Saucy, O. Isler, Chimia, 12, 327 (1958).
153. O. Isler, H. Guex, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwieger, Там же, 12, 89 (1958).
154. R. Rüegg, W. Guex, M. Montavon, U. Schwieger, G. Saucy, O. Isler, Angew. Chem., 71, 46 (1959).
155. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Ам. пат. 2780651; С. А., 51, 8798 (1957).
156. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Шведск. пат. 151207, 151208; РЖХим., 1957, 2127.
157. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Шведск. пат. 151210; РЖХим., 1957, 2127.
158. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, G. Saucy, P. Zeller, Ам. пат. 2827481; С. А., 52, 12904 (1958).

159. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Ам. пат. 2730549; С. А., 50, 16863 (1956).
160. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Швейц. пат. 326163 (1958); РЖХим., 1961, 1Л49. Швейц. пат. 328747; РЖХим., 1960, 18918П.
161. A. S. Starke, Ам. пат. 2615922; С. А., 48, 7638 (1954).
162. Англ. пат. 753559, 753560; С. А., 51, 9695 (1957); Англ. пат. 756622; С. А., 51, 9695 (1957); Англ. пат. 786003; С. А., 52, 11934 (1958).
163. Австрал. пат. 200873; РЖХим., 1957, 20580П.
164. Г. И. Самохвалов, Л. С. Давыдова, Л. И. Захаркин, И. М. Хорлин, Л. А. Вакулова, Л. Т. Жихарева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, 30, 1823 (1960).
165. J. D. Surmatis, J. Magisq, A. Ofner, J. Org. Chem., 23, 157 (1958).
166. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 935.
167. P. Cresson, Parfum, cosmét., savons, 3, 277 (1960); РЖХим., 1961, 4Н387.
168. O. Isler, H. Gutmann et al., Helv. Chim. Acta, 40, 1242 (1957).
169. В. Ф. Кучеров, Л. А. Яновская, Б. Г. Ковалев, ДАН, 133, 370 (1960).
170. Б. Г. Ковалев, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Г. А. Коган, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 145.
171. Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, Г. А. Коган, В. Ф. Кучеров, Там же, 1963, 857.
172. G. J. Fisher, A. F. MacLean, Ам. пат. 2838561 (1958); РЖХим., 1960, 70466П.
173. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1267.

Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР