

УДК 547.362.1/3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТИЛЕНА И АЦЕТИЛЕНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С АМИНАМИ И АММИАКОМ

И. А. Чекулаева и Л. В. Кондратьева

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1583
2. Взаимодействие ацетиlena с аминами и аммиаком	1584
3. Взаимодействие алкил- и арилацетиленов с аминами	1589
4. Взаимодействие аллоксиацетиленов и ацетиленовых тиоэфиров с аминами и аммиаком	1591
5. Взаимодействие ацетиленовых спиртов, их производных и ацетиленовых окисей с аминами и аммиаком	1594
6. Взаимодействие ацетиленовых и диацетиленовых кетонов с аминами и аммиаком	1595
7. Взаимодействие ацетиленкарбоновых кислот и их эфиров с аминами и аммиаком	1597
8. Взаимодействие винилацетиленовых углеводородов и их производных с аминами и аммиаком	1598
9. Взаимодействие диацетиlena с аминами	1600
10. Взаимодействие этинилвиниловых соединений, содержащих гетероатом в α -положении к кратным связям, с аминами	1602

1. Введение

В течение последних десятилетий значительно расширились исследования в области химии непредельных аминов. Непредельные амины, благодаря наличию в их молекулах нескольких реакционных центров (аминогруппа, кратные связи), характеризуются высокой реакционной способностью и могут служить исходными соединениями в синтезе более сложных азотсодержащих веществ разных классов, в том числе высокомолекулярных.

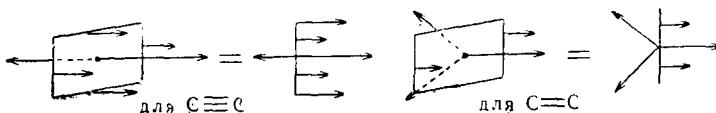
Многие из непредельных аминов и полученных на их основе производных представляют интерес, как физиологически активные вещества.

Одним из основных методов получения непредельных аминов является непосредственное действие аминов и аммиака на ацетилен и ацетиленовые производные.

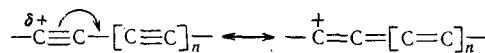
Ацетиленовые соединения способны к двум типам реакций с аминами: присоединению аминов к тройным связям ацетиленов и замещению активного ацетиленового водорода на аминометильную группу (реакция Манниха).

Присоединение к ацетиленовым соединениям аминов и аммиака относится к реакциям нуклеофильного присоединения к тройной связи. Склонность тройной связи к реакциям нуклеофильного присоединения Больман¹ объясняет асимметрией электронной плотности. При образовании каждой электронной связи происходит смещение центра тяжести электронной плотности к середине связи. В первом приближении мерой такого сдвига являются интегралы перекрывания. Если обозначить этот сдвиг векторами, выходящими из плоскости, перпендикулярной связи и

проходящей через ядро атома углерода, получим почти симметричную картину для этилена и отчетливую асимметрию для ацетиленов:



Так как это означает также асимметрию сферического положительного поля ядра, С-атомы в ацетиленовых соединениях имеют уже в основном состоянии ориентированный электрофильный характер. При переходе к полинам электроположительный характер концевых углеродных атомов увеличивается вследствие мезомерии:



Однако эти представления не объясняют влияния природы различных заместителей в ацетиленовых соединениях на реакционную способность тройной связи последних.

Имеющийся большой экспериментальный материал, по взаимодействию ацетиленовых соединений с аминами показывает, что реакционная способность ацетиленовой группы и направление присоединения к ней, существенно зависит как от электронной структуры заместителей, так и от природы реагирующего амина, а также от условий реакции.

Можно предполагать, что в ряде случаев реакции осуществляются через образование промежуточных комплексов ацетиленовых соединений с аминами, катализатором и растворителем.

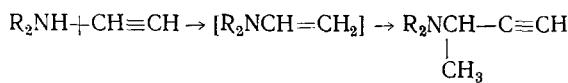
Настоящий обзор ставит своей целью обобщить литературные данные по реакциям ацетиленов и ацетиленовых производных с аминами и аммиаком и осветить основные закономерности, которым подчиняются эти реакции.

2. Взаимодействие ацетиленов с аминами и аммиаком

a. Взаимодействие ацетиленов с аминами

Реакции ацетиленов с аминами протекают в присутствии катализаторов при нагревании и под давлением.

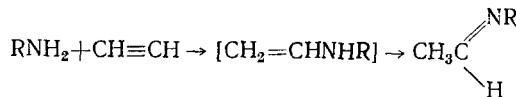
Ацетилен реагирует с первичными и вторичными алифатическими аминами в присутствии ацетиленида меди под давлением при 80—100° с образованием аминобутинов²⁻⁵. Предполагается, что промежуточным соединением в этой реакции является виниламин:



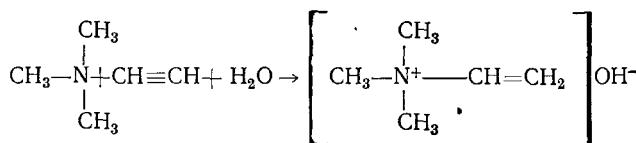
Выходы аминобутинов из вторичных аминов составляют 60—80 %. Первичные амины взаимодействуют с ацетиленом хуже.

Гексаметилендиамин в данных условиях реагирует по одной аминогруппе.

Из ацетиленов и первичных аминов в присутствии ацетата цинка или кадмия под давлением при 120—140° образуются этилиденимины⁶, а не N-виниламины, как сообщает Репле³:



В присутствии воды при 60—70° и давлении 20 атм ацетилен взаимодействует также с триметиламином. При этом с хорошим выходом образуется нейрин^{3,7}:



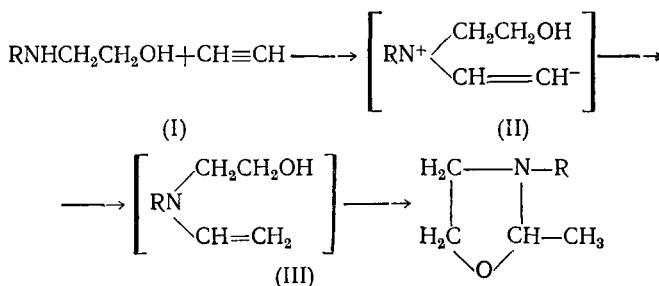
Амины строения RNH_X , в которых R = алкил, арил, ацил, арацил или эфирный радикал, а X = хлор-, бром-, иод-, циан-, нитро-, сульфо- или нитроарильная группа, конденсируются с ацетиленом в жидкой фазе в присутствии ртутного катализатора $[\text{Hg}(\text{OAc})_2 \text{ и } \text{H}_2\text{SO}_4]$ в N -ванильные соединения общей формулы $\text{RN}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{X}$ ⁸.

Аминоспирты взаимодействуют с ацетиленом в присутствии щелочных катализаторов (щелочь, алкоголяты щелочных металлов) под давлением при 120—160° с образованием соответствующих виниловых эфиров^{9—13}:



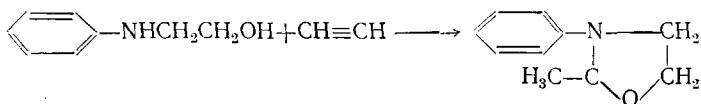
где $\text{R} = \text{H}$, алкил, арил.

Ватанабе и Конлон¹⁴ показали, что аминоспирты строения $\text{RNH}(\text{CR}_2)_n\text{OH}$, где $\text{R} = \text{H}$ или алкил, а $n = 2, 3$, под давлением и при 100—200° в отсутствие следов воды дают с ацетиленом 2-метилоксазолидин ($n = 2$) и 2-метилтетрагидро-1,3-оксазин ($n = 3$) либо их производные (если R = алкил) с выходом 5—75%. Виниловый эфир в этих условиях не образуется. Авторы предлагают следующую схему реакции:

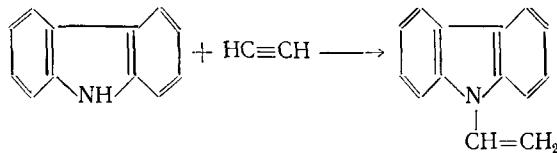


Промежуточное соединение (II) может прямо превращаться в продукт реакции или через соединение (III). Ватанабе и Конлон не приводят убедительного доказательства существования III. Механизм реакции представляется им как особый случай винилирования, в котором ацетилен атакует, в первую очередь, азот аминогруппы, а не кислород, аналогично реакции водных третичных аминов с ацетиленом, в результате которой образуется гидроокись триалкилвиниламмония. В присутствии сильноосновного катализатора при 140—150° под давлением ацетилен с N -метилэтаноламином образует смесь N -метиламиноэтилвинилового эфира (50%) и 2,3-диметилоксазолидина (25%).

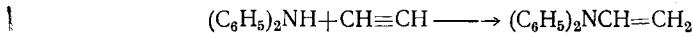
Ароматические аминоспирты в этих условиях не реагируют с ацетиленом. Однако в присутствии ацетата кадмия из N -фенилэтаноламина и ацетилена наблюдалось образование 3-фенил-2-метилоксазолидина³:



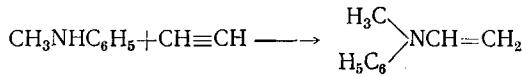
Стабильные N-винильные соединения получаются при взаимодействии ацетилена с азотсодержащими гетероциклическими, имеющими свободный атом водорода при азоте, такими как пирол, индол, карбазол, имидазол^{3, 5}. Реакция протекает в присутствии сильнощелочного катализатора под давлением при 100—200° с выходом до 99%:



Диариламины (дифениламин, фенил- α - и фенил- β -нафтиламины) в присутствии щелочных катализаторов при 100—200° образуют относительно устойчивые N-винильные соединения³:



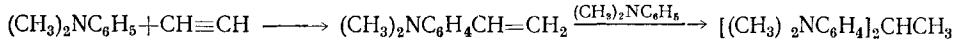
Винильные производные с ацетиленом образуют также аралкиламины в присутствии калия или цинковой пыли при 185°. В случае N-метиламина получают N-метил-N-виниланилин с выходом 44%⁴:



При взаимодействии ацетилена с анилином в присутствии ацетиленида меди при 20—60° под давлением образуется 3-фениламинообутил с выходом 25%²:



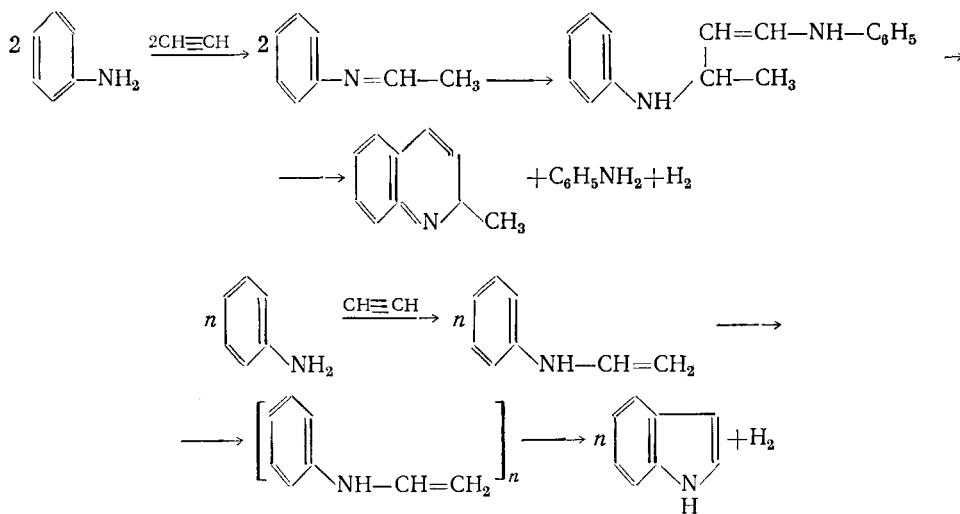
Третичные аралкиламины алкилируются ацетиленом по ароматическому ядру в присутствии AlCl_3 ¹⁵:



Ожидаемый по схеме *p*-диметиламиностирол в продуктах реакции не обнаружен.

Козлов с сотрудниками¹⁶ показали, что ацетилен способен конденсироваться с первичными ароматическими аминами под давлением и без, при комнатной температуре или нагревании не выше 30° в присутствии различных катализаторов: полухлористой меди, сулемы, ацетиленида, меди, ртутных солей органических кислот. При этом образуются хинальдин, индол, хинолин и их производные.

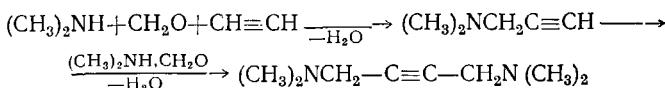
Авторы предполагают, что образование хинальдина и индола в реакции анилина с ацетиленом в присутствии CuCl идет через диэтилиденовое основание и виниланилин по схеме:



Аналогичная схема предложена для реакции ацетилена с этиланилином в присутствии HgCl_2^{17} . Однако убедительных доказательств авторы ^{16, 17} не приводят.

В паровой фазе при 400° в присутствии тетраэтилсвинца анилин с ацетиленом дает индол ^{18, 19}. На алюмосиликатном катализаторе при 450° из анилина и ацетилена образуется хинолин с выходом 50% ²⁰.

Ацетилен конденсируется с алифатическими аминами и формальдегидом лишь под влиянием катализитических количеств ацетиленида меди с образованием, в случае водного диметиламина, 3-диметиламинопропиана-1 и небольшого количества 1,4-бис-(диметиламино)-бутана-2 ^{5, 21, 22}:



Без катализатора даже при повышенных температуре и давлении реакция не идет. Солянокислый диметиламин не вступает в эту реакцию ²³.

б. Взаимодействие ацетилена с аммиаком

Каталитическая конденсация ацетилена с аммиаком ведет к образованию смеси гетероциклических оснований (пиперидиновые основания, α - и γ -пиколины, пиррол, производные пиридина, анилин, бензонитрил и др.) или ацетонитрила ^{3, 24}.

Среди оснований можно отметить 2-метил-5-этилпиридин, который образуется, если применять в качестве катализатора комплексные соли никеля или соединения кобальта ³. Промежуточным соединением в реакции ацетилена с аммиаком, по всей вероятности, является виниламин.

Если вести реакцию в присутствии NH_4OAc при $170-200^\circ$ и 20—30 атм, то получается 5-этил-2-метилпиридин с выходом до 90% ²⁴.

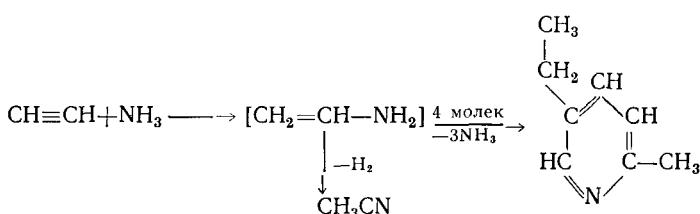
В присутствии кадмievых катализаторов с хорошим выходом могут быть получены пиколины наряду с другими пиридиновыми основаниями ^{25, 26}.

Пропусканием смеси ацетилена, аммиака и водорода при 350° над окисью цинка и окисью тория на силикагеле, а затем над никелем на силикагеле при 150°, получают конденсат, содержащий, в основном, пиперидин и моноэтаноламин. При нагревании смеси ацетилена, водорода и аммиака до 650°, наряду с нафтилином и другими углеводородами, образуются пиридин, пиррол, анилин, бензонитрил²⁷.

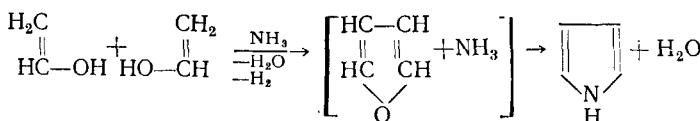
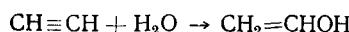
При температуре выше 700° в трубках из глазированной глины или кварца из ацетилена и аммиака образуется цианистый водород²⁸.

При пропускании смеси NH₃ и C₂H₂ при 300—500° над катализатором, состоящим из Al₂O₃, ZnO, Cr₂O₃ и 0,15% NaOH, или при использовании циркониевого катализатора с теоретическим выходом образуется ацетонитрил²⁹. В этой реакции могут быть использованы и другие катализаторы: окись тория (ZnOH)₂CO₃, окись цинка, осажденная из (NH₄)₂CO₃, Zn(NO₃)₂ на каолине, смесь Na₂CO₃ и Al₂O₃, окись углерода с водородом, а также расплавленные соли (ZnCl₂—KCl—NaCl; CdCl₂—KCl—NaCl; PbCl₂—KCl—NaCl; FeCl₃—KCl—NaCl и SnCl₂—KCl)^{30—33}. Выходы ацетонитрила при применении этих катализаторов составляют 60—90%. В некоторых случаях образуются небольшие количества MeCH=NH, пиридиновых оснований, HCN.

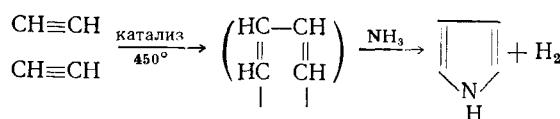
По данным Реппе, реакцию ацетилена с аммиаком можно представить схемой³:



Чичибабин показал, что при пропускании ацетилена и газообразного аммиака над окисями Al, Fe, Cr, Ti, Th или Si на каолине или над фосфатом Al при температуре выше 300° образуются α -пиколин, γ -пиколин, α -метил- β -этилпиридин, пиррол, пиридиновые основания, получение которых он объяснял промежуточным образованием ацетальдегида³⁴. Однако образование циклических азотистых оснований, например пиррола, может протекать при наличии следов влаги, как отметил Юрьев³⁵, и по иной схеме, а именно:



В дальнейшем был предложен и третий путь синтеза пиррола³⁶:



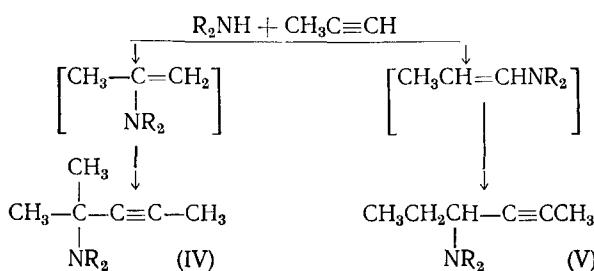
3. Взаимодействие алкил- и арилацетиленов с аминами

Алкил- и арилацетилены, как и ацетилен, присоединяют алифатические амины в присутствии катализаторов и при нагревании ³⁷.

Направление этой реакции определяется не только строением присоединяющегося амина и условиями реакции, но и природой заместителя в ацетиленовом соединении.

Так, диэтиламин реагирует с пропином в присутствии ацетата кадмия или цинка при нагревании до 120°, образуя с выходом 80% N, N-диэтил-1,1-диметил-2-бутиниламин ³⁷.

Алкилацетилены присоединяют амины в соответствии с правилом Марковникова. Из двух возможных аминобутинов (IV) и (V) был выделен лишь N,N-диалкил-1,1-диметил-2-бутиниламин (IV):

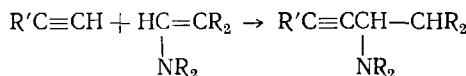


Фенилацетилен присоединяет вторичные амины в присутствии полухлористой меди при 100°, образуя в случае морфолина 3-морфолино-1,4-дифенилбут-1-ин и 1-морфолино-1,4-дифенилбут-3-ин ³⁸. Из продуктов реакции фенилацетиленена со вторичными алкилами были выделены соединения (VI) и (VII), что указывает на присоединение аминов к фенилацетилену в двух направлениях.



При этом предполагается, что, как и в случае ацетилена, при взаимодействии алкил- или арилацетиленов с алифатическими аминами в качестве промежуточного соединения образуется соответствующий енамин ^{37, 38}.

Образование промежуточного енамина в реакциях ацетилена, алкил- и арилацетиленов с аминами было подтверждено Бранноком с сотрудниками ³⁹. Авторы провели реакцию ацетиленовых соединений с енаминаами и получили ожидаемые ацетиленовые амины:

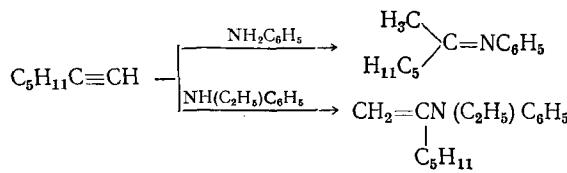


где R' = H, C₄H₉, C₆H₅, CH₃COOCH₂ и др.

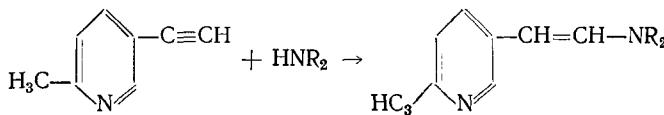
Процесс идет при нагревании, без катализаторов. Однако катализитические количества CuCl настолько ускоряют реакцию, что в некоторых случаях она приобретает взрывной характер.

Алкилацетилены взаимодействуют с ароматическими аминами в присутствии трехфтористого бора или окиси ртути ⁴⁰. В этих условиях 1-геп-

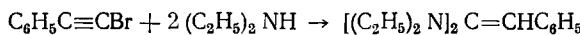
тин с первичными ароматическими аминами дает анил, а со вторичными ароматическими аминами — винильное производное:



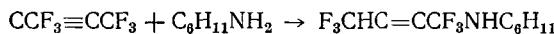
Аналогично алкил- и арилацетиленам в реакциях с аминами ведут себя пиридинацетилены. Как показали Кост, Терентьев и Завада⁴¹, активность тройной связи 2-метил-5-этилпиридина в этих реакциях выше, чем у фенилацетиленов. Действительно, 2-метил-5-этилпиридин присоединяет вторичные амины при нагревании до 180° с выходом продуктов β -присоединения до 70%:



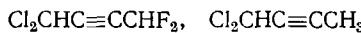
Бромфенилацетилен реагирует со вторичными аминами на холода. При этом одновременно идет присоединение и замещение⁴²:



Гексафторбутин с первичными и вторичными алкиламиналами при 20° дает продукты присоединения⁴³. Так, с циклогексиламиналом он образует [1-(трифторметил)-3,3,3-фторпропенил]-циклогексиламинал:

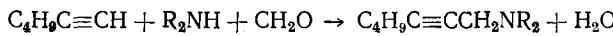


Аналогично реагируют и другие галоидбутины:

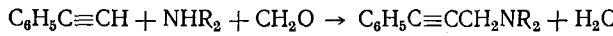


Аминометилирование алкил- и арилацетиленов по подвижному ацетиленовому водороду протекает сравнительно легко при нагревании, хотя для алкилацетиленов естественно было бы ожидать затруднения процесса. Объяснение этому явлению, по всей вероятности, следует искать в работах Аренса по химии алкоксиацетиленов (см. раздел 4).

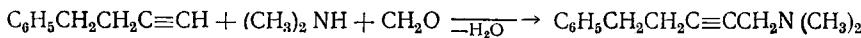
Бутилацетилен при нагревании до 80—100°^{44, 45} образует с диалкиламиналами и формальдегидом соответствующие ацетиленовые производные с выходом 75—81%:



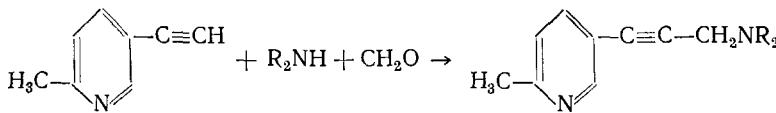
Фенилацетилен при 100° со вторичными алифатическими аминами и формальдегидом образует с выходом до 80% фенил-3-диалкиламино-1-пропин^{5, 46}:



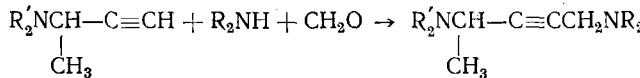
β -Фенилэтилацетилен реагирует со вторичными аминами и парамформальдегидом в присутствии $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ при 100° с образованием соответствующего соединения с выходом 76%⁴⁷:



Конденсация 2-метил-5-этилпиридина со вторичными аминами и формальдегидом проходит в присутствии едкого кали при кипячении в диоксане. Выходы аминопроизводных достигают 92%⁴¹:



Диалкиламиноалкилацетилены взаимодействуют со вторичными аминами и формальдегидом при нагревании в диоксане с образованием ацетиленовых диаминов с выходом 55—70%⁴⁸:

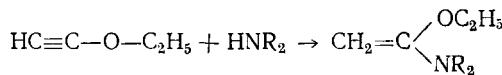


4. Взаимодействие аллоксиацетиленов и ацетиленовых тиоэфиров с аминами и аммиаком

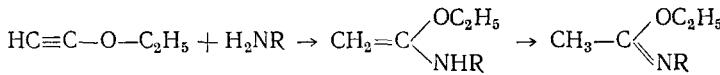
Аллоксиацетилены медленно реагируют с алифатическими аминами при нагревании. Реакция может быть ускорена добавлением воды.

Амины присоединяются к α -углеродному атому в соответствии с поляризацией молекулы аллоксиацетиленена. Строение конечного продукта реакции зависит от природы амина и условий реакции^{49—51}.

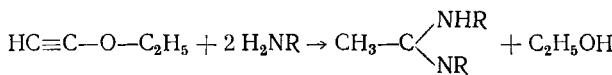
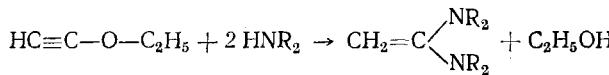
Так, вторичные амины, взятые в реакцию в эквимолекулярном количестве, дают (α -аллоксивинил)-диалкиламины:



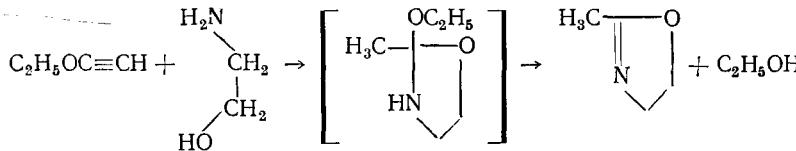
В этих же условиях первичные амины образуют таутомерные иминоэфиры:



С избытком амина, наряду с реакцией присоединения, идет нуклеофильное замещение аллоксигруппы:

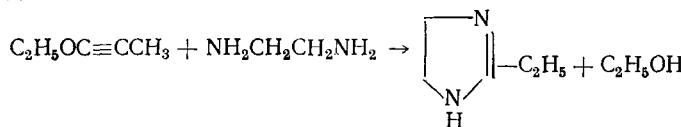


Бифункциональные нуклеофильные соединения, такие как диамины, аминоспирты и аминотиолы, при нагревании с этоксиацетиленом дают гетероциклические продукты присоединения^{49, 52}:

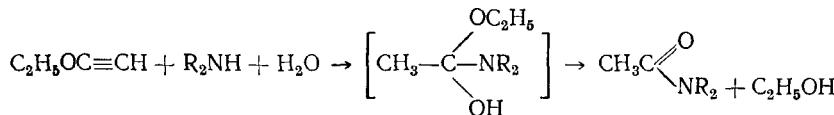


Введение метильной группы в этоксиацетилен замедляет реакцию с диаминами и снижает выходы продуктов присоединения. Реакция уско-

ряется при добавлении окиси ртути. В случае этилендиамина образуется 2-этилимидаэзолин^{52, 53}:

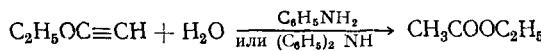


Присоединение аминов к алcoxсиацетиленам в присутствии воды приводит к образованию N-замещенных ацетамидов с выходом до 89%^{49, 51, 54}. Авторы предполагают, что промежуточным соединением в этой реакции является производное ортоуксусной кислоты. Если используется сильноосновной амин, то реакция протекает экзотермично:



где R=H, алкил.

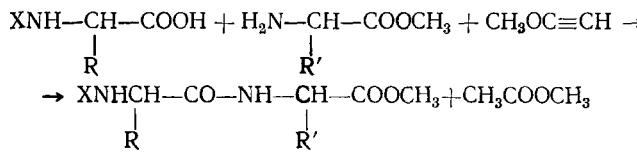
Слабоосновные амины, такие как анилин и дифениламин, не реагируют подобным образом. Они действуют, в основном, как катализаторы гидратации этоксиацетиленов:



В присутствии алcoxсиацетиленов кислоты гладко (при 25—50°) реагируют с аминами, образуя с количественным выходом амиды^{49, 55}:

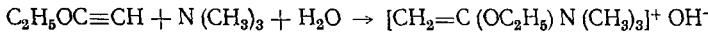


Эта реакция может быть использована для синтеза пептидов:



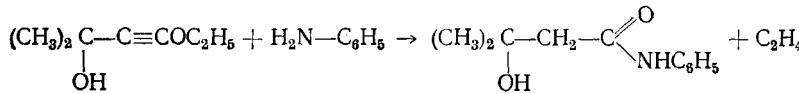
Этоксиацетилен реагирует и с третичными аминами в присутствии воды с образованием гидроокиси (*α*-этоксивинил)-триалкиламмония с выходом 55—73%^{49, 56}.

Реакция с высшими алифатическими аминами протекает очень медленно в течение нескольких месяцев, однако с trimетиламином и триэтиламином она осуществляется легко уже при комнатной температуре:



Образующееся соединение аналогично винильному производному, полученному Реппе из ацетиlena, воды и третичного амина³.

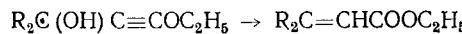
Этоксиэтинилдиметилкарбинол с анилином образует фениламид β-оксикислоты с выходом 40%^{49, 57}:



Если диэтиламин катализирует распад третичных этоксиэтинилкарбинолов

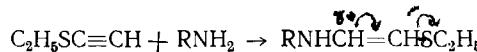


то нитроанилин ускорят их перегруппировку в α, β -непредельные эфиры:

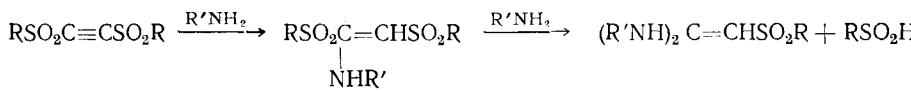


Ацетиленовые тиоэфиры также взаимодействуют с аминами при нагревании с образованием продуктов присоединения. Так, из этилтиоацетиlena и диэтиламина продукт присоединения образуется с 65%-ным выходом^{49, 51}:

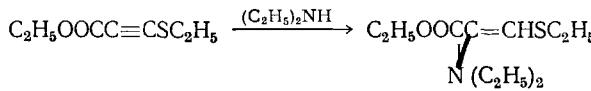
Как показал Аренс, тиогруппа может выступать и как донор, и как акцептор электронов. Нуклеофильный реагент присоединяется к β -углеродному атому ацетиленового тиоэфира в соответствии с поляризацией его кратной связи:



Ацетиленовые сульфоны реагируют с аминами с образованием продукта присоединения; при избытке амина может происходить замещение сульфоновой группы на аминогруппу^{49, 58}:

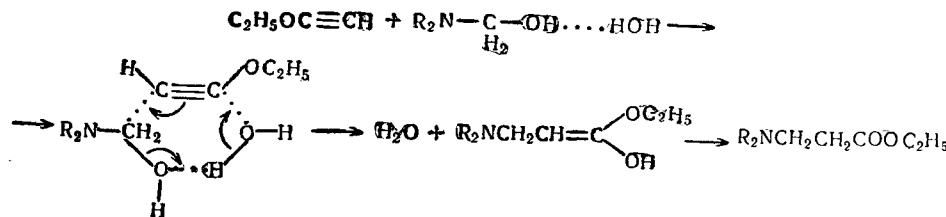


Этиловый эфир этилтиопропиоловой кислоты присоединяет амины к α -атому углерода. Так, при нагревании с диэтиламином образуется продукт присоединения с выходом 74%⁵⁹:

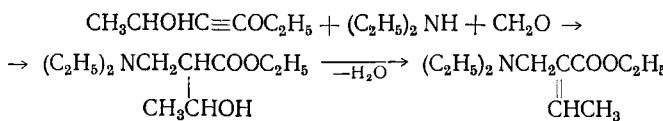


Подобным же образом реагируют с аминами анилид этилтиопропиоловой кислоты и 1-(этилтио)-1-бутин-3-он⁶⁰.

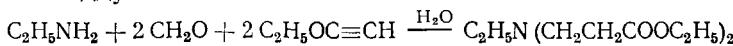
Алcoxиацетилены легко реагируют с аминами и формальдегидом. Так, этоксиацетилен реагирует с диэтиламином и водным формальдегидом при комнатной температуре^{49, 61}. Вместо основания Манниха в этом случае получают этил-(β -диэтиламино)-пропионат. Аренс полагает, что при этом вначале образуется метилоламин, который затем в гидратированной форме реагирует с этоксиацетиленом. Причем здесь происходит не замещение ацетиленового атома водорода на аминометильную группу, а электрофильное присоединение по тройной связи, которое протекает согласно следующей схеме:



Подобным же образом реагирует и этоксиэтинилметилкарбинол^{49, 62}:



Этоксиацетилен с первичными аминами и водным формальдегидом образует бисаддукт⁴⁹:

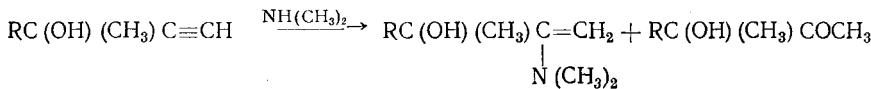


Вероятно, электрофильным присоединением к тройной связи можно объяснить и легкость взаимодействия алкилацетиленов с аминами и формальдегидом по сравнению с ацетиленом; распад промежуточного продукта присоединения в этом случае приводит к образованию основания Манниха.

Этилтиоацетилен, в отличие от этоксиацетиlena, реагирует с диэтиламином и формальдегидом лишь при кипячении в дioxсане⁶³. В этом случае образуется продукт замещения ацетиленового водорода на аминометильную группу с количественным выходом.

5. Взаимодействие ацетиленовых спиртов, их производных и ацетиленовых окисей с аминами и аммиаком

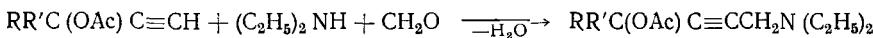
Литературные данные по присоединению аминов к тройной связи ацетиленовых спиртов ограничиваются работой Варталяна и Баданяна⁶⁴. Авторы сообщают, что при нагревании диметилэтилкарбинола и метилэтилкарбинола с водным раствором диметиламина при 100—120° образуются виниловые аминоспирты, которые в условиях эксперимента частично гидролизуются:



Аналогично реагируют 1-этинилциклогексанол-1 и 2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-4-пиранол.

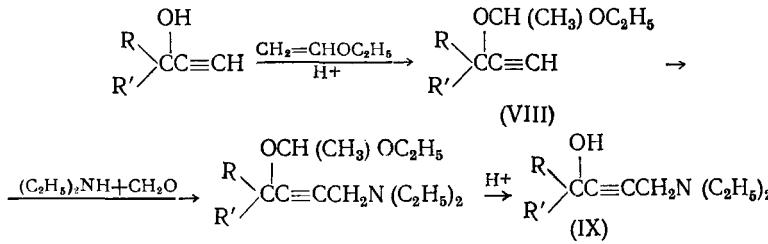
Ацетиленовые спирты и их производные реагируют с аминами в условиях аминометилирования по ацетиленовому атому водорода.

Если сами α -этинилкарбинолы со вторичными аминами и формальдегидом при 80° образуют соответствующие соединения с невысокими выходами, то их ацетаты образуют основания Манниха с выходом 50—90%^{45, 65}:



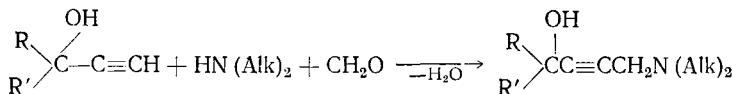
Однако этот метод получения аминоспиртов неприменим для случая, когда R или R' ароматические радикалы, так как соответствующие исходные ацетиленовые спирты неустойчивы в кислых и щелочных средах.

Швехгеймер⁶⁶ применил для синтеза аминопроизводных ацетиленовых спиртов обходный путь:



Взаимодействие ацеталей (VIII) с парапормом и диэтиламином проходит при многочасовом нагревании смеси в диоксане и приводит к образованию аминоацеталей (IX) с выходом 75—97%.

Либман и Кузнецова аминометилировали третичные этинилкарбиналы в присутствии соединений меди при 80—90°. Реакция проходит быстро с 80—95%-ным выходом ⁶⁷:

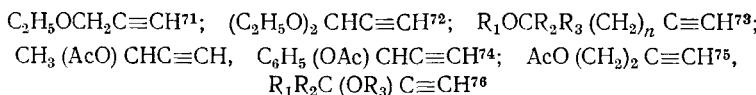


В этих же условиях синтезированы аминоспирты строения $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} \cdot (\text{OH})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{N}(\text{Alk})_2$ с выходом 83—95% ⁶⁸.

4-Пентин-1-ол реагирует с диэтиламином и формальдегидом при нагревании до 40—50° в присутствии солей меди, образуя с выходом 69% 6-диэтиламино-4-гексин-1-ол ^{69, 70}:



В реакцию аминометилирования вступают также аллокси- и ацил-оксипроизводные алкилацетиленов:



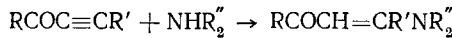
Малую реакционную способность подвижного водорода ацетиленовых спиртов в реакциях замещения на аминометильную группу некоторые авторы объясняют электронодонорным влиянием гидроксила ⁶⁷. Они считают, что смещение электронов гидроксильной группы в сторону ацетиленового водорода пассивирует его, затрудняя протонизацию.

Присоединение аминов и аммиака к окисям ацетиленового и винил-ацетиленового рядов происходит не по тройной связи, а с раскрытием окисного кольца по правилу Красусского ^{77—81}.

6. Взаимодействие ацетиленовых и диацетиленовых кетонов с аминами и аммиаком

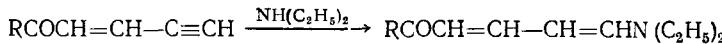
Ацетиленовые и диацетиленовые кетоны, а также ацетиленовые дикетоны легко присоединяют амины к тройной связи. Аминогруппа вступает в β -положение к карбонильной группе. Карбонильная группа, являясь сильным акцептором электронов, усиливает электрофильность тройной связи и облегчает нуклеофильное присоединение.

Ацетиленовые кетоны присоединяют первичные и вторичные амины и аммиак уже при комнатной температуре, образуя β -аминоэтиленовые кетоны с выходом 36—97% ^{82—84}:



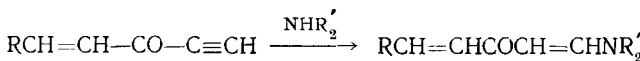
где R = алкил, арил.

В случае сопряженных ацетилен-этиленовых кетонов присоединение амина происходит в аналогичных условиях по тройной связи ⁸³:

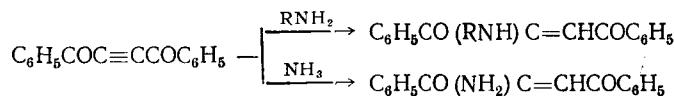


где R = алкил.

Кетоны, в которых карбонильная группа находится между двойной и тройной связями, также присоединяют амины к тройной связи ⁸³:

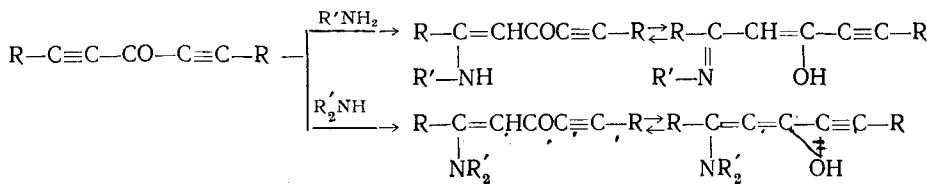


Дикетоны ацетиленового ряда также легко реагируют с аминами и аммиаком. Дибензоилацетилен с аминами и аммиаком образует соответствующие продукты присоединения^{85, 86}:

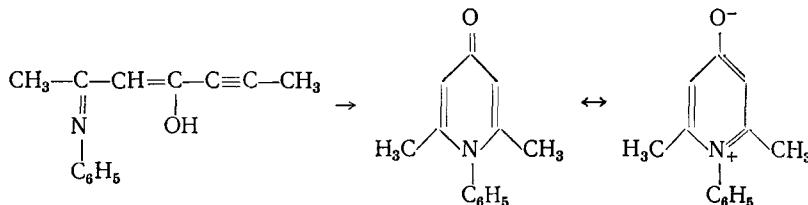


где R=алкил, арил.

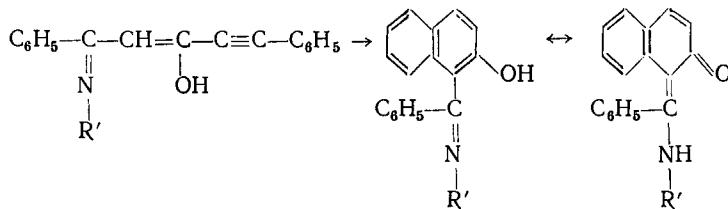
Диацетиленовые кетоны легко присоединяют аммиак, первичные и вторичные амины на холода или при нагревании до 50°⁸⁷⁻⁹¹:



Продукты присоединения вторичных аминов термически стабильны. Продукты присоединения первичных аминов при нагревании до 150° изомеризуются в γ-пиридоны, если R=алкил:

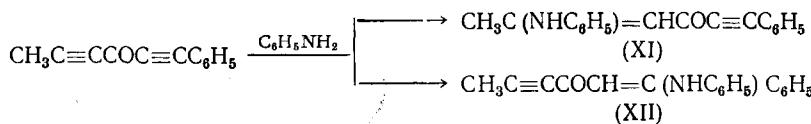


Если R=арил изомеризация идет в двух направлениях; наряду с пирилоном образуется изомерное ему циклическое соединение⁸⁷⁻⁹³:



С анилином реакция начинается при 150° и иногда заканчивается взрывом.

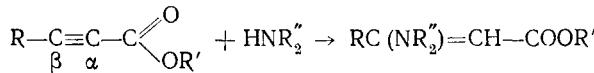
Кетон $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ присоединяет анилин по обеим тройным связям, образуя смесь двух веществ (XI) и (XII) с общим выходом 75%⁹³:



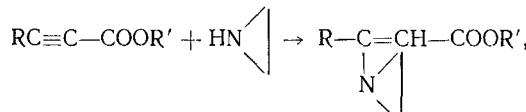
Вещество (XI) находится в смеси в преобладающем количестве; содержание соединения (XII) не превышает 2%.

7. Взаимодействие ацетиленкарбоновых кислот и их эфиров с аминами и аммиаком

Ацетиленкарбоновые кислоты и их эфиры, подобно ацетиленовым кетонам, легко реагируют с аминами, образуя непредельные соединения с аминогруппой в β -положении к карбоксильной группе⁹⁴⁻⁹⁹:

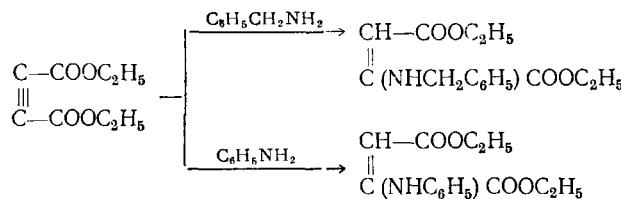


Постовский, Гринблат и другие показали, что циклические вторичные амины присоединяются к эфирам пропиоловой, тетроловой, фенилпропиоловой и ацетилендикарбоновой кислот при охлаждении льдом и последующем нагревании до 30—60°^{98, 99}. В результате реакций образуются моноаддукты с выходом 16—78%.

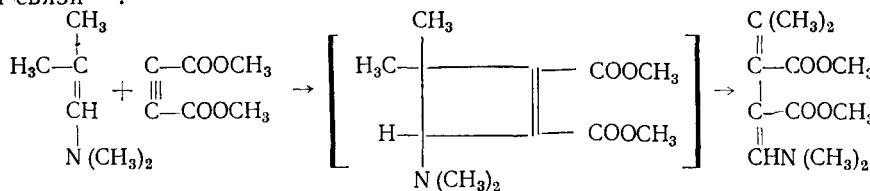


где $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ — остаток циклического амина.

Эфиры ацетилендикарбоновых кислот также легко реагируют с аминами. Так, диэтилацетилендикарбоксилат присоединяет бензиламин и анилин при комнатной температуре, образуя диэтил-N-бензиламинофумарат и диэтил-N-фениламинофумарат. Выход в обоих случаях 63%¹⁰⁰:

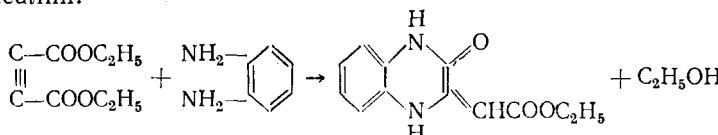


Бранноком и сотрудниками было показано, что эфиры ацетилендикарбоновой кислоты взаимодействуют с третичными енамиинами по двойной связи¹⁰¹:

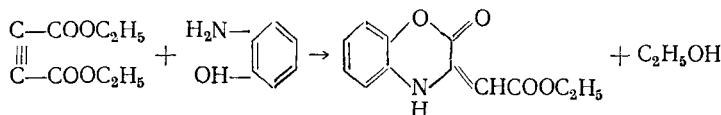


Взаимодействие ацетилендикарбоновой кислоты и ее эфиров с бифункциональными соединениями, такими как *o*-фенилендиамин, *o*-аминофенол, этилендиамин и *o*-аминотиофенол приводит к образованию гетероциклических соединений^{102, 103}. Реакция протекает ступенчато: вначале реагирует одна NH_2 -группа, образовавшийся аддукт затем циклизуется.

Диэтилацетилендикарбоксилат при комнатной температуре образует с *o*-фенилендиамином 2-оксо-3-этоксикарбонилметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин:



Диэтилацетилендикарбоксилат и *o*-аминофенол дают 2-оксо-3-этокси-карбонилметилен-3,4-дигидро-1,4-бензоксазон:

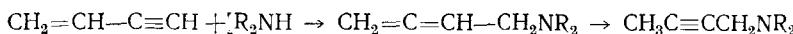


Ацетилендикарбоновая кислота с *o*-фенилендиамином образует 2-оксо-3-карбоксиметилен-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин.

8. Взаимодействие винилацетиленовых углеводородов и их производных с аминами и аммиаком

Присоединение аминов к винилацетилену происходит в положение 1,4 с образованием промежуточного алленового производного, изомеризующегося в диеновый или ацетиленовый амин^{104, 105}.

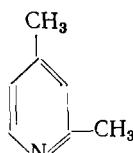
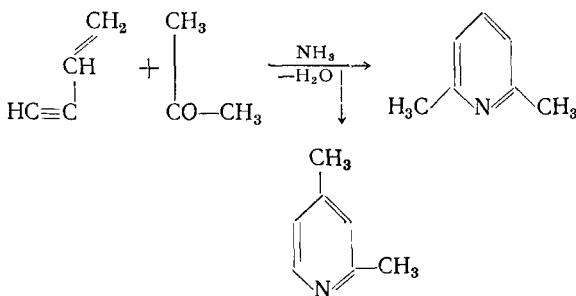
Винилацетилен присоединяет вторичные алифатические амины при нагревании до 100° в водном растворе под давлением, образуя алленовые амины. Если реакция идет в избытке амина, то образующийся алленовый амин перегруппированывается в ацетиленовый^{104, 105}:



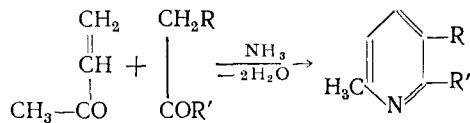
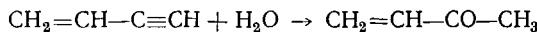
Аналогично реагируют и первичные амины.

Винилацетилен взаимодействует с аммиаком при 250° под влиянием свинцово-кадмневого катализатора, нанесенного на окись алюминия, с образованием алифатических аминов, пиколина и коллидина¹⁰⁵.

Верещагин показал, что винилацетилен конденсируется с аммиаком и кетонами при 350—400° в присутствии кадмневых катализаторов с образованием замещенных пиридинов с выходом от 3 до 80%^{106—108}:

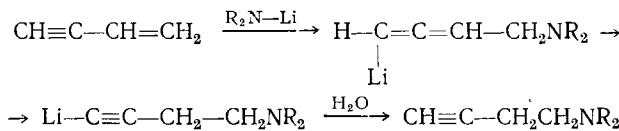


Механизм реакции представляется схемой:

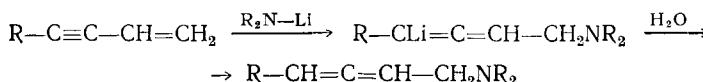


При взаимодействии винилацетилена с пиперидином, морфолином, метиланилином в присутствии соединений меди образуются азотсодержащие непредельные основания, используемые для получения каучуков¹⁰⁵.

Реакцией винилацетиленов и литийдиалкиламидов могут быть получены аддукты, при обработке которых водой образуются амины с концевой ацетиленовой группировкой^{105, 109, 110}

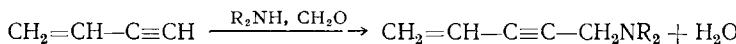


В случае винилалкилацетиленов конечным продуктом реакции являются 1-диалкиламино-4-алкилбутадиены-2,3:



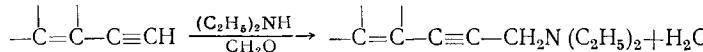
Выход указанных соединений составляет 45—55 %. Исключением является винилметилацетилен, который в условиях этой реакции образует преимущественно димер.

Винилацетилен реагирует со вторичными аминами и формальдегидом (в диоксане) при 100° под давлением с образованием соответствующих оснований¹¹¹:



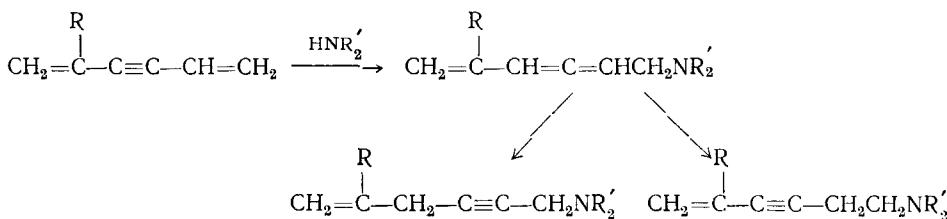
Для разных аминов выходы колеблются от 9 до 91 %.

Назаров и Мицрюков показали, что тщательно очищенный параформ и диэтиламин практически не реагируют с винилацетиленовыми углеводородами¹¹². Только в случае прибавления к реакционной смеси катализитических количеств солей железа (FeCl_3) гладко идет образование аминометильных производных с выходами до 90 %:

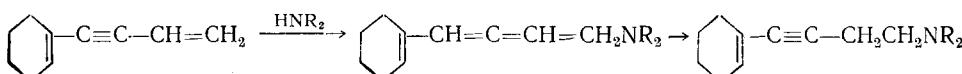


Реакция протекает при нагревании в диоксановом растворе.

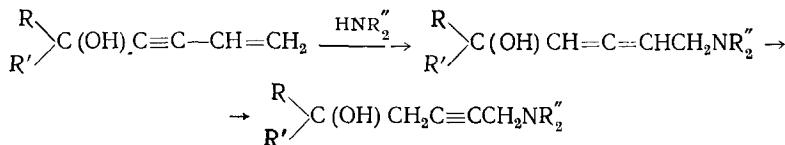
Дивинилацетилен присоединяет вторичные амины в положение 1,4 при нагревании в ампуле до 95—100°^{113, 114}. Образующийся триеновый амин подвергается изомеризации в двух направлениях; в результате получаются аллилацетиленовый и винилацетиленовый амины:



Подобным же образом происходит присоединение диметиламина к дивинилацетиленовым системам, у которых одна винильная группа находится в алициклическом или пирановом кольцах^{113, 115}:

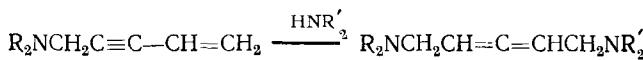


Как показал Вартанян с сотрудниками, присоединение аминов к винилацетиленовым спиртам¹¹⁶⁻¹¹⁸ и их эфирам¹¹⁹ происходит в положение 1,4 при нагревании последних с водным раствором амина и приводит к образованию алленовых аминоспиртов, которые изомеризуются в ацетиленовые (выход более 50%):

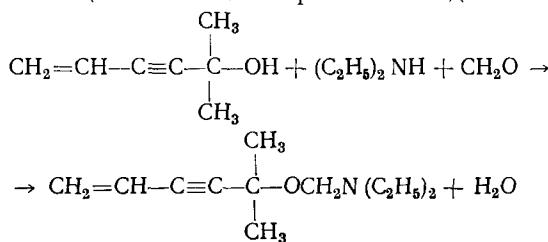


Аналогично ведут себя винилацетиленовые пилеридолы¹²⁰, тетрагидро-4-пиранолы и тетрагидро-4-тиопиранолы¹²¹, винилацетиленовые фенолы и их эфиры¹²².

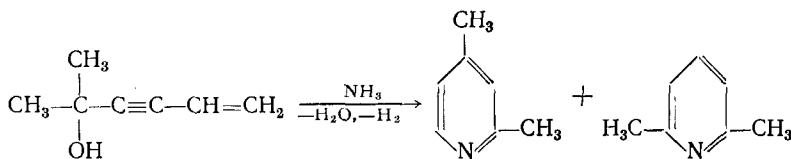
Диалкиламинометилвинилацетилены присоединяют амины в положение 1,4. Образующиеся алленовые диамины не изомеризуются в ацетиленовые¹²³:



Винилацетиленовые спирты вступают в реакцию аминометилирования при кипячении в среде диоксана или бензола, образуя аминометильные эфиры винилацетиленовых спиртов с выходом 43—71%¹²⁴:



Третичные винилацетиленовые спирты вступают в каталитическую конденсацию с аммиаком при 285—470°. В качестве катализаторов использовались, в основном, кадмиеевые и хромовые соединения. В результате реакции образуются пиридиновые основания с низким выходом^{106-108, 125}:



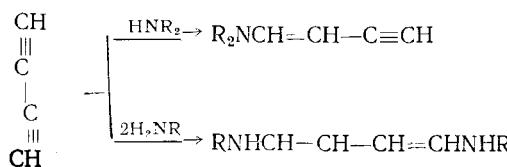
Вторичные винилэтинилкарбинолы при конденсации с аммиаком над кадмиеевыми катализаторами при 400° разлагаются на альдегиды и винилацетилен¹²⁶. Образующийся альдегид реагирует с аммиаком с образованием пиридиновых оснований. Винилацетилен в этой реакции не участвует.

9. Взаимодействие диацетилена с аминами

В первом патентном сообщении об этой реакции указывается, что диацетилен взаимодействует с диэтиламином при 45° в присутствии солей меди или серебра с образованием диэтиламинобутена¹²⁷.

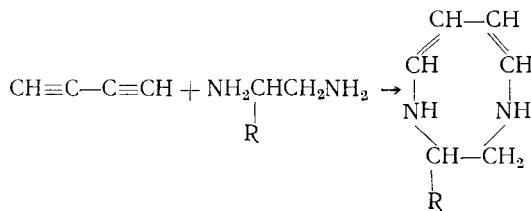
Позднее Петров и сотрудники показали, что реакция диацетилена со вторичными аминами осуществляется на холода без катализатора в бензольном растворе с образованием 1-диалкиламинобутен-1-ина-3¹²⁸.

Результаты систематического исследования взаимодействия диацетилена с аминами и аминоспиртами освещены в работах Шостаковского с сотрудниками^{129–137}. Авторы показали, что реакция диацетилена с аминами алифатического ряда протекает при комнатной температуре при пропускании диацетилена через амин. Очевидно, сильноосновные амины оказывают катализическое действие на ход этой реакции. Направление присоединения аминов к диацетилену существенно зависит от природы амина. Вторичные амины присоединяются к диацетилену в положение 1,2 с образованием N,N-диалкиламино-1-бутен-1-инов-3 с выходом 60–70%. Первичные амины взаимодействуют с диацетиленом в аналогичных условиях, присоединяясь в положение 1,2 и 3,4 и образуя с выходом 80% N-алкилдиамино-1,4-бутадиены-1,3^{130, 132, 135}.



Непредельные первичные и вторичные амины, такие как аллил- и диаллиламины, реагируют подобным же образом¹³⁷.

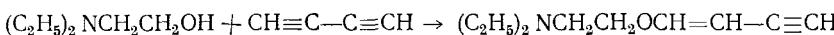
С бифункциональными соединениями (диаминами и этаноламином) диацетилен реагирует значительно энергичнее, чем с алифатическими аминами¹³⁴. Продуктами реакции с 1,2-пропилендиамином и этилендиамином являются гетероциклические соединения: диаза-1,4-метил-2-циклооктадиен-5,7 и диаза-1,4-циклооктадиен-5,7 соответственно. Выходы указанных соединений составляют 55–70%:



где R = H, CH₃.

Сmonoэтаноламином диацетилен реагирует по двум тройным связям, образуя линейный продукт присоединения в положение 1,4¹³⁴.

Диалкиламиноспирты реагируют с диацетиленом, присоединяясь к тройной связи в положение 1,2^{129, 131}. Реакция протекает экзотермично без участия дополнительного катализатора и приводит к образованию соответствующих этиниловиниловых эфиров с выходом 80–90%:



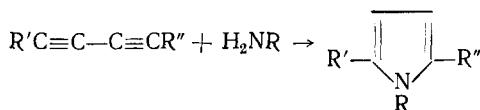
Все перечисленные выше реакции диацетилена с аминами, аминоспиртами и диаминами протекают стереоспецифично с образованием *цис*-изомеров^{133, 134, 135}.

Приведенные реакции показывают поразительную разницу в поведении диацетилена и ацетилена при их взаимодействии с аминами, аминоспиртами и диаминами. Исключительная легкость взаимодействия алкиламинов и этаноламинов с диацетиленом обусловлена, по-видимому, прежде всего тем, что нуклеофильное присоединение по тройной связи диацетилена активируется второй этинильной группой, выступающей по отношению к первой в качестве электроноакцепторного заместителя.

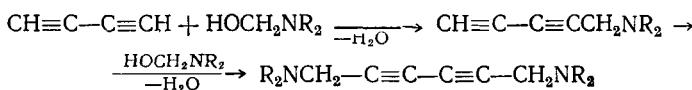
Но здесь нельзя не учитывать также роль второго компонента, т. е. аминосоединения, обладающего основными свойствами. Так, ароматические амины (анилин, метиланилин) в аналогичных условиях не вступают в реакцию, так как их основные свойства понижены вследствие сопряжения неподеленных *p*-электронов азота с π -электронами ядра.

Взаимодействие диацетиlena со спиртами жирного ряда, не содержащими аминогруппу, протекает только при 70—100° под влиянием щелочного катализатора^{138, 139}.

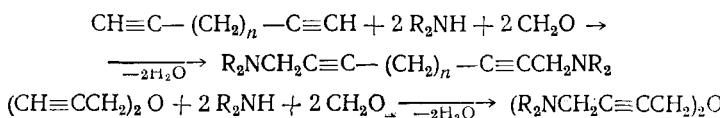
Дизамещенные диацетилены $R'C\equiv C - C\equiv CR''$, где R' и R'' являются алифатическими, ароматическими и гетероциклическими радикалами, взаимодействуют с первичными алифатическими и ароматическими аминами в присутствии небольших количеств полухлористой меди с образованием тризамещенных пирролов¹⁴⁰:



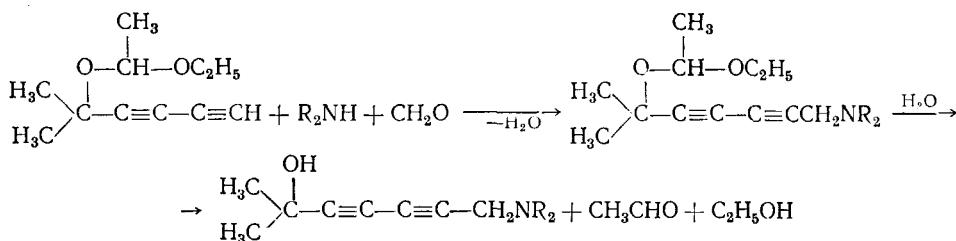
Диацетилен может вступать в реакцию со смесью вторичного амина и параформальдегида в присутствии солей меди или серебра¹⁴¹. Предполагается, что реакция протекает через промежуточное образование метилоламина, приводя к моно- или дизамещенным продуктам



Диацетиленовые соединения с изолированными тройными связями реагируют с аминами и формальдегидом в растворе диоксана с медным катализатором при $80-100^\circ$, а диацетиленовые эфиры при 80° с образованием соответствующих диаминов ¹⁴²⁻¹⁴⁴:



Легко, при нагревании, взаимодействуют с аминами и формальдегидом по подвижному атому водорода ацетальное производное и ацетат 2-метилгексадиин-3,5-ола-2. При этом с хорошим выходом образуются диацетиленовые аминоспирты¹⁴⁵:



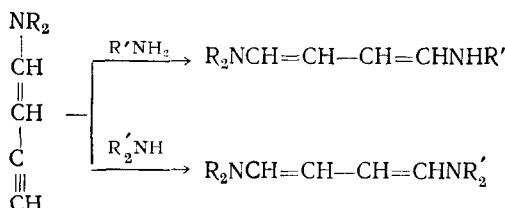
10. Взаимодействие этинилвиниловых соединений, содержащих гетероатом в α -положении к кратным связям, с аминами

Исследование соединений строения $\text{RXCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{X}=\text{O, N, S}$) было проведено за последние несколько лет в связи с развитием работ по химии диацетиленов.

Способность этих соединений к реакциям нуклеофильного присоединения

нения по сравнению с диацетиленом понижена и приближается к реакционной способности винилацетиленовых производных.

Присоединение аминов к этинилвиниламинам происходит в положение 3,4. В результате реакции образуются 1,4-замещенные диены с выходом до 80% ^{132, 133, 135}. Выход продукта реакции и условия реакции определяются природой присоединяющегося амина:

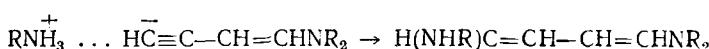


Присоединение аминов к тройной связи этинилвиниламинов, вопреки правилу Марковникова, не соответствует электронным смещениям в их молекулах.



Смещение электронной плотности в аминобутенинах, обусловленное сопряжением электронной пары атома азота с ениновой системой, подтверждено исследованием интенсивности и положения полос поглощения валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$ в этих соединениях, а также определением дипольного момента для N,N -диэтиламино-1-бутен-1-ина-3 ¹⁴⁶⁻¹⁴⁹.

Эти реакции можно также трактовать как электрофильное присоединение аммониевого иона к месту наибольшей электронной плотности ¹⁵⁰:



Образование положительно заряженных ионов, по-видимому, объясняется переносом протона вследствие реакции автопротолиза аминов, которые действуют в данном случае как амфипротонные растворители:



Образованию аммониевых ионов может способствовать присутствие следов влаги. Известно, например ⁴⁹, что присоединение аминов к алкоксиацетилену катализируется водой.

Присоединить амины к кислород- и серусодержащим аналогам этинилвиниламинов в аналогичных условиях не удается.

За время пребывания статьи в редакции опубликована работа по присоединению водных и сухих аминов к диметилдиацетиленкарбонолу ¹⁵¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bohlmann, Angew. Chemie, **69**, 82 (1957).
2. C. Gardner, V. Kerrigan, I. D. Rose, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 780.
3. W. Reppe и другие, Ann., **601**, 81 (1956).
4. R. Furter, Diss. Dokt. techn. Wiss. Eidgenoss. Tech. Hochschule, Zürich, 1956.
5. W. Reppe, Ann., **596**, 12 (1955).
6. C. W. Kruse, R. F. Kleinschmidt, J. Am. Chem. Soc., **83**, 213 (1961).

7. C. Gardner, V. Kerrigan, I. D. Rose, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1949**, 789.
8. J. J. P. Staudinger, K. H. W. Tuerck, Англ. пат. 573752 (1945); C. A., **43**, Р 3031 (1949).
9. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 328.
10. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Там же, **1953**, 368.
11. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Там же, **1954**, 1111.
12. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Там же, **1955**, 913.
13. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Там же, **1957**, 75.
14. W. H. Watapanee, L. E. Sapolon, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2825 (1957).
15. Т. Г. Гарьковец, И. П. Цукерваник, ЖХХ, **26**, 1656 (1956).
16. Н. С. Козлов, С. Я. Чумаков, ЖПХ, **32**, 1149 (1959).
17. И. Ф. Крюк, ЖХХ, **10**, 1507 (1940).
18. Shigeki Horie, Nippon Kagaku Zasshi, **78**, 1171 (1957); C. A., **54**, 5613f (1960).
19. Shigeki Horie, Nippon Kagaku Zasshi, **78**, 1795 (1957); C. A., **53**, 21868c (1959).
20. Р. Д. Оболенцев, Ю. Н. Усов, Ю. В. Еньков, ЖХХ, **24**, 252 (1954).
21. W. E. Hanford, D. L. Fuller, Ind. Eng. Chem., **40**, 1171 (1948); C. A., **42**, 5839d (1948).
22. Л. Б. Фишер, Усп. химии, **27**, 589 (1958).
23. J. Furukawa, T. Ando, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **31**, 139 (1953); C. A., **49**, 6155b (1955).
24. Sh. Murahashi, S. Otuka, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., **7**, 121 (1950); C. A., **45**, 9052a (1951).
25. R. Nozu, S. Kunitika, E. Nisimura, J. Chem. Soc., Japan, **62**, 179 (1941); C. A., **37**, 4399⁹ (1943).
26. T. Ishiguro, E. Kitamura, S. Kubota, J. Pharm. Soc., Japan, **71**, 556 (1951); C. A., **46**, 5031 (1952).
27. R. Meyer, H. Wesche, Ber., **50**, 434 (1917).
28. G. Bredig, E. Elöd, E. Demme, Ztschr. Elektrochem., **36**, 991 (1930); C. A., **25**, 1176⁵ (1931).
29. J. Amiel, G. Nomine, C. r., **224**, 483 (1947); C. A., **41**, 5091a (1947).
30. R. S. Наппер, Sh. Swann, мл., Ind. Eng. Chem., **41**, 325 (1949); C. A., **43**, 3778f (1949).
31. F. Runge, H. Hummel, Chem. Tech., **3**, 163 (1951); C. A., **46**, 2541b (1952).
32. T. Ishiguro, E. Kitamura, S. Kubota, N. Tabata, J. Pharm. Soc. Japan, **72**, 607 (1952); C. A., **47**, 2685c (1953).
33. Hua Hsueh Tung Pao, **1958**, 659; C. A., **56**, 4615f (1962).
34. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, **47**, 707 (1915); J. Prakt. chemie [2], **107**, 1109 (1924).
35. J. K. Jurjew, Ber., **69**, 441 (1936).
36. G. G. Schneider, H. Bock, H. Häusser, Ber., **70**, 425 (1937).
37. C. W. Kruse, R. F. Kleinschmidt, J. Am. Chem. Soc., **83**, 216 (1961).
38. I. D. Rose, R. A. Gale, J. Chem. Soc., **1949**, 792.
39. K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Thweatt, J. Org. Chem., **28**, 1462 (1963).
40. J. A. Loritsch, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1462 (1939).
41. А. Н. Кост, П. Б. Терентьев, Т. Завада, ДАН, **130**, 326 (1960).
42. V. Wolf, W. Block, Ann., **637**, 119 (1960).
43. F. G. Pearson, Ам. пат. 2558875 (1951); C. A., **46**, 1580g (1952).
44. K. N. Campbell, F. C. Fatora, B. K. Campbell, J. Org. Chem., **17**, 1141 (1952).
45. E. R. H. Jones, I. Marszak, H. Bader, J. Chem. Soc., **1947**, 1578.
46. C. Mannich, F. T. Chang, Ber., **66**, 418 (1933).
47. K. Schlägl, H. Pelonsek, Monatsch. chem., **92**, 51 (1961); C. A. **55**, 22227h (1961).
48. I. D. Rose, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1949**, 782.
49. J. F. Arens, «Advances in organic chemistry», **2**, 1118 (1960).
50. J. F. Arens, Th. R. Rix, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap Proc., **B57**, 275 (1954).
51. H. C. Volger, J. F. Arens, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **77**, 1170 (1958).
52. J. F. Arens, Th. R. Rix, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap, **B57**, 281 (1954).
53. J. F. Arens, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **74**, 271 (1955).
54. J. F. Arens, Th. R. Rix, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap, **B57**, 270 (1954).
55. J. F. Arens, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **74**, 769 (1955).
56. J. F. Arens, J. G. Bonnema, D. H. Koerts, Там же, **74**, 1040 (1955).
57. J. C. W. Postma, J. F. Arens, Там же, **75**, 11377 (1956).
58. J. Starting, H. J. Backer, Там же, **73**, 709 (1954).
59. J. Bonnema, H. J. Alkema, J. F. Arens, Там же, **79**, 937 (1960).

60. J. Воппема, J. F. Agens, Там же, **79**, 1137 (1960).
61. J. F. Agens, D. H. Koerts, P. Plieger, Там же, **75**, 1454 (1956).
62. H. Vieregge, J. F. Agens, Там же, **76**, 546 (1957).
63. H. J. Boonstra, J. F. Agens, Там же, **79**, 866 (1960).
64. C. A. Вартанян, Ш. А. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, **17**, 191 (1964).
65. H. P. W. Huggill, I. D. Rose, J. Chem. Soc., **1950**, 335.
66. Г. А. Швехаймер, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1265.
67. Н. М. Либман, С. Г. Кузнецов, ЖОХ, **30**, 1197 (1960).
68. Н. М. Либман, С. Г. Кузнецов, ЖОХ, **31**, 2283 (1961).
69. R. Paul, S. Tschelitcheff, Bull. Soc. chim. France, **1953**, 417.
70. R. Paul, S. Tschelitcheff, С. р., **230**, 1872 (1950).
71. I. Marszak, M. Diamant, J. D. Guermont, Mem. serv. chim. état. (Paris), **35**, 67 (1950).
72. A. Dornow, F. Ische, Ber., **89**, 870 (1956).
73. J. P. Guermont, Bull. Soc. chim. France, **1953**, 386.
74. C. B. Clarke, A. R. Pinder, J. Chem. Soc., **1958**, 386.
75. I. Marszak, A. R. Marszak-Fleury, R. Epstein и другие, Mem. serv. chim. état. (Paris), **36**, 411 (1951).
76. G. F. Неппоп, A. P. Boisselle, J. Org. Chem., **26**, 2677 (1961).
77. Ф. Я. Первое, Н. И. Кудряшова, ЖОХ, **23**, 1673 (1953).
78. Ф. Я. Первое, Е. М. Кузнецова, ЖОХ, **28**, 2360 (1958).
79. Ф. Я. Первое, Е. М. Векшина, Л. Н. Суренкова, Вестник ЛГУ, **1957**, вып. I, № 4, 134.
80. В. М. Альбицкая, Е. М. Бляхман, А. А. Петров, ЖОХ, **30**, 2267 (1960).
81. Т. Илометс, ЖОХ, **30**, 1190 (1960).
82. I. Hirao, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., **57**, 62 (1954); С. А., **49**, 3185 (1955).
83. K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1946**, 45.
84. K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, Там же, **1946**, 945.
85. G. Dupont, Bull. Soc. chim. France, **41**, 1167 (1927).
86. J. Ballet, Там же, **41**, 1170 (1927).
87. J. Chauvelier, С. р., **224**, 476 (1947).
88. J. Chauvelier, С. р., **226**, 677 (1948).
89. J. Chauvelier, Ann. chim., [12], 3, 393 (1948).
90. Ch. Prevost, J. Chauvelier, С. р., **224**, 1232 (1947).
91. J. Chauvelier, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 734.
92. J. Chauvelier, С. р., **212**, 793 (1941).
93. J. Chauvelier, M. Eugene, Bull. Soc. chim. France, **1950**, 272.
94. S. Ruhemann, A. Cunningham, J. Chem. Soc., **75**, 954 (1899).
95. F. Feist, Ann., **345**, 100 (1906).
96. F. Straus, W. Voss, Ber., **59**, 1681 (1926).
97. F. Gray, H. S. Mosher, F. C. Whitmore, T. S. Oakwood, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3577 (1951).
98. И. Я. Постовский, Е. И. Гринблат, Л. Ф. Трефилова, ЖОХ, **31**, 400 (1961).
99. Е. И. Гринблат, И. Я. Постовский, ДАН, **133**, 847 (1960).
100. Y. Iwanami, Nippon Kagaku Zasshi, **82**, 634 (1961); С. А., **56**, 10007a (1962).
101. K. C. Влаппок, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt, J. Org. Chem., **28**, 1464 (1963).
102. Y. Iwanami, Nippon Kagaku Zasshi, **82**, 778 (1961).
103. I. Iwanami, Там же, **83**, 100 (1962).
104. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **78**, 107 (1956).
105. А. А. Петров, Усп. химии, **29**, 1049 (1960).
106. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 715.
107. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Изв. СО АН СССР, **1959**, 89.
108. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Там же, **1959**, 52.
109. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, **126**, 1278 (1959).
110. В. А. Кормер, А. А. Петров, ЖОХ, **30**, 918 (1960).
111. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1958 (1935).
112. И. Н. Назаров, Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 335.
113. С. А. Вартанян, Усп. химии, **33**, 517 (1964).
114. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, **11**, 343 (1958).
115. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, **13**, 141 (1960).
116. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, **9**, 107 (1956).
117. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, **10**, 347 (1957).

118. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, **12**, 37 (1959).
119. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, **11**, 185 (1958).
120. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, **12**, 367 (1959).
121. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, **13**, 133 (1960).
122. С. А. Вартанян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Там же, **14**, 255 (1961).
123. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Там же, **17**, 407 (1964).
124. Е. С. Лагучева, ЖОХ, **27**, 1518 (1957).
125. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1440.
126. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Там же, **1960**, 1629.
127. W. Franke, W. Tiegle, Пат. ФРГ 844155 (1952); С. А., **48**, Р6460а (1954).
128. А. А. Петров, И. А. Маретина, ЖОХ, **29**, 2458 (1959).
129. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 794.
130. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Там же, **1959**, 1690.
131. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ЖОХ, **30**, 75 (1960).
132. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ЖОХ, **30**, 3179 (1960).
133. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Б. В. Лопатин, ДАН, **135**, 101 (1960).
134. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ДАН, **146**, 376 (1962).
135. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2217.
136. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ДАН, **153**, 1353 (1963).
137. Л. В. Кондратьева, И. А. Чекулаева, М. Ф. Шостаковский, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 160.
138. T. Hergertz, Beg., **85**, 475 (1952).
139. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, **114**, 1250 (1957).
140. J. Reisch, K. E. Schulte, Angew. Chemie, **73**, 241 (1961).
141. I. W. Sorenshaver, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon monoxide chemistry, 1949, стр. 305.
142. J. P. Guermont, С. г., **237**, 1098 (1953).
143. J. P. Guermont, Mem. Serv. chim. état., **40**, 147 (1955).
144. J. P. Guermont, I. Magszak, С. г., **235**, 252 (1952).
145. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1069.
146. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, И. А. Чекулаева, Е. П. Грачева, Л. В. Кондратьева, М. Ф. Шостаковский, Оптика и спектроскопия, сб. статей, **1963**, № 2, 178.
147. Е. А. Гастилович, Д. Н. Шигорин, Е. П. Грачева, И. А. Чекулаева, М. Ф. Шостаковский, Оптика и спектроскопия, **10**, 595 (1961).
148. А. А. Петров, К. С. Мингалева, И. А. Маретина, В. Д. Немировский, ЖОХ, **30**, 2248 (1960).
149. А. А. Петров, В. Б. Лебедев, И. А. Маретина, Н. В. Елсаков, ЖОХ, **32**, 1711 (1962).
150. А. А. Петров, Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **7**, 332 (1962).
151. С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Т. О. Бабаян, ЖОрХ, **1**, 37 (1965).

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