

УДК 547.29 : 547.39

β-ЭЛИМИНИРОВАНИЕ В РЯДУ β-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

П. Ф. Буцкус и Г. И. Денис

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. β-Замещенные пропионовые кислоты	1999
2. Эфиры β-замещенных пропионовых кислот	2001
3. Амиды β-замещенных пропионовых кислот	2003
4. Нитрилы β-замещенных пропионовых кислот	2004
5. Реакции алкилирования при помощи β-замещенных пропионовых кислот и их производных	2008
6. Механизм реакций β-элиминирования	2010

Давно известна склонность β-замещенных пропионовых кислот и их производных к реакциям β-элиминирования:



где А=галонд, HO, RO, RS, RSO₂, H₂N, RNH, (R)₂N и др; X=COOH, COOR, CONH₂, CN.

Эти реакции представляют как теоретический, так и препаративный интерес. Между тем до последнего времени отсутствовал какой-либо обобщенный материал по этому вопросу. Настоящий обзор охватывает фактический материал по β-элиминированию β-замещенных пропионовых кислот, их эфиров, амидов и нитрилов.

1. β-замещенные пропионовые кислоты

β-Галоидпропионовые кислоты превращаются в акриловую кислоту (АК) при перегонке¹, при нагревании под давлением², в вакууме³, в присутствии активированного угля³ или окиси алюминия⁴, при кипячении с водой⁵ и водными растворами щелочей⁵⁻¹¹, при действии на них карбоната натрия¹¹, карбоната¹² или окиси¹¹⁻¹³ свинца, алкоголятов щелочных металлов⁶, акрилата натрия¹⁴ и диэтиланилина^{9, 10}. Некоторые попытки синтезировать β-аланин и его метиловый эфир из β-бромпропионовой кислоты привели к получению АК¹⁵. При действии избытка окиси серебра на β-иодпропионовую кислоту образуется полимер АК¹⁶⁻¹⁸.

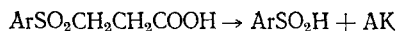
В 1862 г. Бейльштейн¹² заметил, что при нагревании солей β-оксипропионовой кислоты при 200—250° образуются соли акриловой и диакриловой кислот. Позже это явление наблюдал также Вислиценус^{13, 19}. Из β-оксипропионовой кислоты при нагревании до кипения и при перегонке самой кислоты и ее солей с серной кислотой образуется АК^{12, 13, 19-22}. При упаривании с соляной кислотой β-оксипропионовая кислота превращается в полимер АК¹⁶⁻¹⁸. АК получают из смеси β-оксипропионовой кислоты, ди — АК и полимера АК²³, а также из этиленциангидрида²⁴⁻²⁸.

β -Алкоксипропионовые кислоты (содержащие алкоксигруппу от C_1 до C_{17}) при $190-225^\circ$ в присутствии щелочных или щелочноземельных солей тех же кислот дают с хорошим выходом АК²⁹. Нагревание β -этоксипропионовой кислоты в присутствии β -толуолсульфокислоты и гидрохинона приводит к смеси АК и ее этилового эфира^{30, 31}. По патентным данным³², β -дикарбоксидиэтиловый эфир в газовой фазе при $150-185^\circ$ на активированном угле, пропитанном фосфорной кислотой дает АК. β -Карбоксиэтиловые эфиры одно- и двухатомных фенолов в щелочной среде дают продукты декарбоксиэтилирования³³⁻³⁸. β -Ацетоксипропионовая кислота при кратковременном нагревании до $180-190^\circ$ в присутствии гидрохинона разлагается по схеме³⁹:



Выход АК — 77%. Изучено удаление β -карбоксиэтильной группы у эфиров фосфорной кислоты⁴⁰⁻⁴³. Исходя из α - и β -замещенных β -оксипропионовых кислот и их эфиров по оксигруппе разработаны методы синтеза α - и β -замещенных акриловых кислот⁴⁴⁻⁵⁹.

Расщепление β -карбоксиэтиларилсульфонов при кипячении их с 10%-ным водным раствором едкой щелочи идет по схеме⁶⁰:



Мульдер⁶¹ наблюдал, что β -аминопропионовая кислота при нагревании около температуры плавления разлагается на АК и аммиак. Аналогично разлагается β -диэтиламинопропионовая кислота (160°)⁶²:



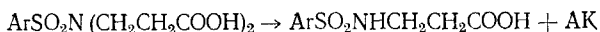
Бетаин β -триметиламинопропионовой кислоты, нагретый до температуры плавления, дает аммониевую соль АК⁶³. Изучена реакция декарбоксиэтилирования N -(β -карбоксиэтил)- α -аминокислот³⁴. Нагревание β, β' -дикарбоксидиэтиламина с фталевым ангидридом приводит к образованию с количественным выходом N -(β -карбоксиэтил)-фталимида и АК⁶⁴.

При попытках циклизации N -(β -карбоксиэтил)- N -ацил- p -анизидинов в соответствующие хинолоны имеет место декарбоксиэтилирование⁶⁵. При нагревании N -(α -нафтил)- β -аминопропионовой кислоты в течение 2—3 минут⁶⁶ при 220° образуется α -нафтиламин и АК.

По данным Родионова и сотрудников⁶⁷, при нагревании β -(β -нафтил)- β -(ω -фенилуреидо)-пропионовой кислоты с разбавленной соляной кислотой иногда вместо циклизации ее в соответствующий дигидроурацил образуется β -(β -нафтил)-акриловая кислота. Попытка получить 1-метил-4-нафтил-2-тиодигидроурацил из β -(метиламино)- β -(β -нафтил)-пропионовой кислоты при нагревании ее с роданатом калия в присутствии соляной кислоты не удалась. Из реакционной смеси выделена только β -(β -нафтил)-акриловая кислота. В некоторых случаях при циклизации β -алкил- и β -арил- β -гуанидинопропионовых кислот наблюдается отщепление гуанидина и образование α , β -непредельной кислоты^{67, 68}. Была предпринята⁶⁹ попытка синтезировать β -(2-тиенил)- β -аланин кислотным гидролизом 6-(2-тиенил)-дигидроурацила, однако вместо β -аминокислоты авторы получили β -(2-тиенил)-акриловую кислоту.

При нагревании продуктов N, N -дикарбоксиэтилирования бензолсульфамида⁷⁰, p -толуолсульфамида⁷¹ и сульфаниламида⁷² с 10%-ным водным раствором едкого кали происходит удаление одной β -карбокси-

этильной группы и образуются N-монокарбоксиэтильные производные арилсульфамидов (выход 60—86 %):



Количественное отщепление β-карбоксиэтильной группы⁷³ достигнуто обработкой щелочного раствора N-индолил-β-пропионовой кислоты водяным паром, перегретым до 250—270°. Позже в аналогичных условиях этот процесс наблюдали другие исследователи⁷⁴. Если в раствор N,β-дикарбоксиэтилированного индола в 50%-ном едком кали пропускать водяной пар, перегретый до 280°, в течение 30—40 минут, то образуется β-индолил-β-пропионовая кислота⁷⁵ с выходом 82%. В этих условиях аналогично ведет себя также N,β-дикарбоксиэтилированный α-метилиндола⁷⁵. Выход продукта его N-декарбоксиэтилирования равен 80%. Из вышесказанного видно, что β-карбоксиэтильная группа может отщепляться, если находится у индола в положении 1, и устойчива, — если находится в положении 3^{73—78}.

β-Индазилпропионовая кислота в процессе перегонки при пониженном давлении разлагается с образованием индазола и АК⁷⁹. Эфрос и Порай-Кошиц⁸⁰ при нагревании β-карбоксиэтилированного бензиимидазола с водными растворами кислот и щелочей получили бензиимидазол. В то же время им не удалось удалить β-карбоксиэтильную группу от карбоксиэтилированного 2-метилбензиимидазола. Производные пиридина, содержащие у атома азота кольца β-карбоксиэтильную группу, при нагревании выше их температур плавления и при действии водного раствора едкого натра разлагаются с образованием пиридина, α- и β-окси, α-амино и γ-метил-α-аминопиридинов, а также АК^{35, 81—83}.

Пиролиз и действие концентрированного водного раствора едкой щелочи на N-(β-карбоксиэтил)-пиридон-2 дает продукт декарбоксиэтилирования и АК⁸⁴. Попытки превращения некоторых замещенных N-(β-карбоксиэтил)-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов в соответствующие N-этил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолины были неудачны, так как во всех испытанных условиях вместо ожидаемого декарбоксилирования наблюдалось декарбоксиэтилирование⁸⁵.

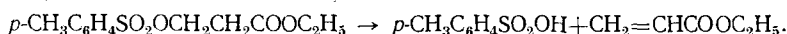
Известны также другие указания на декарбоксиэтилирование^{35, 86—93}, на удаление одной арильной группы у β,β-триарилзамещенных пропионовых кислот^{94—96}. Связь β-карбоксиэтильной группы с атомом кремния более прочна, чем связь других алкилов с тем же атомом^{97—100}.

2. Эфиры β-замещенных пропионовых кислот

Эфиры АК образуются из эфиров β-галоидпропионовых кислот при перегонке последних с концентрированной серной^{101, 102} и фосфорной¹⁰¹ кислотами, при их нагревании с водным¹⁰³ и спиртовым^{103, 104} растворами щелочи, безводной содой¹⁰², диэтиланилином^{8, 9}, хинолином^{105, 106}, в присутствии активированного угля¹⁰⁷, хлористого цинка^{3, 101, 108}, фосфорнокислого бария^{101, 107} и окиси алюминия⁴. Акрилаты образуются из метилового и этилового эфиров β-оксипропионовой кислоты при перегонке над уксуснокислыми солями щелочных металлов¹⁰⁹, при нагревании в газовой фазе на силикагеле¹¹⁰ и двуокиси кремния, пропитанной концентрированной серной кислотой¹¹¹. Их можно получить также из амида¹¹² и нитрила^{24, 25, 112—119} β-оксипропионовой кислоты с выходом до 90%.

Метилловый эфир АК получен с выходом 50% из метилового эфира β-метоксипропионовой кислоты при пропускании его в концентрирован-

ную серную кислоту, содержащую ингибитор, при 200°¹²⁰. Аналогичный процесс идет также в газовой фазе над катализаторами^{30, 121–125}. Этиловый эфир АК получен из этилового эфира β-этоксипропионовой кислоты^{121, 126–128}. Акрилаты образуются из эфиров β,β'-дикарбоксиэтилового эфира под действием разбавленной серной¹²⁹ и фосфорной³² кислот, либо безводного хлористого цинка¹²⁹ при повышенной температуре. Эфиры β-арилоксипропионовых кислот при нагревании с едкой щелочью³³, α-амино-³⁵ и γ-метил-α-аминопиридинами⁸¹ дают соответствующие одно- и двухатомные фенолы. Этиловый эфир β-оксипропионовой кислоты, гидроксильная группа которого этерифицирована *p*-толуолсульфокислотой, при нагревании с безводным карбонатом калия до 100° почти количественно разлагается по схеме¹³⁰:



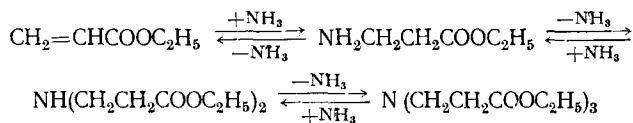
Акрилаты получены также из эфиров β-ацилоксипропионовых кислот^{131–133}.

Действие пикриновой кислоты на этиловый эфир β-окси-β-(*p*-аминофенил)-пропионовой кислоты дает пикрат *p*-аминокоричной кислоты¹³⁴.

Кипячение эфиров β-карбоксиэтилариласульфонов с 10%-ным водным раствором едкой щелочи приводит к арилсульфиновым кислотам⁶⁰:



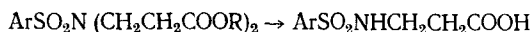
При исследовании¹³⁵ взаимодействия этилакрилата с аммиаком установлено наличие подвижного равновесия¹³⁵:



Другие исследователи^{136, 137} также наблюдали, что при реакции аммиака и аминов с акрилатами получается пестрая смесь веществ. Сухая перегонка этилового эфира β-аланина приводит к образованию этилового эфира АК¹³⁸. Этиловый эфир β-(диэтиламино)-пропионовой кислоты при перегонке медленно разлагается на диэтиламин и этиловый эфир АК¹³⁹. Легче разлагаются его соли. Например, гидроидид начинает разлагаться уже при 100°, а при 165° этот процесс происходит мгновенно⁶².

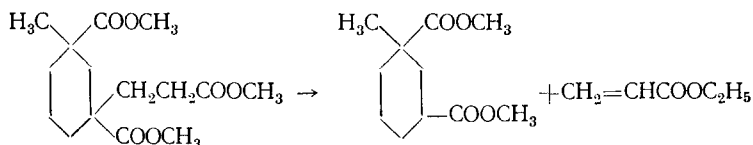
При нагревании фталевого ангидрида с β,β'-дикарбэтоксидиэтиламином получен N-(β-карбэтоксидиэтил)-фталимид с выходом 75%⁶⁴. Этилакрилат образуется при нагревании трикарбэтокситриэтиламина^{138, 140, 141}, N-бензил- и N-бензоилдикарбэтоксидиэтиламинов^{140, 141} при обработке этилового эфира-(1-пиперидил)-пропионовой кислоты бромцианом по Брауну¹⁴². Окисление продукта присоединения этилакрилата к пиразолу дает пиразол¹⁴³. Получение эфира β-(метиламино)-β-фенилпропионовой кислоты сопровождается образованием эфира коричной кислоты¹⁴⁴.

Среди продуктов разложения, полученных при нагревании метилового эфира β-(диметиламино)-пропионовой кислоты при 180–185° обнаружена АК. При нагревании иодметилата этого эфира со щелочами он количественно разлагается на АК и триметиламин⁶³. При нагревании диэфиров N,N-ди(β-карбоксиэтил)-арилсульфамидов с 10%-ным водным раствором едкого кали реакция идет по схеме^{70–72, 92, 93}:



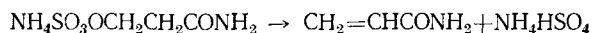
Продукты разложения, полученные при этерификации N,N-ди-(β-циан-этил)-α-аминокислот при помощи раствора хлористого водорода в этаноле, содержат N-монокарбоксиэтильные производные и этилакрилат¹⁴⁵.

Известны и другие работы, указывающие на образование акрилатов из эфиров β-замещенных пропионовых кислот^{42, 65, 146–149}. Некоторые реакции происходят с разрывом углерод — углеродной связи^{150, 151}. Например:

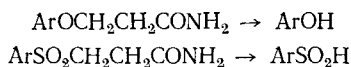


3. Амиды β-замещенных пропионовых кислот

Амид акриловой кислоты с выходом до 80—96 % получен из амидов β-хлор-¹⁵², β-окси-¹⁵², β-алкокси-^{152, 153} и β-(диалкиламино)-пропионовых^{152, 154} кислот, а также по схеме^{152, 155}:

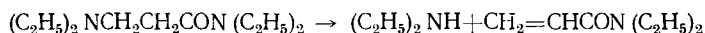


Группа $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$, находящаяся у атома азота кольца пиррола, в некоторых условиях тоже отщепляется¹⁵⁶. Кипячение амидов β-арилоксипропионовых кислот³³ и амидов β-карбоксиэтилариルスульфонон⁶⁰ в водном растворе едкой щелочи дает соответствующие фенолы и арилсульфиновые кислоты:

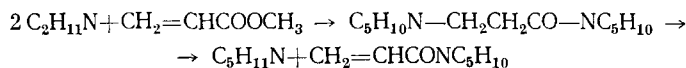


Изучено, удаление β-карбамидэтильной группы у эфиров фосфорной кислоты^{40, 41, 43}.

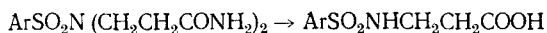
N, N-Дизамещенные акриламиды получают из соответствующих амидов аминокислот (кроме анилидов) нагреванием их при 180—220°^{136, 137, 154}. Например:



Пиперидид β-пиперидилпропионовой кислоты нельзя выделить, так как он самопроизвольно разлагается с образованием пиперидида акриловой кислоты¹³⁶:



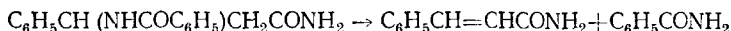
Обращает на себя внимание тот факт, что при нагревании с 10%-ным водным раствором едкого кали диаминов N, N-ди-(β-карбоксиэтил)-арилсульфамидов вместо ожидаемых дикислот образуются соответствующие монокислоты (выход 60—76 %) ^{70–72, 92, 93}:



При нагревании диамида N,N-ди-(β-карбоксиэтил)-бензолсульфамида с 10%-ным водным раствором аммиака получен с выходом 70% N-(β-карбоксиэтил)-бензолсульфамид, в то время как N,N-дикарбоксиэтильное производное в этих условиях не изменяется⁷⁰.

Как показали Родионов и Киселева¹⁵⁷ при действии уксусного ангидрида на амид N-бензоил-β-фенил-β-аланина процесс циклизации послед-

него в производное тетрагидропиримидина в значительной степени сопровождается образованием амидов бензойной и коричной кислот:



Коричную кислоту удается выделить из реакционной смеси, получаемой при действии уксусного ангидрида на амид N-карбэтокси-β-фенил-β-аланина. Родионов и Яворская¹⁴⁴ установили, что при нагревании амида β-фенил-β-(N-бензоил-N-метиламино)-пропионовой кислоты со щавелевой кислотой главным продуктом реакции получается амид коричной кислоты. При нагревании N-бензоил-β-пиперонил-β-аланина с тионилхлоридом с последующей обработкой аммиаком образуется амид β-пиперонилакриловой кислоты¹⁵⁸. В тех же условиях N-бензоил-β-(α-нафтил)-β-аланин дает амид β-(α-нафтил)-акриловой кислоты¹⁵⁹. При циклизации амидов N-карбметокси-, N-ацетил- и N-бензоил-β-пиперонил-β-аланинов, наряду с получением соответствующих тетрагидропиримидинов, выделена β-пиперонилакриловая кислота¹⁵⁸. Изучено также дегидробромирование амидов β-замещенных пропионовых кислот^{160–162}.

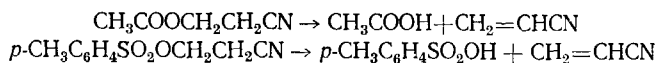
Известны случаи пиролиза β-карбаמידэтилсерной кислоты¹⁵⁵ и амидов β-алкоксипропионовых кислот^{163, 164}, приводящие к образованию соответственно АК и ее нитрила. Реакция β-карбаמידэтилсерной кислоты со спиртами дает соответствующие акрилаты¹⁶⁵.

4. Нитрилы β-замещенных пропионовых кислот

Акрилонитрил с выходом до 75–80% образуется при действии на β-галогидпропионитрилы аммиака¹⁶⁶, поташа¹⁶⁷, едкой щелочи^{168–171}, цианистого натра¹⁷², третичных алифатических^{166, 168–171} и первичных ароматических^{166, 173} аминов, а также некоторых гетероциклических оснований^{166, 174}. Одним из основных методов получения акрилонитрила является дегидратация β-оксипропионитрила¹⁷⁵.

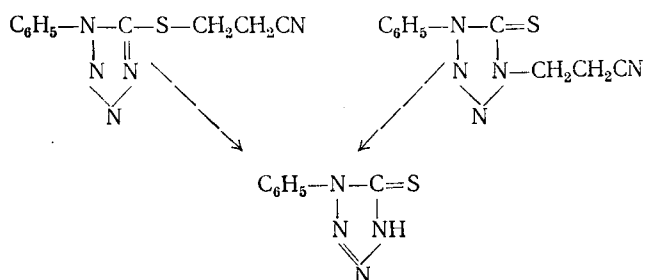
Децианэтирование происходит при восстановлении^{176–180}, гидролизе^{181–183}, гидратации¹⁸⁴ и пиролизе¹⁸⁵ β-алкоксипропионитрилов, при действии на них магнийорганических соединений¹⁸⁶. Этот же процесс идет при восстановлении^{187, 188}, гидролизе¹⁸⁹ и пиролизе¹⁸⁵ β,β'-дициандиэтилового эфира, при нагревании его в присутствии формиата натрия¹⁹⁰ и с водным раствором аммиака¹⁸³. Попытка циклизации продукта дицианэтирования декандиола-1,10 в соответствующий иминонитрил по Циглеру было неудачной. В результате реакции вновь образовался декандиол с выходом 90%¹⁹¹. При расщеплении связи β-цианэтильной группы с атомом кислорода в продуктах цианэтирования наблюдаются диэтиленгликоли¹⁹², поливиниловый спирт^{193, 194}, некоторые моно-¹⁹⁵ и полисахариды^{196, 197}, алициклические¹⁹⁸, ароматические^{178, 199} гетероциклические²⁰⁰ спирты, а также фенолы^{35, 36, 81, 176, 185, 201–207}. Продукт взаимодействия акрилонитрила с бензальдегидом в щелочной среде отщепляет акрилонитрил²⁰⁸. Известны также другие случаи разрыва связи β-цианэтильной группы с атомом кислорода в кислой^{185, 209} и щелочной^{175, 187, 209–214} средах. Щелочные агенты служат катализаторами, ускоряющими как прямую реакцию цианэтирования спиртов, так и обратную реакцию²¹⁵.

Для получения акрилонитрила из этиленциангидрина иногда проводят этерификацию последнего с последующим термическим или каталитическим отщеплением акрилонитрила^{175, 216–222}. Например:



Изучено удаление β-цианэтильной группы у эфиров фосфорной кислоты^{40–43, 223–245}.

Процесс децианэтилирования наблюдается при щелочном гидролизе β-алкилмеркаптопропионитрилов²⁴⁶, при действии на них магний-органических соединений²⁴⁷, при восстановлении β,β'-дициандиэтилсульфида по Вышнеградскому¹⁸⁷. Сульфоны, в которых одним из радикалов является цианэтильная группа, неустойчивы в щелочной среде и легко разлагаются под действием разбавленных щелочей уже при комнатной температуре с выделением акрилонитрила^{60, 248}. При цианэтилировании 1-фенилтетразолин-тиона-5 наблюдалось легкое децианэтилирование S- и N-изомеров²⁴⁹:



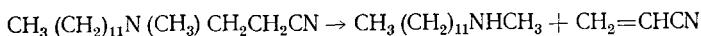
Многие исследователи^{188, 211, 250–257} изучили подвижное равновесие при цианэтилировании аммиака акрилонитрилом, установили соотношение образующихся продуктов моно-, ди и трицианэтилирования в зависимости от способа проведения реакции, а также от соотношения исходных веществ. Продукты этой реакции децианэтилируются при хранении²⁵⁰, нагревании^{211, 252, 258}, каталитическом восстановлении^{188, 254} и при действии аммиака^{252, 255, 259}. β,β'-Дициандиэтиламин с уксусным ангидридом дает N-(β-цианэтил)-ацетамид²⁵³, с фталевым ангидридом (200°) — цианэтилированный фталимид⁶⁴, а с ангидридом перилентетракарбоновой-3,4,9,10 кислоты (230°) — дицианэтилированный диимид этой кислоты^{260, 261}. Реакция β,β'-дициандиэтиламина с трифенилхлорметаном сопровождается отщеплением одной молекулы акрилонитрила²⁶².

Как известно, гидразингидрат энергично реагирует с акрилонитрилом, присоединяя до четырех его молекул. Однако такой продукт тетрацианэтилирования гидразина при перегонке в высоком вакууме теряет две молекулы акрилонитрила, превращаясь в смесь изомеров дицианэтилированного гидразина²¹¹. При действии хлористого бензоила на несимметричный ди-(β-цианэтил)-гидразин образуется β-цианэтилдиперилентетракарбонилгидразин²⁶³. Кост и сотрудники²⁶⁴ наблюдали, что нагревание β-цианэтилгидразина с окисью мезитила дает 3,5,5-триметилпиразолин и акрилонитрил.

Известно децианэтилирование N-цианэтилированных гидразонов в щелочной среде²⁶⁵ и дицианэтилированных гуанидинов при их циклизации²⁶⁶.

Характерным фактом, показывающим лабильность связи цианэтильной группы с атомом азота, является децианэтилирование некоторых N-замещенных β-аминопропионитрилов при их перегонке^{250, 254, 267–270}. Продукт цианэтилирования метилдодециламина при многочасовом нагревании (250–275°) почти количественно разлагается на исходный

амин и акрилонитрил ^{271, 272}:

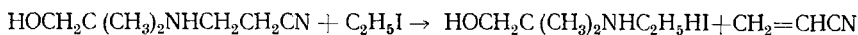


При нагревании дицианэтилированного этилендинитрамина с водной щелочью образуется первоначальный нитрамин с выходом 82% ²⁷³:

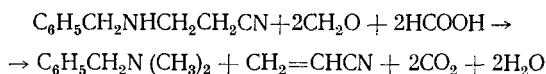


Процесс децианэтилирования наблюдается при нагревании некоторых β -алкиламинопропионитрилов в присутствии воды ²⁷⁴, при каталитическом гидрировании ²⁷⁵, и гидролизе в кислой среде ²⁷⁶, а также в других случаях ^{277, 278}.

Хлоргидрат β -(диэтиламино)-пропионитрила при нагревании разлагается на хлоргидрат диэтиламина и акрилонитрил ^{279, 280}. Четвертичные аммониевые соли, полученные из β -(диалкиламино)-пропионитрилов, при пиролизе гладко отщепляют акрилонитрил ^{168, 281}; в присутствии щелочей процесс идет хорошо уже при 100°. Выходы акрилонитрила и аминов достигают 90—95%. При алкилировании иодистым этилом продукта цианэтилирования 2-амино-2-метилпропанола-1 выделяется акрилонитрил ²⁸²:

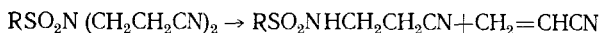


Метилирование β -(бензиламино)-пропионитрила смесью формальдегида и муравьиной кислоты дает бензилдиметиламин с выходом 38% ²⁸³:

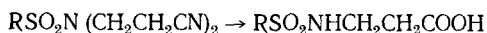


В этих же условиях продукты моноцианэтилирования тетраметиленадиамина и гексаметилендиамина превращаются в соответствующие тетраметильные производные диаминов ²⁸⁴.

Нагревание продуктов дицианэтилирования ряда амидов карбоновых кислот, особенно в присутствии основных агентов, приводит к образованию N-моноцианэтилированных амидов ^{35, 64, 70–72, 81, 92, 93, 250, 285–293}:



Щелочной гидролиз продуктов N,N-дицианэтилирования сульфамидов дает соответствующие N-монокарбоксиэтилированные производные с выходом до 90% ^{70–72, 92, 93, 285, 294–296}:



В этих условиях арилсульфамиды, содержащие у атома азота арил- и цианэтильную группу теряют последнюю ²⁹⁷. Процесс децианэтилирования может происходить при синтезе N-цианэтилированных полиамидов ²⁹⁸.

За последнее время большое внимание уделено децианэтилированию продуктов N-моно- и N,N-дицианэтилирования аминокислот и их производных ^{35, 81, 145, 205–207, 250, 278, 299–313}. При наличии двух цианэтильных групп у атома азота одна из них удаляется легче и в более мягких

условиях, чем вторая. Подбирая условия реакции, можно удалить только одну цианэтильную группу или добиться полного снятия обеих цианэтильных групп у продуктов дицианэтилирования. Некоторые превращения N-моно- и N,N-дицианэтилированных α-аминокислот (например, реакции гидролиза и циклизации) сопровождаются процессом децианэтилирования.

Некоторые исследователи³¹⁴ допускали возможность отщепления цианэтильной группы от дицианэтилированных ароматических аминов при их циклизации. В продуктах распада β-ариламинопропионитрилов в кислой и щелочной среде обнаружены также продукты децианэтилирования^{167, 250, 315–319}.

Некоторые производные N-(β-цианэтил)-пиррола при нагревании с этилатом натрия в абсолютном спирте при 150° теряют цианэтильную группу. При восстановлении β-(2,4-диметил-3-формил-5-карбэтоксипиррил-1)-пропионитрила по Кижнеру образуется 2,3,4-триметилпиррол¹⁵⁶.

N,β-Дицианэтилированный индол при нагревании в вакууме до 250° отщепляет акрилонитрил, давая количественно β-цианэтилированный индол, который выдерживает перегонку в вакууме без разложения⁷³. N-(β-Цианэтил)-индол при нагревании с концентрированным раствором едкого кали гидролизует в соответствующую кислоту и в то же время дает продукт децианэтилирования — индол (10%). В подобных условиях и некоторые производные N-(β-цианэтил)-индола дают соответствующие производные индола^{74, 320}. N-(β-Цианэтил)-индолин в определенных условиях может образовывать индолин и акрилонитрил^{321, 322}. Нагревание цианэтилированного бензимидазола с водными растворами кислот щелочей приводит к бензимидазолу⁸⁰, а 1-(β-цианэтил)-5-аминотетразола с водным раствором гидроокиси бария — к 5-аминотетразолу³²³. Пиролиз 1-(β-цианэтил)-6-метилпиридон-2 дает 6-метилпиридон-2 и акрилонитрил³²⁴.

Децианэтилировались продукты цианэтилирования пирролидина³²⁵, производных пиразола^{326, 327}, пиперидина^{251, 278, 325}, морфолина²⁵⁴, азабазина³²⁸, фенотиазина^{329, 330}, его бензопроизводного³³¹ и продукта окисления³³², феноксазина³³¹, феноселеназина³³³, тетрагидрогармина^{334, 335}, оксихиноксалина³³⁶, изоциануровой кислоты³³⁷, дигидробензтиопираноиндола³³⁸ и производных птеридина³³⁹. Опыты по удалению цианэтильной группы от 1-(β-цианэтил)-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолина при помощи оснований были неудачны. Однако, если на это соединение действовать смесью концентрированной соляной кислоты с избытком уксусного ангидрида, то удастся выделить 1-ацетил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидрохинолин³¹⁴.

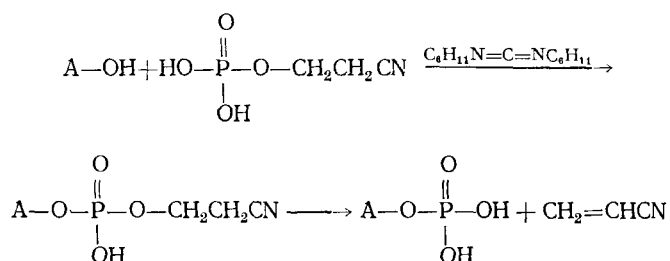
Связь β-цианэтильной группы с атомом фосфора изучали на примере продуктов моно-, ди- и трицианэтилирования фосфина, а также их *p*-замещенных производных. Хотя Раухату с сотрудниками³⁴⁰ не удалось удалить цианэтильную группу в вышеуказанных соединениях, другие исследователи^{341–344} показали, что и в случае *P*-цианэтилированных соединений возможно децианэтилирование.

Действием галоидов на тетра-(β-цианэтил)-олово получены галогениды три-(β-цианэтил)-олова (в некоторых условиях идет гидролиз нитрильной группы и отщепление двух цианэтильных групп)³⁴⁵.

Если в процессе цианэтилирования установилась углерод — углеродная связь, то такие вещества обычно отщепляют β-цианэтильную группу лишь с большим трудом^{250, 346–348}. Динитрил янтарной кислоты (продукт цианэтилирования синильной кислоты) в определенных условиях разлагается на синильную кислоту и акрилонитрил^{211, 349–351}. Выход

акрилонитрила достигает 94 %. При щелочном гидролизе трицианэтилированного нитрометана отщепляется одна молекула акрилонитрила и образуется γ -кетопимелиновая кислота²¹¹. Некоторые С-цианэтилированные соединения отщепляют цианэтильную группу в условиях реакции Фишера³⁵².

Легкое отщепление акрилонитрила от β -замещенных пропионитрилов дает возможность применения β -цианэтильной группы в качестве защитной группы. С этой целью она была использована для сшивания двух пиразольных ядер метиленовым мостиком в положении 4 обоих циклов^{326, 327}, при синтезе вторичных аминов^{271, 272}, пептидов³⁵³ и моноэфиров фосфорной кислоты²⁴⁵. Широкое применение в синтезе фосфорных эфиров нашел β -цианэтилфосфат^{223–243}. Образующийся диэфир фосфорной кислоты при мягкой щелочной обработке (с помощью гидрата окиси бария или 3 *N* водного раствора гидрата окиси лития при 100° в течение 15 минут) отщепляет акрилонитрил, превращаясь в моноэфир. Этот метод фосфорилирования приложен к синтезу ряда нуклеотидов:



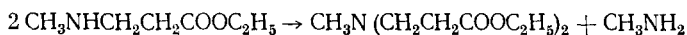
где А = остаток нуклеозида.

Известны попытки применения акрилонитрила для блокирования сульфгидрильных групп белков^{306, 354}. На основе реакции децианэтилирования продуктов *N,N*-дицианэтилирования разработаны методы синтеза некоторых *N*-моноцианэтилированных соединений, которые трудно или нельзя получить прямым цианэтилированием при помощи акрилонитрила^{71, 92, 93, 250, 301}.

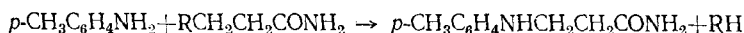
5. Реакции алкилирования при помощи β -замещенных пропионовых кислот и их производных

Легкое β -элиминирование в ряду β -замещенных пропионовых кислот дает основание полагать, что многие реакции алкилирования при помощи β -замещенных пропионовых кислот и их производных идут через стадию образования неопределенных соединений — акриловой кислоты, ее эфира, амида или нитрила. Впрочем, это подтверждается при изучении механизма и кинетики этих реакций^{167, 168, 171, 173, 213, 279, 280, 318, 319, 355–357}.

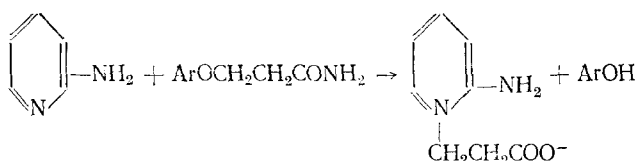
β -Метилтиопропионовая кислота при действии соляной кислоты дает ди-(β -карбоксиэтил)-сульфид и диметилсульфид³⁵⁸. По аналогичной схеме в тех же условиях идет гидролиз метиловых эфиров β -метилтио- и β -этилтиопропионовых кислот^{358, 359}. При щелочном гидролизе тех же эфиров удается выделить метил- и этилмеркаптаны. При нагревании этилового эфира β -(метиламино)-пропионовой кислоты (130–140°) образуется β,β' -дихарбэтоксидиэтилметиламин³⁶⁰:



При взаимодействии β-карбамидэтилсерной кислоты с алифатическими и гетероциклическими аминами происходит карбамид — этилирование аминов¹⁵⁵. Нагревание амидов β-алкиламино- и β-арилоксипропионовых кислот, амидов N-моно- и диамидов N,N-ди-(β-карбоксиэтил)-α-аминокислот, тех же производных β-аланина, а также сульфонов, содержащих β-карбамидэтильную группу, с *p*-толуидином в воде при 100° приводит к образованию амида N-(β-карбоксиэтил)-*p*-толуидина^{60, 361–363}.

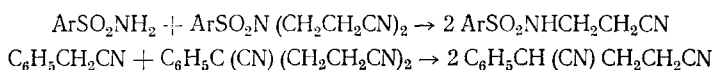


Изучено взаимодействие β-карбамидэтилсерной кислоты со спиртами и фенолами, в результате которого среди других продуктов реакции выделены акриловая, β-алкокси- и β-арилоксипропионовые кислоты, а также их эфиры¹⁶⁵. Реакция амидов β-арилоксипропионовых кислот с α-амино-³⁵ и γ-метил-α-аминопиридинами⁸¹ идет по схеме:



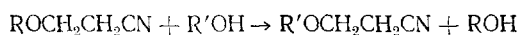
Интересно, что при нагревании β-цианэтилового эфира β-нафтола в бензоле в присутствии щелочи β-цианэтильная группа переходит от атома кислорода к атому углерода и образуется α-(β-цианэтил)-β-нафтол^{202, 364, 365}. Аналогичная реакция происходит и в случае дважды цианэтилированного резорцина²⁰². При цианэтировании 1-фенил-тетразолин-тиона-5 наблюдается переход S-изомера в N-изомер²⁴⁹. Осуществить переход цианэтильной группы в кольцо индола от атома азота в β-положение не удается⁷⁵.

При нагревании диэтиленгликоля¹⁹², ацетамида²¹¹, арилсульфамидов^{70, 72, 92, 93, 366}, α-аминокислот^{304, 307, 311} и фенилацетонитрила³⁴⁸ с продуктами их дицианэтилирования происходит перераспределение β-цианэтильных групп и образуются моноцианэтилированные производные. Например:



Ацетофенон с его трицианэтилированным производным дает продукты моно- и дицианэтилирования³⁴⁸. При действии фенилизоцианата на несимметричный ди-(β-цианэтил)-гидразин образуется некоторое количество производного симметричного ди-(β-цианэтил)-гидразина³⁶⁷.

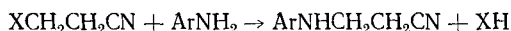
На примере взаимодействия акрилонитрила со спиртами особенно заметно наличие подвижного равновесия и обратимость реакции цианэтилирования^{175, 210–212, 250, 368}. При нагревании или выдерживании β-алкоксипропионитрилов с алифатическими или жирноароматическими спиртами в присутствии щелочей или алкоголятов происходит перецианэтилирование^{213, 250, 369, 370}:



Такой же процесс β-алкоксипропионитрилы¹⁸⁷ претерпевают в условиях реакции Вышнеградского. Некоторые β-алкоксипропионитрилы использованы как агенты цианэтилирования^{35, 81, 182, 201, 202, 213, 250, 371–377}. Описано использование β,β'-дициандиэтилового эфира для цианэтилиро-

вания сероводорода³⁷⁸, меркаптанов и тиофенолов³⁷⁹, кетонов³⁸⁰, а также ароматических аминов^{201, 374}. β-Цианэтиловые эфиры кислот применяли для цианэтилирования алифатических аминов³⁸¹, бензола^{219, 382}, резорцина (в ядро)³⁸³, пиррола³⁸⁴ и пиперидина³⁸⁵. Много работ посвящено изучению N-замещенных β-аминопропионитрилов как агентов цианэтилирования спиртов^{168, 371}, малонового эфира³⁷⁶, триэтилфосфита³⁸⁶, димедона³⁸⁷, алифатических³⁷¹ и ароматических^{167, 201, 206, 279, 280, 373, 388–391} аминов, индола⁷³, пиперидина^{371, 9, 10}, дигидрофенантридина³⁹², морфолина³⁷⁶, пиразолинов³⁹³ и пиразолонов³⁹⁴. Агентами цианэтилирования служат β-галогид-²⁵⁰ и β-оксипропионитрилы²⁵⁰, а также некоторые продукты цианэтилирования азотсодержащих гетероциклических оснований^{250, 388}.

За исключением C-цианэтилированных соединений, другие β-замещенные пропионитрилы (β-галогид-, β-алкокси-, β-арилокси- и β-алкиламинопропионитрилы, S-цианэтилированные соединения, N-моно- и N,N-дицианэтилированные аминокислоты, N,N-дицианэтилированные арилсульфамиды, продукты цианэтилирования пептидов и белков) взаимодействует с ароматическими аминами в воде при 100° с образованием продуктов децианэтилирования и перецианэтилирования^{70–72, 90–93, 167, 201, 202, 205–207, 213, 250, 279, 280, 302–304, 318, 319, 335, 355, 356, 373, 374, 388–391, 395}.



где X=галогид, RO, ArO, RS, ArS, ArSO₂, RNH, (R)₂N, HOOCCH(R)NH и др. Изучена реакция β-замещенных пропионитрилов с α-амино-³⁵ и γ-метил-α-аминопиридинами⁸¹.

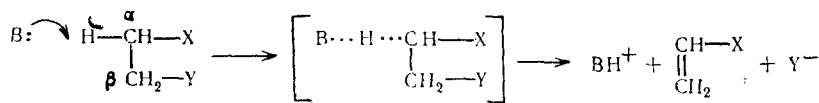
Продукты цианэтилирования спиртов и алифатических аминов были использованы вместо акрилонитрила в реакции с фенилгидразином для синтеза 3-амино-1-фенилпиразолина³⁹⁶. Аналогично идет реакция β-(диметиламино)-пропионитрила с *p*-толилгидразином³⁹⁷.

Использование β-замещенных пропионитрилов как агентов цианэтилирования иногда дает возможность получить цианэтилированные соединения тогда, когда применение для этой цели акрилонитрила не имеет успеха или дает плохие выходы продуктов реакции²⁵⁰.

6. Механизм реакций β-элиминирования

В большинстве цитируемых в настоящем обзоре работ β-элиминирование не было объектом исследования, а лишь наблюдалось при изучении других вопросов. Существует всего несколько работ, в которых делаются кое-какие выводы о возможных механизмах реакций или изучается их кинетика^{40, 171, 213, 250, 274, 280, 318, 319, 355–359}. На основе этих отрывочных данных, а также общих представлений о механизмах реакций элиминирования^{398–401} можно составить приблизительную схему возможных механизмов рассматриваемых здесь реакций.

Наиболее обширным и наиболее изученным классом реакций β-элиминирования в ряду β-замещенных пропионовых кислот и их производных является их расщепление под действием основных агентов. Эти реакции протекают, по-видимому, по механизму бимолекулярного отщепления (E2) с «E1 с В подобным» переходным состоянием, в котором разрыв связи C—H опережает отщепление β-заместителя:

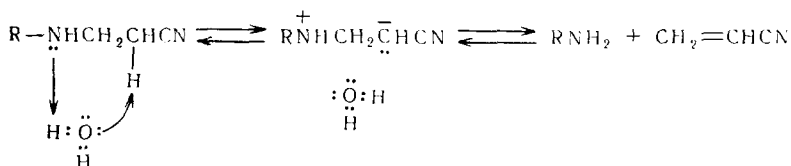


где $X = \text{COOH}$, COOR , CONH_2 , CN^- , $Y = \text{галогид}$, RO , ArO , AcO , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{O}$, $(\text{R})_2\text{N}$, $(\text{R})_3\text{N}^+$ и др. Однако не исключена возможность, что при благоприятных условиях (малая основность агента В, небольшое активирующее влияние группы X, присутствие в β-положении заместителей, облегчающих разрыв $\text{C}-Y$ -связи) возможен переход к «синхронному» или даже «E1 подобному» механизму бимолекулярного отщепления⁴⁰¹.

Активирующее влияние групп X на скорость отщепления уменьшается в ряду: $\text{CN} > \text{CONH}_2 > \text{COOH}$, COOR . Особая легкость децианэтилирования по сравнению с удалением β-карбоксииэтильной, β-карбамидэтильной и β-карбалкоксииэтильной групп, по-видимому, объясняется большим отрицательным индукционным ($-I$) эффектом нитрильной группы.

Схема расщепления солей β-диалкиламинопропионитрилов по мономолекулярному механизму (E1)²⁸⁰, по-видимому, не соответствует действительности. В дальнейшем показано, что эта реакция не идет в отсутствие основных агентов²¹³. Известна также малая склонность аммониевых солей расщепляться по E1 механизму⁴⁰¹.

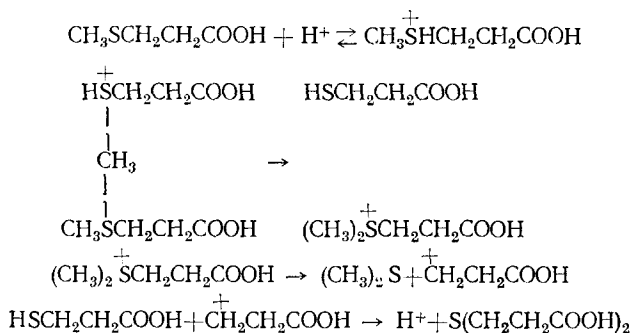
Для объяснения каталитического действия воды на децианэтилирование β-алкиламинопропионитрилов предложена схема, в которой молекула воды служит «переносчиком протона»²⁷⁴:



Однако, вероятнее всего, здесь также действует механизм E2.

В схему нуклеофильного бимолекулярного отщепления, по-видимому, не укладываются реакции β-элиминирования β-окси-, β-алкокси-, β-арилокси-, β-ацилокси- и β-меркаптопропионовых кислот, а также их производных в кислой среде. Возможно, что элиминирование протекает через ион оксония. Однако для предложения более детального механизма не хватает экспериментальных данных.

Описана очень интересная реакция этого типа Челенджером с сотрудниками^{358, 359}. Они наблюдали, что при кипячении β-метилтиопропионовой кислоты или ее метилового эфира с 6 N соляной кислотой идет глубокое расщепление с образованием диметилсульфида и ди-(β-карбоксииэтил)-сульфида. Авторы предлагают механизм реакции, который они подтвердили многими экспериментальными данными:



До настоящего времени совершенно не изучен механизм многочисленных реакций пиролитического расщепления β-галогид-, β-окси-, β-алкокси-, β-ацилоксипропионовых кислот, их эфиров, амидов и нитри-

лов. Можно полагать, что они протекают по механизму «внутримолекулярного отщепления» (E_i), с циклическим переходным состоянием, или по радикальному механизму, аналогично уже изученным другим пиролизическим реакциям отщепления⁴⁰¹. Однако расщепление β -замещенных пропионовых кислот и их производных протекает при 150—250°, т. е. при температуре на 100—200° ниже, чем пиролиз простейших галоидалкилов, спиртов, сложных эфиров. Это, по-видимому, можно объяснять более легким отщеплением атома водорода у первых, обусловленным влиянием карбоксильной, сложно-эфирной, амидной и нитрильной групп.

В заключение следует отметить, что в настоящее время нельзя еще объяснить все закономерности и отдельные аномалии β -элиминирования. В данной статье, например, не рассматриваются возможные причины большей подвижности одной β -цианэтильной группы у продуктов N,N-дицианэтирования, вопросы влияния β -заместителя на легкость расщепления, отдельные случаи разрыва углерод—углеродной связи и т. д. Для выяснения механизма β -элиминирования в ряду β -замещенных пропионовых кислот еще требуются серьезные экспериментальные работы с применением физико-химических методов и кинетических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Крестовников, ЖРФХО, **11**, 250 (1879).
2. A. Michael, Ber., **34**, 4028 (1901).
3. Герм. пат. 607483 (1934); С., **1935**, II, 1612.
4. Ам. пат. 2210564 (1940); С. А., **35**, 138 (1941).
5. W. Lossen, E. Kowski, Lieb. Ann., **342**, 128 (1905).
6. W. Schneider, E. Erlenmeyer, Ber., **3**, 339 (1870).
7. C. Moureu, Ann. chim., [7], **2**, 158 (1894).
8. C. Moureu, M. Murat, L. Tampier, C. r., **172**, 1267 (1921).
9. C. Moureu, M. Murat, L. Tampier, Ann. chim., [9] **15**, 221 (1921).
10. H. Staudinger, E. Urech, Helv. chim. acta, **12**, 1109 (1929).
11. A. Wölk, J. prakt. Chem., [2], **61**, 200 (1900).
12. F. Beilstein, Lieb. Ann., **122**, 366 (1862).
13. J. Wislicenus, Там же, **166**, 6 (1873).
14. C. Rüber, J. Schetelig, Ztschr. physiol. Chem., **48**, 345 (1904).
15. F. Winternitz, R. Lachazette, Bull. Soc. chim. France, **1958**, 664.
16. E. Клименко, ЖРФХО, **12**, 102 (1880).
17. E. Клименко, ЖРФХО, **22**, 100 (1890).
18. E. Клименко, ЖРФХО, **26**, 411 (1894).
19. J. Wislicenus, Lieb. Ann., **174**, 285 (1874).
20. W. Moldenhauer, Там же, **131**, 323 (1864).
21. J. van der Burg, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **41**, 21 (1922); С. **1922**, III, 1287.
22. L. Broude, Ztschr. physiol. Chem., **173**, 4 (1928).
23. Пат. ФРГ 1151501 (1964); РЖХим., **1965**, 17Н53П.
24. Мономеры, Сб. статей, Перев. с англ. под ред. В. В. Коршака, ИЛ, М., т. 2, 1953.
25. П. Вацулик, Химия мономеров, Перев. с чешск. под ред. И. Л. Кнулянца, ИЛ, М., т. 1, 1960.
26. Англ. пат. 455087 (1936); С. А., **31**, 1433 (1937).
27. Ам. пат. 2026894 (1936); С. А., **30**, 1393 (1936).
28. Ам. пат. 2425694 (1947); С. А., **41**, 7410 (1947).
29. Ам. пат. 3115522 (1963); РЖХим., **1965**, 15Н31П.
30. Герм. пат. 729342 (1942); С. А., **38**, 379 (1944).
31. Ам. пат. 2341663 (1944); С. А., **38**, 4272 (1944).
32. Ам. пат. 2485510 (1949); С. А., **44**, 7345 (1950).
33. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, ЖОХ, **33**, 622 (1963).
34. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоните, Н. В. Рагуотене, Научн. тр. ВУЗ ЛитССР, Хим. и хим. технол., **2**, 27 (1962).
35. П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, Н. В. Рагуотене, ЖОХ, **33**, 1236 (1963).
36. E. Simpson, M. Tomlinson, H. Taylor, J. Chem. Soc., **1951**, 2239.

37. T. Gresham, J. Jansen, F. Shaver, R. Bankert, W. Beeers, M. Prendergast, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 661 (1949).
38. R. Gregory, M. Tomlinson, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 795.
39. Ам. пат. 2459677 (1949); *C. A.*, **43**, 2026 (1949).
40. E. Cherbulize, H. Probst, J. Rabinowitz, *Pharmac. acta helv.*, **37**, 396 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 8Ж34.
41. E. Cherbuliez, J. Rabinowitz, *Helv. chim. Acta*, **39**, 1844 (1956).
42. E. Cherzbuliez, H. Probst, J. Rabinowitz, S. Sandrin, Там же, **41**, 1163 (1958).
43. E. Cherbuliez, G. Gordahi, J. Rabinowitz, Там же, **43**, 863 (1960).
44. D. Noyce, C. Lane, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1653 (1962).
45. D. Noyce, P. King, C. Lane, W. Reed, Там же, **84**, 1638 (1962).
46. D. Noyce, C. Lane, Там же, **84**, 1641 (1962).
47. D. Noyce, H. Avarbock, Там же, **84**, 1644 (1962).
48. C. Kleber, *Lieb. Ann.*, **246**, 97 (1888).
49. О. С. Степанова, В. С. Гаркуша - Божко, *Хімічна пром.*, **1961**, № 2, 25.
50. О. С. Степанова, М. И. Дроздовская, *Укр. хим. ж.*, **27**, 786 (1961).
51. О. С. Степанова, *ЖОХ*, **32**, 1026 (1962).
52. Е. А. Яценко, О. С. Степанова, *ЖОХ*, **23**, 3823 (1963).
53. З. Д. Богатская, Н. Л. Гарковик, *Укр. хим. ж.*, **27**, 671 (1961).
54. А. В. Богатский, Н. А. Горячук, Там же, **27**, 782 (1961).
55. А. В. Богатский, Н. А. Горячук, Г. И. Парнак, *ЖОХ*, **32**, 1498 (1962).
56. А. В. Богатский, С. Д. Яблоновская, *ЖОХ*, **32**, 3886 (1962).
57. В. П. Гольмов, Н. М. Афанасьев, *ЖОХ*, **22**, 1953 (1952).
58. В. П. Гольмов, Н. М. Афанасьев, *ЖОХ*, **23**, 1188 (1953).
59. Л. И. Захаркин, Н. А. Преображенский, *ЖОХ*, **22**, 1890 (1952).
60. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоните, А. И. Буцкене, *Ж. ВХО им. Менделеева*, **11**, 468 (1966).
61. E. Mulder, *Ber.*, **9**, 1902 (1876).
62. B. Flurscheim, *J. prakt. Chem.*, [2], **68**, 345 (1903).
63. R. Willstatter, *Ber.*, **35**, 584 (1902).
64. S. Chodroff, R. Kapp, C. Beckmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 256 (1947).
65. R. Elderfield, W. Gensler, T. Vembry, C. Kremer, F. Broady, H. Hageman, J. Head, Там же, **68**, 1259 (1946).
66. А. К. Пуренас, Р. С. Балтрушис, *Тр. АН ЛитССР*, **Б3 (26)**, 203 (1961).
67. В. М. Родионов, Б. И. Куртев, *Изв. АН СССР. ОХН*, **1952**, 268.
68. В. М. Родионов, О. С. Урбанская, *ЖОХ*, **18**, 2023 (1948).
69. L. Birkofer, I. Storch, *Ber.*, **86**, 529 (1953).
70. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоните, *ЖОХ*, **32**, 1865 (1962).
71. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоните, *ЖОХ*, **33**, 624 (1963).
72. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоните, *ЖОХ*, **34**, 589 (1964).
73. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, В. А. Смит, *ЖОХ*, **25**, 1959 (1955).
74. M. Julia, J. Lenzi, *Bull. Soc. chim. France*, **1962**, 2267.
75. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, В. А. Смит, *ЖОХ*, **26**, 557 (1956).
76. R. Lukes, K. Blaha, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **22**, 626 (1957).
77. H. Fritz, *J. Org. Chem.*, **28**, 1384 (1963).
78. H. Johnson, D. Crosby, Там же, **28**, 2030 (1963).
79. K. Auwers, H. Aillardt, *Ber.*, **59**, 95 (1926).
80. Л. С. Эфрос, Б. А. Порай - Кошиц, *ЖОХ*, **23**, 697 (1953).
81. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, А. И. Буцкене, *ЖОХ*, **34**, 3847 (1964).
82. A. Kirpal, B. Wojnar, *Ber.*, **71**, 1261 (1938).
83. R. Adams, I. Pachter, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4906 (1952).
84. R. Adams, V. Jones, Там же, **69**, 1803 (1947).
85. J. Baunholtz, F. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 651.
86. S. Takemura, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **8**, 574 (1960); *C. A.*, **55**, 14475 (1961).
87. Shih-Hsien Yang, Ju-Yu Chen, Wan-Lin Li, Hui-Fang Tsao, Min-Chang Ho, Sheng-Wen Hu, Shan-Chi Tsao, Hua Hsueh Hsueh Pao, **26**, 49 (1960); *C. A.*, **55**, 18589 (1961).
88. Ам. пат. 2846447 (1958); *C. A.*, **53**, 2192 (1959).
89. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, *Изв. АН АрмССР. Хим. н.*, **14**, 469 (1961).
90. Н. В. Рагуотене, Кандид. диссертация, Гос. ун-т, Вильнюс, 1963.
91. Н. В. Рагуотене, Автореферат кандид. диссертации, Гос. ун-т, Вильнюс, 1963.
92. Р. Ю. Стоните, Кандид. диссертация, Гос. ун-т, Вильнюс, 1963.
93. Р. Ю. Стоните, Автореферат кандид. диссертации, Гос. ун-т, Вильнюс, 1963.
94. J. Wilt, D. Oathoudt, *J. Org. Chem.*, **21**, 1550 (1956).
95. J. Wilt, D. Oathoudt, Там же, **23**, 218 (1958).
96. J. Wilt, D. Oathoudt, Там же, **26**, 2173 (1961).

97. L. Sommer, N. Marans, G. Goldberg, J. Rockert, R. Pioch, J. Am. Chem. Soc., **73**, 882 (1951).
98. Б. Н. Долгов, Э. В. Кухаревская, Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР. ОХН, **1957**, 968.
99. Б. Н. Долгов, Д. Н. Андреев, В. П. Лютый, ДАН, **118**, 501 (1958).
100. Д. Н. Андреев, Б. Н. Долгов, С. В. Бутц, ЖОХ, **32**, 1275 (1962).
101. Англ. пат. 351518 (1930); С. А., **1931**, II, 1923.
102. Герм. пат. 571524 (1933); С. А., **27**, 4243 (1933).
103. Герм. пат. 546141 (1932); С., **1932**, I, 2642.
104. Ам. пат. 1864884 (1932); С. А., **26**, 4345 (1932).
105. C. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3495 (1940).
106. C. Marvel, R. Frank, Там же, **64**, 1675 (1942).
107. Франц. пат. 709627 (1931); С. А., **26**, 994 (1932).
108. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Тр. ГИПХ, **1937**, № 31, 46.
109. Англ. пат. 531968 (1941); С. А., **36**, 496 (1942).
110. Ам. пат. 1890277 (1932); С. А., **27**, 1639 (1933).
111. Франц. пат. 707154 (1931); С. А., **26**, 479 (1932).
112. Герм. пат. 365530 (1919); 571123 (1928); Frdl., **18**, 283 (1933).
113. Ам. пат. 1388016 (1921); С., **1921**, IV, 1222.
114. Ам. пат. 1829208 (1932); С. А., **26**, 735 (1932).
115. Франц. пат. 675327 (1929); С. А., **24**, 2756 (1930).
116. Ам. пат. 561969 (1944); С. А., **40**, 593 (1946).
117. S. Iwai, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **45**, 137 (1942); С. А., **44**, 8858 (1950).
118. G. Kline, Mod. Plast., **23**, 152 (1945); С. А., **40**, 1690 (1946).
119. H. Neher, Industr. and Engng. Chem., **28**, 267 (1936).
120. Герм. пат. 573724 (1933); С. А., **28**, 483 (1934).
121. Ам. пат. 2457225 (1948); С. А., **43**, 3442 (1949).
122. Ам. пат. 1890277 (1932); С. А., **27**, 1639 (1933).
123. Пат. ФРГ 1124482 (1962); РЖХим., **1963**, 14Н48П.
124. Пат. ФРГ 1124483 (1962); РЖХим., **1963**, 19Н22П.
125. Пат. ФРГ 1126378 (1962); РЖХим., **1963**, 18Н28П.
126. Ам. пат. 2393737 (1946); С. А., **40**, 3127 (1946).
127. Англ. пат. 828658 (1960); С. А., **54**, 19488 (1960).
128. Франц. пат. 1202610 (1960); С., **1962**, 5094.
129. Ам. пат. 2390028 (1945); С. А., **40**, 1866 (1946).
130. G. Clemo, E. Walton, J. Chem. Soc., **1928**, 723.
131. R. Burns, D. Jones, P. Ritchie, Там же, **1935**, 400.
132. S. Goldschmidt, H. Späth, L. Beer, Lieb. Ann., **649**, 1 (1961).
133. Ам. пат. 2858330 (1958); РЖХим., **1960**, 81973П.
134. В. П. Броновицкая, А. Я. Берлин, В сб. ЖОХ Проблемы орган. синтеза, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 147.
135. S. McElvain, G. Stork, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1049 (1946).
136. K. Binovic, Bull. Soc. chim. France, **1949**, 206.
137. R. Rieber, C. r., **231**, 291 (1950).
138. E. Abderhalden, A. Fodor, Ztschr. physiol. Chem., **85**, 117 (1913).
139. R. Fuson, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1444 (1928).
140. S. Morosawa, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., **79**, 1269 (1958); С., **1959**, 17062.
141. S. Morosawa, A. Yokoo, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 179 (1963); РЖХим., **1963**, 22Ж186.
142. J. Braun, Ber., **42**, 2035 (1909).
143. H. Reimlinger, J. Oth. Ber., **97**, 331 (1964).
144. В. М. Родионов, Е. В. Яворская, ЖОХ, **23**, 983 (1953).
145. L. McKinney, E. Uhing, E. Seitzkorn, J. Cowan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5183 (1952).
146. R. Adams, A. Schrecker, Там же, **71**, 1186 (1949).
147. C. Weisel, R. Taylor, H. Mosher, F. Whitmore, Там же, **67**, 1071 (1945).
148. N. Harper, A. Beckett, A. Balon, J. Chem. Soc., **1960**, 2704.
149. R. Hinton, F. Mann, D. Todd, Там же, **1961**, 5454.
150. E. Bullock, B. Gregory, A. Johnson, P. Brignell, U. Eisner, H. Williams, Proc. Chem. Soc., **1962**, 122.
151. A. Kundu, N. Kundu, Ph. Dutta, J. Chem. Soc., **1965**, 2749.
152. E. Carpenter, H. Davis, J. Appl. Chem., **7**, 671 (1957).
153. Пат. ФРГ 1046608 (1958); С., **1959**, 9732.
154. J. Erickson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6281 (1952).
155. А. А. Мичури, Е. Н. Зильберман, ЖОрХ, **1**, 711 (1965).
156. H. Fischer, H. Loewe, Lieb. Ann., **615**, 124 (1958).
157. В. М. Родионов, В. В. Киселева, ЖОХ, **18**, 1912 (1948).

158. В. М. Родионов, В. В. Киселева, ЖОХ, **26**, 1133 (1956).
159. В. М. Родионов, Л. В. Антик, Н. А. Кравченко, ЖОХ, **23**, 1836 (1953).
160. И. Л. Кнуляц, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР. ОХН, **1955**, 1037.
161. И. Л. Кнуляц, Э. Е. Рыцлин, Н. П. Гамбарян, Там же, **1960**, 527.
162. И. Л. Кнуляц, Э. Е. Рыцлин, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, **32**, 1262 (1962).
163. Канад. пат. 510228 (1955); РЖХим., **1957**, 54664П.
164. Англ. пат. 703398, 703399 (1954); РЖХим., **1956**, 10737П.
165. Е. Н. Зильберман, А. А. Мичурин, ЖОХ, **33**, 2766 (1963).
166. S. Heininger, J. Org. Chem., **22**, 704 (1957).
167. А. Ф. Бехли, ЖОХ, **27**, 698 (1957).
168. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, С. М. Гурвич, ЖОХ, **23**, 615 (1953).
169. А. П. Терентьев, П. Ф. Буцкус, ЖОХ, **27**, 2591 (1957).
170. П. Ф. Буцкус, ЖОХ, **30**, 1816 (1960).
171. Г. И. Денис, С. И. Ионайтис, П. Ф. Буцкус, ЖОХ, **34**, 2477 (1964).
172. G. Ham, J. Stevens, J. Org. Chem., **27**, 4638 (1962).
173. П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, А. И. Буцкене, ЖОХ, **34**, 4119 (1964).
174. И. Х. Фельдман, А. В. Воропаева, ЖОХ, **33**, 269 (1963).
175. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, В сб. Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, М.—Л., т. 2, 1952, стр. 47.
176. L. Soffer, E. Parrotta, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3580 (1954).
177. L. Soffer, M. Katz, E. Parrotta, Там же, **78**, 6120 (1956).
178. W. Utermohlen, Там же, **67**, 1505 (1945).
179. R. Christian, H. Brown, R. Nixon, Там же, **69**, 1961 (1947).
180. F. Buckle, B. Saunders, J. Chem. Soc., **1949**, 2774.
181. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР. ОХН, **1956**, 1221.
182. Ам. пат. 2335605 (1943); С. А., **38**, 2970 (1944).
183. Ам. пат. 2335653 (1943); С. А., **38**, 2970 (1944).
184. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер, ЖОХ, **24**, 157 (1954).
185. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, 1952, т. 8, стр. 539.
186. М. Ф. Шостаковский, Л. М. Калибердо, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР. ОХН, **1961**, 703.
187. А. Н. Кост, В. Г. Яшунский, ЖОХ, **23**, 230 (1953).
188. O. Wiedeman, W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1994 (1945).
189. C. Berther, Ber., **92**, 2616 (1959).
190. Ам. пат. 2832798 (1958); С. А., **52**, 16195 (1958).
191. C. Allen, J. Van Allan, J. Org. Chem., **14**, 754 (1949).
192. Ам. пат. 2853510 (1958); РЖХим., **1960**, 35786П.
193. J. Wright, L. Minsk, J. Am. Chem. Soc., **75**, 98 (1953).
194. M. Negishi, I. Sekiguchi, S. I. Okada, Sen-Igaku Kaishi, **12**, 479 (1956); С. А., **51**, 8040 (1957).
195. С. Н. Данилов, А. А. Лопатенок, ЖОХ, **32**, 3611 (1962).
196. С. Н. Данилов, А. А. Лопатенок, ЖОХ, **28**, 3184 (1958).
197. O. Moe, S. Miller, M. Buckley, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1325 (1952).
198. T. Takahashi, M. Hori, K. Okumara, J. Pharmac. Soc. Japan, **78**, 1 (1958); РЖХим., **1959**, 1199.
199. O. Grummitt, D. Marsh, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4156 (1949).
200. J. Griffing, L. Salisbury, Там же, **70**, 3416 (1948).
201. П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, Научн. докл. Высш. школы. Химия и хим. технol., **1958**, 743.
202. П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, ЖОХ, **30**, 1321 (1960).
203. A. Fitton, G. Ramage, J. Chem. Soc., **1962**, 4870.
204. J. Colonge, G. Descotes, R. Puthet, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 553.
205. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, ЖОХ, **31**, 3639 (1961).
206. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, ЖОХ, **32**, 1816 (1962).
207. П. Ф. Буцкус, ЖОХ, **34**, 2093 (1964).
208. H. Wassermann, B. Suryanarayana, D. Grasetti, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2808 (1956).
209. H. Zahn, W. Gerstner, Ber., **88**, 1731 (1955).
210. H. Bruson, Organic Reaktionen, N. Y., 1949, т. 5, стр. 79.
211. O. Bayer, Angew. Chemie, **61**, 229 (1949).
212. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, А. М. Берлин, ЖОХ, **26**, 719 (1956).
213. Г. Денис, П. Буцкус, Научн. тр. Высш. учебн. завед. ЛитССР. Химия и хим. технol., **5**, 39 (1964).
214. В. М. Вдовин, Р. Султанов, Е. Д. Лубуж, А. Д. Петров, ДАН, **138**, 831 (1961).
215. Препаративная органическая химия, Перев. с польск. под ред. Н. С. Вульфсона, Госхимиздат, М., 1959, стр. 586.
216. Англ. пат. 424885 (1933); С., **1936**, I, 2439.
217. Ам. пат. 2208328 (1940); С. А., **35**, 139 (1941).

218. Ам. пат. 2452672 (1949); С. А., **43**, 2220 (1949).
219. G. Clemo, E. Walton, J. Chem. Soc., **1928**, 723.
220. R. Burns, D. Jones, P. Ritchie, Там же, **1935**, 400.
221. P. Ritchie, Там же, **1935**, 1054.
222. E. Sakellarios, Helv. chim. acta, **29**, 1675 (1946).
223. P. Gilham, G. Tener, Chem. a. Ind., **1959**, 542.
224. J. Montgomery, H. Thomas, J. Org. Chem., **26**, 1926 (1961).
225. G. Weimann, H. Khorana, J. Am. Chem. Soc., **84**, 419 (1962).
226. G. Weimann, H. Khorana, Там же, **84**, 4329 (1962).
227. H. Thomas, K. Newson, J. Montgomery, J. Org. Chem., **27**, 192 (1962).
228. G. Tener, J. Am. Chem. Soc., **83**, 159 (1961).
229. F. Cramer, W. Saenger, K.-H. Scheit, J. Tennigkeit, Lieb. Ann., **679**, 156 (1964).
230. J. Roy, D. Kvam, J. Dahl, R. Parks, J. Biol. Chem., **236**, 1158 (1961).
231. J. Smrt, F. Šorm, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **28**, 887 (1963).
232. J. Smrt, F. Šorm, Там же, **28**, 2415 (1963).
233. J. Smrt, F. Šorm, Там же, **29**, 2971 (1964).
234. J. Moffatt, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1118 (1963).
235. K. Scheit, W. Kampe, Ber., **98**, 1045 (1965).
236. D. Straus, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1375 (1965).
237. H. Machleidt, E. Cohnen, R. Tschesche, Lieb. Ann., **655**, 70 (1962).
238. D. Remy, A. Sunthakar, C. Heidelberger, J. Org. Chem., **27**, 2491 (1962).
239. K. Scheit, W. Kampe, Angew. Chemie, **1964**, 683.
240. G. Pfeiderer, C. Woencckhaus, K. Scholtz, H. Feller, Lieb. Ann., **675**, 205 (1964).
241. Н. К. Кочетков, Э. И. Будовский, В. Н. Шнбаев, М. А. Грачев, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1963**, 1592.
242. W. Wehrli, D. Verheyden, J. Moffatt, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2265 (1965).
243. R. Letsinger, V. Mahadevan, Там же, **87**, 3526 (1965).
244. E. Ohtsuka, M. Moon, H. Khorana, Там же, **87**, 2956 (1965).
245. H. Witzel, H. Mirbach, K. Dimroth, Angew. Chem., **72**, 751 (1960).
246. L. Rapoport, A. Smith, M. Newman, J. Am. Chem. Soc., **69**, 693 (1947).
247. M. Weiss, M. O'Donoghue, Там же, **79**, 4771 (1957).
248. O. Achmatowicz, J. Michalski, Roczn. chem., **30**, 243 (1956).
249. В. Л. Ниренбург, И. Я. Постовский, ЖОХ, **34**, 3200 (1964).
250. П. Ф. Буцкус, Успехи химии, **30**, 1352 (1961).
251. А. Н. Кост, Уч. зап. МГУ, **1950**, VI, вып. 131, 37.
252. А. П. Терентьев, К. И. Чурсина, А. Н. Кост, ЖОХ, **20**, 1073 (1950).
253. Ам. пат. 2401429 (1946); С. А., **40**, 5447 (1946).
254. F. Withmore, H. Mosher, R. Adams, R. Taylor, E. Chapin, C. Weis-
sel, W. Janko, J. Am. Chem. Soc., **66**, 725 (1944).
255. J. Ford, S. Buc, J. Greiner, Там же, **69**, 844 (1947).
256. E. Smolin, L. Beegle, Ind. Eng. Chem., **50**, 1115 (1958).
257. S. Buc, J. Ford, E. Wise, J. Am. Chem. Soc., **67**, 92 (1945).
258. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, 1957, т. 11/1, стр. 272.
259. Ам. пат. 2334163; С. А., **38**, 2667 (1944).
260. Ам. пат. 2794805 (1957); С., **1959**, 2623.
261. W. Schmidt-Nickels, J. prakt. Chem., [4], **6**, 139 (1958).
262. П. Ф. Буцкус, Изв. Высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., **2**, 51 (1959).
263. M. Mugno, M. Bognengo, Gazz. chim. ital., **86**, 451 (1956).
264. А. Н. Кост, С. И. Суминов, В. В. Ершов, ЖОХ, **30**, 498 (1960).
265. W. Hahn, Soc. scient. Iodz. acta chim., **8**, 37 (1962); РЖХим., **1964**, 1Ж109.
266. M. Kreling, A. McKay, Canad. J. Chem., **40**, 143 (1962).
267. Ам. пат. 2368521 (1945); С. А., **40**, 352 (1946).
268. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, ЖОХ, **34**, 181 (1964).
269. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, ЖОХ, **34**, 189 (1964).
270. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, ЖОХ, **32**, 2314 (1962).
271. Ам. пат. 2627526 (1953); РЖХим., **1954**, 47292П.
272. P. Dubrow, N. Harwood, J. Org. Chem., **17**, 1043 (1952).
273. L. Kissinger, M. Schwartz, Там же, **23**, 1342 (1958).
274. K. Taylor, W. Selzer, P. Montgomery, R. Hughes, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5333 (1959).
275. A. Kotelko, Acta polon. pharmas., **19**, 215 (1962); РЖХим., **1963**, 19Ж214.
276. C. Mannich, E. Ganz, Ber., **55**, 3486 (1922).
277. D. Tarbell, N. Shakespeare, C. Claus, J. Bunnett, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1217 (1946).
278. П. Ф. Буцкус, Изв. Высш. учебн. завед. Химия и хим. технол., **3**, 1108 (1960).

279. А. Ф. Бехли, ЖОХ, **21**, 86 (1951).
280. А. Ф. Бехли, ЖОХ, **28**, 204 (1958).
281. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян, Изв. АН АрмССР. Хим. н., **16**, 449 (1963).
282. G. Bachman, R. Mayhew, J. Org. Chem., **10**, 245 (1945).
283. J. King, F. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1468 (1946).
284. С. Г. Кузнецов, Д. В. Иоффе. В сб. ЖОХ Биол. активные соедин., «Наука», М.—Л., 1965, стр. 144.
285. Ам. пат. 2885435 (1959); С. А., **53**, 21698 (1959).
286. Ам. пат. 2927126 (1960); РЖХим., **1961**, 12Л127П.
287. Ам. пат. 3017425 (1962); С. А., **57**, 668 (1962).
288. А. Е. Кретов, М. С. Ровинский, В. С. Евчик, ЖОрХ, **1**, 950 (1965).
289. А. Н. Пудовик, Г. П. Крупнов, ЖОХ, **33**, 1654 (1963).
290. L. Pursglove, J. Org. Chem., **24**, 576 (1959).
291. W. Schuller, D. Guth, Там же, **23**, 1047 (1958).
292. S. Petersen, E. Müller, Ber., **81**, 31 (1948).
293. J. Lynn, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5829 (1956).
294. G. Misra, R. Asthana, J. prakt. Chem., [4], **3**, 4 (1956).
295. G. Misra, R. Asthana, Там же, [4], **4**, 270 (1957).
296. H. Bruson, T. Rieger, J. Am. Chem. Soc., **70**, 214 (1948).
297. З. Ф. Соломко, Л. Г. Гергель, С. А. Волкова, М. С. Малиновский, ЖОХ, **34**, 1964 (1964).
298. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, И. П. Лосев, В. М. Богданова, Т. В. Зеленецкая, В сб. Гетероцепные высокомолек. соедин., «Наука», М., 1963, стр. 139.
299. П. Ф. Буцкус, Изв. Высш. учебн. завед. Химия и хим. технол., **3**, 122 (1960).
300. П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, А. И. Буцкене, Там же, **3**, 469 (1960).
301. П. Ф. Буцкус, Там же, **3**, 124 (1960).
302. П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, Научн. докл. Высш. школы. Химия и хим. технол., **1958**, № 1, 130.
303. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, Г. И. Денис, А. И. Буцкене, ЖОХ, **32**, 738 (1962).
304. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, ЖОХ, **34**, 593 (1964).
305. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, Научн. тр. Высш. учебн. завед. ЛитССР. Химия и хим. технол., **1**, 81 (1961).
306. Е. Д. Левин, В. М. Степанов, ЖОХ, **34**, 2468 (1964).
307. П. Ф. Буцкус, Г. И. Денис, ЖОХ, **30**, 1317 (1960).
308. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, А. И. Буцкене, Ж. ВХО им. Менделеева, **11**, 466 (1966).
309. П. Ф. Буцкус, Н. В. Рагуотене, А. И. Буцкене, Там же, **11**, 478 (1966).
310. П. Ф. Буцкус, Успехи химии, **31**, 559 (1962).
311. П. Ф. Буцкус, Кандид. диссертация, МГУ, 1954.
312. L. McKinney, E. Uhing, E. Setzkorn, J. Cowan, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1641 (1951).
313. L. McKinney, E. Setzkorn, E. Uhing, Там же, **74**, 1942 (1952).
314. W. Johnson, W. DeAcetis, Там же, **75**, 2766 (1953).
315. J. Allison, J. Braunholtz, F. Mann, J. Chem. Soc., **1954**, 403.
316. G. Proctor, R. Thomson, Там же, **1957**, 2312.
317. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, В. М. Потапов, ЖОХ, **18**, 82 (1948).
318. А. Ф. Бехли, Автореферат докт. диссертации, ИОХ АН СССР, М., 1959.
319. А. Ф. Бехли, Докт. диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1959.
320. А. Н. Гринев, Н. Е. Родзевич, А. П. Терентьев, ЖОХ, **27**, 1690 (1957).
321. H. Raroporg, J. Tretter, J. Org. Chem., **23**, 248 (1958).
322. B. Astill, V. Boekelheide, Там же, **23**, 316 (1958).
323. D. Renn, R. Herbst, Там же, **24**, 473 (1959).
324. R. Adams, A. Schrecker, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1186 (1949).
325. L. Horner, A. Mentrup, Lieb. Ann., **646**, 49 (1961).
326. И. И. Грандберг, Автореферат докт. диссертации, МГУ, М., 1962.
327. И. И. Грандберг, А. Н. Кост, ЖОХ, **31**, 3700 (1961).
328. Э. Х. Тимбеков, А. С. Садыков, ЖОХ, **25**, 786 (1955).
329. N. Smith, J. Org. Chem., **15**, 1125 (1950).
330. E. Godefroi, E. Wittle, Там же, **21**, 1163 (1956).
331. P. Müller, N. Вун-Нои, R. Rips, Там же, **24**, 1699 (1959).
332. N. Smith, Там же, **16**, 415 (1951).
333. P. Müller, N. Вун-Нои, R. Rips, Там же, **24**, 37 (1959).
334. А. Л. Мнджоян, С. Г. Агбалян, Изв. АН АрмССР. Хим. н., **13**, 297 (1960).
335. С. Г. Агбалян, Там же, **14**, 277 (1961).
336. G. Cheeseman, J. Chem. Soc., **1961**, 1246.

337. T. Frazier, E. Little, B. Lloyd, J. Org. Chem., **25**, 1944 (1960).
338. Н. Ф. Кучерова, Л. А. Аксанова, Н. М. Шаркова, В. А. Загоревский, ЖОХ, **33**, 3662 (1963).
339. W. Curran, R. Angier, J. Org. Chem., **27**, 1366 (1962).
340. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. Currier, F. Schaefer, V. Wystgach, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1103 (1959).
341. M. Grayson, P. Keough, G. Johnson, Там же, **81**, 4803 (1959).
342. L. Horner, A. Mentrup, Lieb. Ann., **646**, 65 (1961).
343. Англ. пат. 886505 (1962); С. А., **56**, 15548 (1962).
344. Е. В. Кузнецов, Т. В. Сорокина, Р. К. Валетдинов, ЖОХ, **33**, 2631 (1963).
345. Л. В. Каабак, А. П. Томилов, ЖОХ, **33**, 2808 (1963).
346. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер, В. А. Руденко, ЖОХ, **24**, 319 (1954).
347. G. Badger, J. Cook, T. Walker, J. Chem. Soc., **1949**, 1141.
348. A. Campbell, I. Stevens, Там же, **1956**, 959.
349. Ам. пат. 2407848 (1946); С. А., **41**, 987 (1947).
350. Ам. пат. 2410820 (1946); С. А., **41**, 1235 (1947).
351. Ам. пат. 2429459 (1947); С. А., **42**, 1962 (1948).
352. А. Н. Кост, Л. Г. Юдин, Цю Кй-чжу, ЖОХ, **34**, 3444 (1964).
353. П. Ф. Буцкус, А. И. Буцкене, ЖОХ, **33**, 3775 (1963).
354. L. Weil, T. Seibles, Arch. Biochem. and Biophys., **95**, 470 (1961).
355. Г. И. Денис, Кандид. диссертация, Гос. ун-т, Вильнюс, 1961.
356. Г. И. Денис, Автореферат канд. диссертации, Гос. ун-т, Вильнюс, 1961.
357. А. Н. Кост, Докт. диссертация, МГУ, М., 1956.
358. F. Challenger, H. Hollingworth, J. Chem. Soc., **1959**, 61.
359. F. Challenger, H. Hollingworth, Chem. a. Ind., **1954**, 463.
360. W. Thomas, S. McElvain, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3295 (1932).
361. П. Ф. Буцкус, А. И. Буцкене, ЖОХ, **34**, 1407 (1964).
362. П. Ф. Буцкус, А. И. Буцкене, ЖОрХ, **2**, 864 (1966).
363. П. Ф. Буцкус, А. И. Буцкене, Ж. ВХО им. Менделеева, **10**, 706 (1965).
364. П. Ф. Буцкус, ЖОХ, **33**, 1381 (1963).
365. J. Lichtenberger, J. Core, R. Geyer, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 997.
366. А. Е. Кретов, Н. П. Ромазанович, ЖОХ, **28**, 1059 (1958).
367. M. Jorio, Gazz. chim. ital., **94**, 1391 (1964).
368. J. McGregor, C. Pugh, J. Chem. Soc., **1945**, 535.
369. А. Takamizawa, J. Pharmac. Jos. Japan, **74**, 759 (1954); РЖХим., **1959**, 49543.
370. Японск. пат. 3811 (1955); РЖХим., **1957**, 55477.
371. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, С. М. Гурвич, ЖОХ, **22**, 1977 (1952).
372. Герм. пат. 1003740 (1957); С. А., **53**, 18867 (1959).
373. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоинте, ЖОХ, **31**, 3638 (1961).
374. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоинте, Г. И. Денис, А. И. Буцкене, ЖОХ, **32**, 820 (1962).
375. Ам. пат. 2425693 (1947); С. А., **41**, 7410 (1947).
376. R. Oda, M. Nomura, S. Tanimoto, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., **32**, 231 (1954); С. А., **50**, 7112 (1956).
377. W. Johnson, J. Collins, R. Parro, M. Rubin, P. Kropp, W. Johns, J. Pike, W. Bartmann, J. Ah. Chem. Soc., **85**, 1409 (1963).
378. Ам. пат. 2790821 (1957); С. А., **51**, 15550 (1957).
379. Ам. пат. 2790818 (1957); С. А., **51**, 15573 (1957).
380. Ам. пат. 2770640 (1956); С. А., **51**, 8792 (1957).
381. П. Ф. Буцкус, Р. Ю. Стоинте, Научн. тр. Высш. учебн. завед. ЛитССР. Химия и хим. технол., **1**, 68 (1961).
382. А. Н. Кост, Б. М. Шейман, В. К. Кусков, Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., **4**, 87 (1961).
383. E. Charman, H. Stephen, J. Chem. Soc., **1925**, 885.
384. G. Cleto, G. Ramage, Там же, **1931**, 49.
385. G. Cleto, J. Ormston, G. Ramage, Там же, **1931**, 3185.
386. Y. Shono, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., **60**, 21 (1957); РЖХим., **1958**, 39716.
387. L. Bradford, E. Meek, J. Turnbull, W. Wilson, Chem. a. Ind., **1951**, 839.
388. R. Bates, J. Cymerman-Craig, M. Moyle, R. Young, J. Chem. Soc., **1956**, 388.
389. L. Bauer, J. Cymerman, Chem. a. Ind., **1951**, 615.
390. L. Bauer, J. Cymerman, W. Sheldon, J. Chem. Soc., **1951**, 3311.
391. J. Cymerman-Craig, M. Moyle, A. Nicholson, R. Werner, Там же, **1955**, 3628.
392. R. Bates, J. Cymerman-Craig, Там же, **1954**, 1153.
393. А. Н. Кост, В. В. Ершов, С. И. Суминов, ЖОХ, **27**, 2514 (1957).
394. А. Н. Кост, С. И. Суминов, Р. С. Сагитуллин, В. В. Ершов, ЖОХ, **30**, 2286 (1960).

-
395. П. Ф. Буцкус, ЖОХ, **30**, 1814 (1960).
396. А. Н. Кост, В. В. Ершов, ЖОХ, **26**, 3132 (1956).
397. А. Н. Кост, Ю. В. Коннова, В. В. Ершов, Е. Г. Рухадзе, ЖОХ, **29**, 498 (1959).
398. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Перев. с англ. под ред. И. Л. Кнулянца и Я. Ф. Комиссарова, ИЛ, М., 1959.
399. J. Bunnett, Angew. Chem., **74**, 731 (1962).
400. W. Kirmse, Там же, **77**, 1 (1965).
401. D. Banthorpe, Elimination Reactions, Elsevier Publ. Co., Amsterdam — London — New York, 1963.

Вильнюсский гос. педагогический
ин-т и Вильнюсский гос. университет
