

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1967 г.

ТОМ XXXVI

МОСКОВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.315.1

ХИМИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЛЕНА

M. B. Мавров и B. F. Кучеров

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	553
II. Методы синтеза	554
1. Изомеризация производных ацетилена	554
2. Реакции присоединения по винилацетиленовым системам	562
3. Другие методы	567
III. Химические свойства и превращения функциональных замещенных алленов	569
1. Реакции, не затрагивающие алленовую систему связей	569
2. Реакции присоединения	571
3. Изомеризация алленовых соединений	575
IV. Природные соединения алленовой структуры	578

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей, работающих в области химии полинепредельных соединений, все больше начинают привлекать вещества, содержащие в своей молекуле алленовую группировку. Это обусловлено не только тем, что по своей химической природе система алленовых двойных связей представляет большой интерес для изучения особенностей реакционной способности различных типов полинепредельных соединений. В значительной мере этот интерес связан с тем обстоятельством, что среди метаболитов растений и грибов были найдены различные типы функциональных производных, содержащих в своей молекуле наряду с поликацетиленовыми и диеновыми группировками также и систему алленовых двойных связей. Хотя число этих природных соединений пока еще и невелико, однако само наличие этих крайне неустойчивых веществ в продуктах жизнедеятельности клеток представляет большой интерес для биохимиков. Кроме того, оказалось, что эти типы соединений обладают высокой антибактериальной и фунгицидной активностью, причем характер этой активности в значительной степени связан с наличием алленовой группировки.

В химическом отношении алленовые системы являются чрезвычайно неустойчивыми и склонными не только к реакциям полимеризации и при-

соединения, но и к легким ацетилен-аллен-диеновым превращениям и различным перегруппировкам. Все это сильно затрудняет синтез и химическое изучение функциональных производных алленового ряда и делает настоятельно необходимой разработку удобных методов получения таких полинепредельных систем. Поскольку в настоящее время наблюдается большой интерес к различным типам алленовых соединений, а в ранее опубликованных обзорах¹⁻³ рассматривались главным образом алленовые углеводороды, мы считаем, что литературная сводка по методам синтеза и реакционной способности функциональных производных алленовых соединений может представить несомненный интерес.

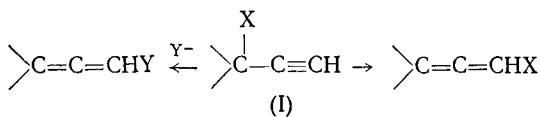
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Опубликованный к настоящему времени материал показывает, что для синтеза функциональных производных алленового ряда используются главным образом два метода. Один из них основан на различного типа ацетилен-алленовых перегруппировках ацетиленовых систем, тогда как в основе второго лежат реакции 1,4-присоединения по винилацетиленовой системе связей.

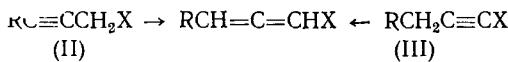
1. Изомеризация производных ацетиленов

Этот общий метод синтеза алленовых структур основан на двух типах перегруппировок, характерных для производных ацетиленов.

а. Анионотропная перегруппировка пропаргильных систем, типа (I) под действием катализаторов или в условиях реакций замещения:

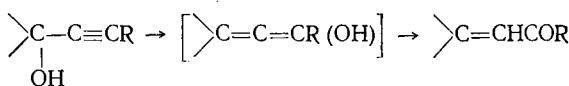


б. Прототропная изомеризация пропаргильных систем, типа (II) и (III):



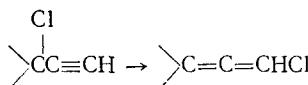
В такой последовательности и будут рассмотрены методы синтеза функциональных производных аллена из соответствующих замещенных ацетилена.

а. Анионотропная перегруппировка ацетиленовых спиртов и их производных. Перегруппировка ацетиленовой системы в алленовую предполагается в качестве промежуточной стадии при изомеризации трет.-ацетиленовых карбинолов под влиянием кислот в ненасыщенные кетоны — перегруппировка Мейера — Шустера⁴ и α,β -непредельные альдегиды — перегруппировка Рупе⁵:

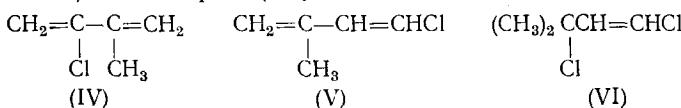


Позднее было показано, что к аналогичной перегруппировке способны и другие трет.-ацетиленовые спирты, в том числе винилацетиленового⁶ и диацетиленового⁷ рядов. Среди пропаргильных производных наиболее изучены перегруппировки хлоридов трет.-ацетиленовых спиртов. Как впервые показали Фаворская и Фаворский⁸, хлорид диметилэтинилкар-

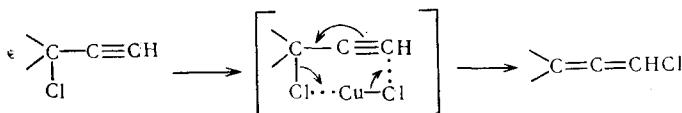
бинола под влиянием полуухлористой меди в среде хлористого аммония и конц. соляной кислоты гладко изомеризуется в 1-хлор-3-метилбутадиен-1,2:



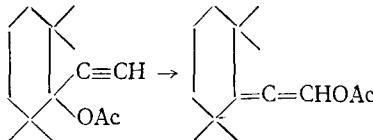
Этим методом из различных спиртов ацетиленового ряда был синтезирован ряд гомологов α -хлоралленов⁹⁻¹² и простейший хлорпропадиен¹³. В дальнейшем было показано, что такие реакции изомеризации протекают неоднозначно, например, при изомеризации 3-хлор-3-метилбутина-1^{9,14} образуется смесь продуктов, содержащая паряду с алленовым галогенидом также продукты дальнейшей изомеризации — хлорбутадиены (IV—V) и дихлорид (VI):



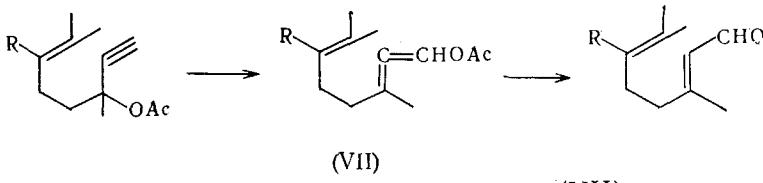
Значительно меньше изучена перегруппировка ацетиленовых бромидов^{13, 15-17}. Перегруппировка галоидпропаргильных систем в галоидаллены представляет собой своеобразный пример реакции 1,3-сдвига, протекающей по механизму циклического электронного переноса¹⁴:



В литературе описана также изомеризация ацетатов *трет*-ацетиленовых спиртов. Лендор¹⁸, например, наблюдал образование алленового енолацетата с выходом до 90% при пиролизе ацетата 2,2,6,6-тетраметил-1-этилциклогексанола:



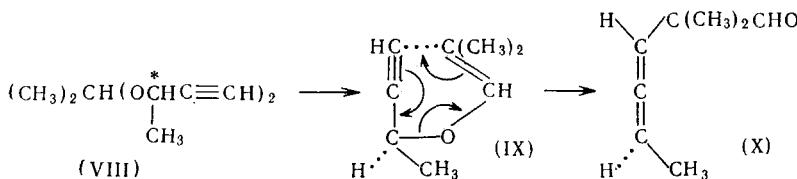
В последующие годы Ислер с сотрудниками¹⁹ установил, что перегруппировка ацетатов таких спиртов легко проходит при нагревании в ледяной уксусной кислоте в присутствии порошкообразной меди или солей меди или серебра:



Этим путем были получены енолацетаты типа (VII) с выходами, близкими количественным. Используя эту реакцию удалось разработать изящный метод синтеза различных α,β -ненасыщенных альдегидов, в том числе цитрала, фарнезала и фитала.

Был описан²⁰ синтез оптически активного 2,2-диметилгексадиен-3,4-алия (X) при пиролизе правовращающего дипропаргилацетала изомасляного альдегида (VIII). Образование этого продукта происходит, по-ви-

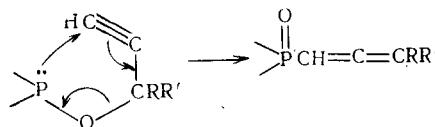
димому, в результате кляйзеновской перегруппировки промежуточного изобутенилового эфира (IX) по механизму циклического переноса электронов:



Недавно было показано, что перегруппировка Кляйзена в случае винил- и хлоралкил-пропаргильных эфиров является общим методом синтеза алленовых альдегидов²¹⁻²³. Аналогичным путем получают и алленовые кетоны, однако они очень легко изомеризуются в сопряженные диеноны^{24, 25}.

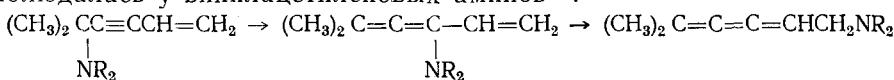
В последнее время подробно изучены другие интересные методы синтеза, в которых используются пропаргильные эфиры для получения фосфорсодержащих алленов.

Было найдено, что пропаргильные эфиры, образующиеся из ацетиленовых спиртов с галоидзамещенными трехвалентного фосфора способны легко (эфир — пиридин, 20°) претерпевать внутримолекулярную ацетилен-алленовую перегруппировку, давая алленовые производные с выходом 75—100%. На основании строения полученных продуктов наблюдаемая перегруппировка объясняется внутримолекулярным сдвигом в промежуточной пятицентровой системе²⁶⁻²⁸:

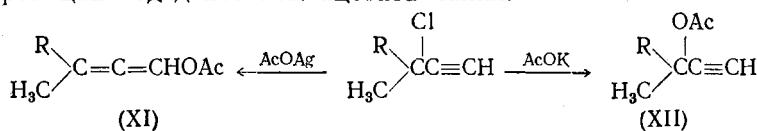


В описанных реакциях с успехом применяются первичные, вторичные и третичные ацетиленовые спирты²⁶⁻³¹. При этом увеличение числа метильных заместителей в пропаргильной части не только повышает выход, но и стабилизирует алленовые производные, очевидно, благодаря индукционному влиянию метильных групп, препятствующих дальнейшей протропной изомеризации.

Перегруппировка пропаргиламмонийгалогенидов³² под действием амида натрия также приводит к алленовым производным. Интересная последовательность изомеризации в алленовую и кумуленовую системы наблюдалась у винилацетиленовых аминов³³:

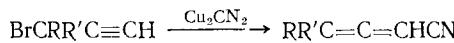


Неоднократно отмечалось, что ацетилен-алленовая изомеризация происходит и в условиях реакций замещения. При взаимодействии 3-хлор-3-алкилбутинов-1 с ацетатом серебра в ледяной уксусной кислоте образуется смесь³⁴ алленового енолацетата (XI) с нормальным ацетиленовым ацетатом (XII), который является единственным продуктом при проведении реакции под действием ацетата калия.

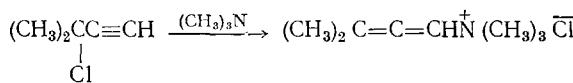


Аналогичным путем с пропионатом серебра был получен пропионат 3-метилбутадиен-1,2-ола-1³⁵.

Реакция пропаргилгалогенидов с цианидами металлов протекает при 60—120° в присутствии полубромистой меди с образованием цианоалленов^{36, 37}. В случае стерически затрудненных третичных ацетиленовых бромидов выходы достигают 80%:

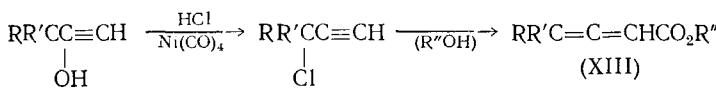


Взаимодействие 3-хлор-3-метилбутина-1 с триалкилфосфитами при 130—150° приводит к 2-метил-4-диалкилфосфонбутиадиенам-2,3 с умеренным выходом³⁸. Первичные и вторичные амины легко присоединяются к пропаргильным галоидам с образованием лишь ацетиленовых аминов³⁹, однако в недавних работах Хеньона^{40, 41} сообщается, что при алкилировании некоторых стерически затрудненных пропаргилхлоридов третичными аминами удалось получить четвертичные соли аллениламинов с выходом 60—80%:



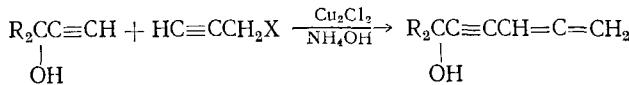
Не все третичные амины реагируют таким путем, и направление реакции зависит также от основности и нуклеофильности применяемого амина⁴¹.

Общий способ получения алленовых кислот (XIII) основан на действии карбонила никеля и хлористого водорода на ацетиленовые спирты^{42—45}, однако выходы при этом обычно невелики (10—20%):



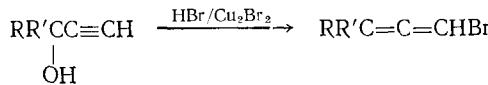
где R=R'=H, CH₃, C₂H₅; R=H, R'=CH₃, C₃H₇, C₆H₅.

Реакция пропаргилгалогенидов с ацетиленовыми компонентами (в частности, с ацетиленовыми спиртами) под влиянием солей меди в среде аминов — интересный путь синтеза ацетиленалленовых продуктов (выходы достигают 80%)⁴⁶:



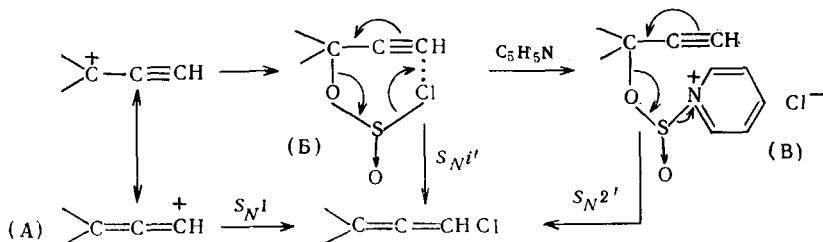
где X=Cl, Br, Ts; R=H, CH₃, C₂H₅.

Изомеризация трет.-ацетиленовых спиртов под действием концентрированной бромистоводородной кислоты в присутствии однобромистой меди предложена недавно как препаративный метод получения разнообразных α -бромалленов^{47, 48}:

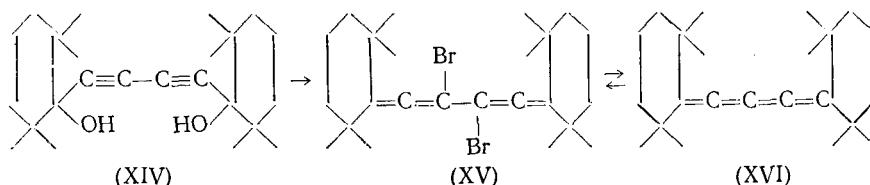


Этот метод дает высокий выход (60—80%) достаточно чистых бромалленов (содержание ацетиленовых производных не превышает 2—5%). Чрезвычайно важно, что реакция в этом случае протекает стереоспецифично, и из оптически активного метилэтинил-трет.-бутилкарбинола образуется оптически активный алленовый бромид.

Для синтеза хлоралленов Якобс^{49, 50} и Лендор^{51, 52} использовали реакцию ацетиленовых спиртов с хлористым тионилом. Эта реакция удовлетворительно протекает в среде диоксана, ускоряется добавлением оснований (пиридина) и дает хорошие выходы (до 75%) хлоралленов из стерически затрудненных спиртов. Из вторичных ацетиленовых спиртов выход значительно ниже и реакция усложняется образованием побочных продуктов^{50, 53}. Для обеих рассмотренных выше реакций характерно, что при этом не наблюдается образования пропаргилгалогенидов в качестве промежуточных продуктов и, следовательно, возникновение галоидалленов не является результатом их анионотропной перегруппировки. Кроме того, эти реакции протекают стереоспецифично, несмотря на исчезновение центра асимметрии, имевшегося в исходном ацетиленовом спирте. Вряд ли можно объяснить эти результаты, если принять, что реакция протекает через карбониевый ион (A). Образование оптически активного хлораллена можно представить через циклическое переходное состояние (Б) (по механизму S_Ni'). Однако в этом случае скорость реакции не должна зависеть от катализитического эффекта оснований. Вместе с тем реакция ацетиленовых спиртов с хлористым тионилом в отсутствие оснований дает очень низкие выходы, даже когда используются стерически затрудненные спирты. Это говорит в пользу механизма S_N2' , причем роль пиридина, по-видимому, состоит в образовании пиридиниевой соли (В), в которой при действии ионов хлора и протекает реакция замещения. В этом случае сохранение конфигурации может быть объяснено или двойным обращением или образованием жесткой (недиссоциированной) ионной пары⁵⁰. В любом случае (механизм S_N2' или S_Ni') хлор должен приближаться со стороны гидроксильной группы карбинала. Таким образом, имеющихся данных пока недостаточно, чтобы однозначно решить вопрос о механизме реакций ацетиленовых спиртов с SOCl_2 :

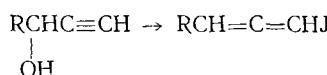


Описано несколько примеров образования галоидалленов при реакции *трет.*-ацетиленовых спиртов с треххлористым фосфором в пиридине⁵⁴ или трехбромистым фосфором^{55, 56}. Используя последнюю реакцию, Больман⁵⁵ из диацетиленового гликоля (XIV), очевидно в результате двусторонней пропаргильной перегруппировки, получил диалленовый дигалогенид с выходом 70% (XV), структура которого доказана превращением в соответствующий пентаен (XVI) и обратным превращением пентаена (XVI) в дигалогенид (XV):



Соответствующие алленовые иодиды (в смеси с ацетиленовыми и 1,3-диеновыми изомерами) образуются при действии KI или NaI на пропаргильные галогениды^{13, 16, 57, 58} или иодистоводородной кислоты на ацетиленовые карбинолы⁵⁹, однако выделение этих иодидов в чистом виде весьма затруднено ввиду большой склонности их к полимеризации и перегруппировкам даже при простой перегонке.

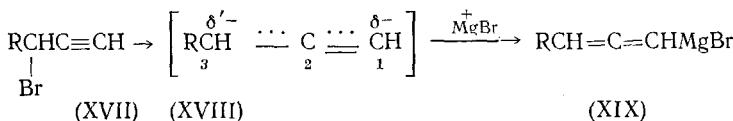
Доступный метод их синтеза заключается в обработке ацетиленовых спиртов иодистым трифенилметилфосфитом⁶⁰, выходы колеблются от 20 до 70%:



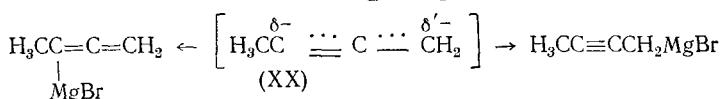
где R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₅.

Другую группу реакций замещения, приводящих к алленовым структурам, составляют реакции с участием металлоорганических производных (Mg, Al, Zn) из пропаргилгалогенидов, изученные в основном Прево с сотрудниками^{61–63}.

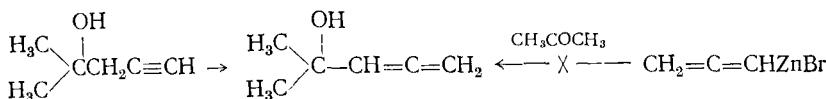
Исходя из гипотезы о свободном карбанионе⁶¹, авторы считают, что образование MgBr-производных является результатом атаки электрофильным MgBr, причем структура конечного продукта должна зависеть от электронных и стерических факторов. Для бромистого пропаргила (XVII, R = H) карбанион будет иметь структуру (XVIII) и, поскольку в этом случае δ⁻ гораздо больше δ'⁻, атака MgBr должна протекать по ацетиленовому С-атому, что и приведет к алленовой системе (XIX):



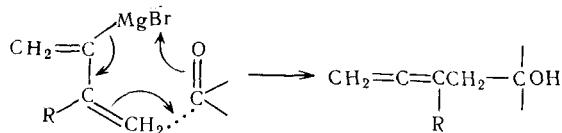
Аналогичные соотношения наблюдаются для бромидов (XVII, R = CH₃); в этом случае имеются и пространственные препятствия при C₃, что должно приводить исключительно к структуре (XIX). Для изомерного карбаниона (XX), напротив, стерический фактор будет действовать в противоположном направлении, благодаря чему будет получаться смесь ацетиленового и алленового MgBr-производных



В соответствии с этими представлениями только в последнем случае при реакции с карбонильными соединениями наблюдалось образование смеси ацетиленовых и алленовых спиртов⁶¹. Во всех остальных случаях образуются исключительно β-ацетиленовые спирты. Образование алленовых спиртов наряду с ацетиленовыми было установлено при реакции цинкпропаргилбромидов с кетонами^{62–65} и при конденсации пропаргильных бромидов с алифатическими и ароматическими альдегидами по Рейформатскому^{66–70}. Однако на примере конденсации с ацетоном было доказано, что алленовые спирты образуются не в результате реакции алленового ZnBr-производного с ацетоном, а в результате изомеризации ацетиленового спирта под действием солей цинка^{63, 71}:

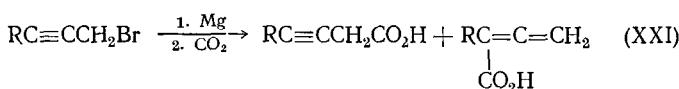


Интересный случай образования алленовых спиртов наблюдался при реакции магнийгалоидпроизводных диеновых бромидов с карбонильными соединениями, которая протекает, по-видимому, по механизму циклического переноса электронов⁷²:

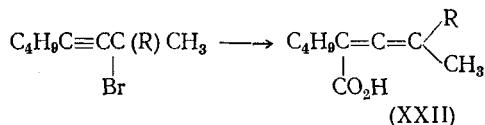


Недавно отмечено образование алленового производного при присоединении пропаргиллития к алифатическим альдиминам⁷³, а также при реакции сртомуравынского эфира с пропаргилмагний(цинк)галогенидами^{74, 75}.

Реакция карбонизации пропаргилмагнийгалогенидов с углекислотой или хлоругольным эфирем известна давно. Еще Марвел⁷⁶ описал получение алленовых кислот из третичных ацетиленовых хлоридов. Позднее было установлено, что эта реакция имеет общий характер, причем наиболее легко (выход 50—70%) карбоксилируются гриньяровские реагенты из первичных пропаргилбромидов^{77—81}

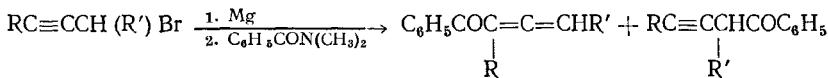


Хотя реакция осложняется образованием димерной алленовой кислоты (см. стр. 573), в большинстве случаев алленовые кислоты (XXI) удается легко выделить в индивидуальном состоянии. Труднее протекает взаимодействие вторичных и третичных пропаргилмагнийгалогенидов с CO_2 ; однако и в этих случаях образуются чистые алленовые кислоты типа (XXII)⁸²:



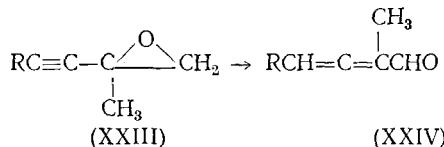
где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$.

Конденсация диметилбензоиламида с некоторыми замещенными пропаргилмагнийбромидами приводит к смеси ацетиленовых и алленовых кетонов⁸³:

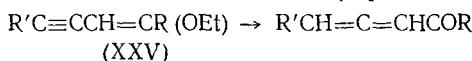


б. *Прототропная перегруппировка ацетиленовых систем.* Прототропной перегруппировкой ацетиленовых соединений под действием оснований в сравнительно мягких условиях были получены алленовые производные, содержащие группы CO_2R , CN , $\text{C}=\text{O}$ и пр. Изомеризация ацетиленовых углеводородов в алленовые имеет обычно равновесный характер⁸⁴, хотя соотношение образующихся ацетилен-аллен-диеновых продуктов в сильной степени зависит от структуры исходного ацетиlena, а возможно, и от условия проведения перегруппировки. Можно было ожидать, что наличие в ацетиленовом соединении электроноакцепторных групп (CN , CO_2R , CHO , CO) в аллильном положении к ацетиленовой

связи будет не только облегчать прототропную перегруппировку ацетилена в аллен, но также будет стабилизировать кумулированную систему. Действительно, под действием окиси цинка ацетиленовая окись (XXIII) легко изомеризуется в алленовый альдегид (XXIV)^{85, 86}:

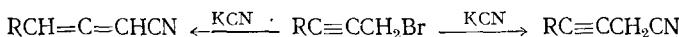


Окисление вторичных β -ацетиленовых спиртов^{67, 72, 87-90} окисью хрома в ацетоне и серной кислоте также сопровождается прототропной перегруппировкой и приводит к разнообразным алленовым кетонам с выходом до 70 %. Алленовые альдегиды и кетоны могут быть получены при кислотном гидролизе винилацетиленовых эфиров типа (XXV)⁹¹⁻⁹⁴:

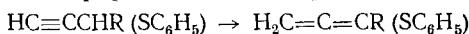


где R = H, Alk.

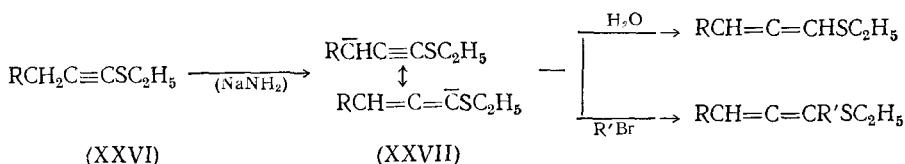
Перегруппировка наблюдалась также и при реакции пропаргилгалогенидов с цианидами меди или калия⁹⁵⁻⁹⁷, что позволило осуществить синтез ряда алленовых нитрилов с выходом до 50%:



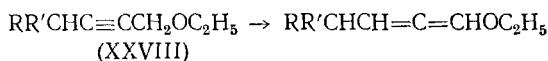
При изомеризации пропаргильных тиоэфиров под влиянием этилата натрия образуются тиоэфиры алленового ряда^{98–100}:



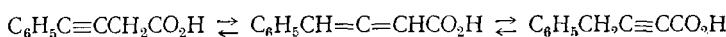
Аренс показал также, что замещенные 1-этилтиоалкины (XXVI) при быстрой обработке эквивалентным количеством амида натрия способны давать карбанион (XXVII), гидролиз которого или его алкилирование приводит с выходом до 85% к соответствующим алленовым тиоэфирам^{100–103}:



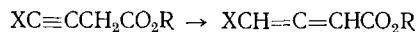
В этих же условиях только разветвленные β -ацетиленовые эфиры (XXVIII) превращаются в алленовые^{99, 104}, тогда как α -ацетиленовые эфиры образуют лишь 1,3-енины:



Очень легко протекает прототропная перегруппировка в случае β,γ -ацетиленовых кислот. Так, бутин-3(или 2)-овые кислоты нацело изомеризуются в алленовую при нагревании до 40° с 18%-ным раствором поташа¹⁰⁵ или действием амида натрия в жидким аммиаке¹⁰⁶. Однако 4-фенилбутин-3-овая кислота в этих же условиях образует равновесную смесь с 4-фенилбутадиен-2,3-овой кислотой в отношении 2:3¹⁰⁷. Равновесная смесь (1:2) также получается при изомеризации 4-фенилбутин-2-овой кислоты¹⁰⁸:

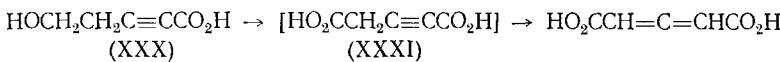


Эфиры этих кислот перегруппировываются намного легче. Реакция протекает почти количественно под действием раствора поташа при 20° ¹⁰⁵. Этим путем были легко получены также эфиры 4-бромбутадиен-2,3-овой¹⁰⁹ и 2-хлорбутадиен-2,3-овой кислот¹¹⁰:

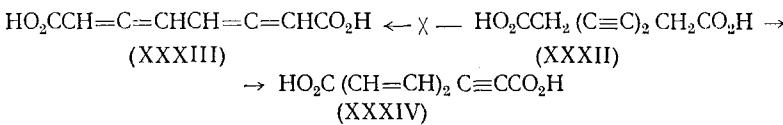


где $X = \text{H, Br}$.

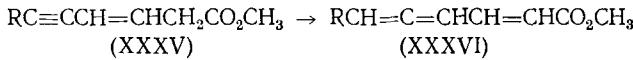
Простейшая пентиндиовая кислота (XXXI) не существует, так как уже при ее получении окислением спирта (XXX) хромовым ангидридом в результате прототропной изомеризации она превращается в пентадиен-2,3-дикарбоновую кислоту¹¹¹:



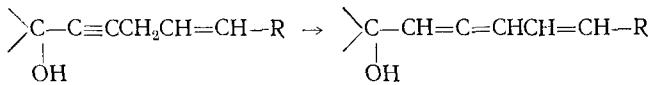
Показано, что алленовая система реализуется легко в тех случаях, когда дальнейшая изомеризация ее затруднена или совсем невозможна. В этом отношении интересна прототропная перегруппировка октадиен-3,5-диоловой-1,8 кислоты (XXXII), приводящая не к диалленовой (XXXIII), а к октадиен-2,4-ин-6-диоловой-1,8 кислоте (XXXIV)¹¹²:



Прототропная перегруппировка с одновременным перемещением двойной связи наблюдалась⁶⁶ при щелочном омылении эфиров (XXXV); однако выделить алленовые кислоты (XXXVI) в чистом виде при этом не удалось:



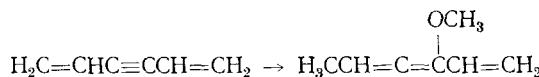
Некоторые окси соединения, содержащие двойную и тройную связи, разделенные метиленовой группой, также перегруппировываются в алленовые спирты при кипячении с растворами оснований^{72, 113-115} или с окисью алюминия¹¹⁵⁻¹¹⁷:



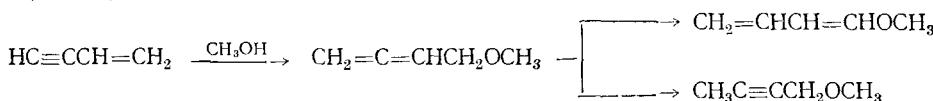
2. Реакции присоединения по винилацетеновым системам

Реакции присоединения различных реагентов по винилацетиленовой системе связей представляют собой общий метод построения алленов. Однако в ряде случаев при присоединении спиртов, галоидов и галоидо-водородов этот метод сильно ограничен трудностью разделения обычно образующейся смеси ацетиленовых, алленовых и сопряженных диеновых производных. Их разделение может быть осуществлено путем тщательной фракционной перегонки, при которой следует избегать высоких температур, которые могут вызывать взаимные превращения изомеров. С другой стороны, такие реакции, как восстановление производных винилацетилена, реакции присоединения аминов и галоидных эфиров, обычно протекают достаточно однозначно и являются удобными и часто единственно возможными путями синтеза алленовых соединений, содержащих эту группировку в середине цепи.

Присоединение спиртов происходит в присутствии алкоголятов; дивинилацетилен при реакции с метанолом дает 3-метоксигексатриен-1,3,4¹¹⁸:



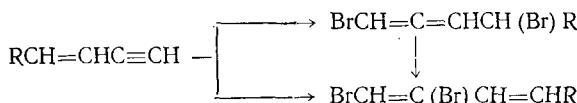
В случае винилацетиlena первоначально образующийся алленовый продукт при обычном давлении в результате аллен-диеновой изомеризации превращается в α -алкоксибутадиен-1,3, а под давлением — в результате аллен-ацетиленовой перегруппировки образует ацетиленовые эфиры (см. ¹¹⁹):



Присоединение меркаптанов к винилацетиленовым углеводородам протекает под влиянием оснований преимущественно по тройной связи^{120–122}; алленовые тиоэфиры образуются в незначительном количестве и лишь в случае самого винилацетиlena удалось выделить 4-алкилиобутадиены-1,2^{120, 122}. Присоединение меркаптанов в радикальных условиях также ведет к частичному образованию алленовых тиоэфиров¹²³:



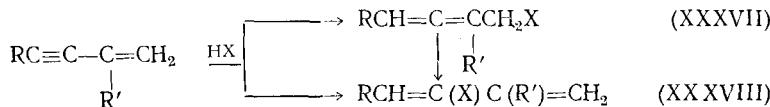
Присоединение галоидов. Наибольший практический интерес представляет лишь реакция бромирования винилацетиlena и алкенилацетиленов^{124, 125}. При проведении реакции в хлороформе и при низких температурах винилацетилен легко бромируется и с хорошим выходом дает смесь дибромидов, в которой преобладающими являются алленовый и диеновый изомеры; с понижением температуры увеличивается относительный выход алленового дибромида:



Не исключено, что диеновый дибромид образуется за счет аллильной изомеризации алленового, которая обычно проходит очень легко.

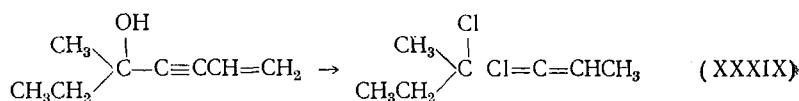
Преимущественное 1,4-присоединение имеет место в случае кремний-содержащих енинов¹²⁶. Образование галоидсодержащих алленов в незначительных количествах отмечалось также при хлорировании, хлоридировании, галогенарилировании винилацетилена и его гомологов (см. ¹¹⁹).

Присоединение галогеноводородов. Хлористый и бромистый водород в отсутствие катализаторов присоединяются к винилацетилену^{127–129} и его гомологам^{16, 130–135} преимущественно в 1,4-положения с образованием соответствующих алленовых производных (XXXVII):

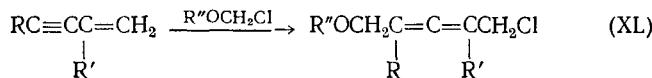


При этом частично образуются также галоиддиены (XXXVIII), которые могут возникнуть или в результате присоединения по тройной связи,

или при изомеризации галоидалленов (XXXVII); последняя реакция особенно легко протекает под влиянием солей меди (Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2). При присоединении галоидводородов в присутствии этих катализаторов образуются только XXXIII (см. ¹¹⁹). При гидрохлорировании винилацетилена в присутствии хлористого алюминия или цинка в отличие от полухлористой меди в основном образуется 4-хлорбутадиен-1,2 ¹²⁹. Назаровым с сотрудниками (см. ⁶) было установлено, что винилэтинилкарбинолы также присоединяют галогеноводороды, причем реакции 1,4-присоединения предшествует замещение гидроксила на галоид. Образовавшийся при этом алленовый дигалогенид подвергается самопроизвольной изомеризации с образованием конечных сопряженных диеновых продуктов. Недавно Вартаняну ¹³⁶ удалось выделить (выход 32%) алленовый дихлорид (XXXIX) при низкотемпературном гидрохлорировании метилэтилвинилэтинилкарбинола ($18-20^\circ$):



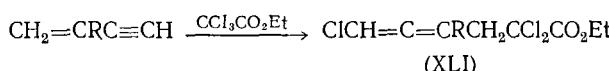
Присоединение хлорметиловых эфиров в присутствии катализатора BiCl_3 к винилацетилену ^{137, 138}, пропилвинацетилену ¹³⁹, изопропенилакрилену ¹⁴⁰ и аллилвинацетилену ¹⁴¹ идет преимущественно в 1,4-положение с образованием аллоксихлоридов алленового типа (XL):



Аналогичным путем реагирует с винилацетиленом и α,β -дихлортетрагидрофуран ¹⁴².

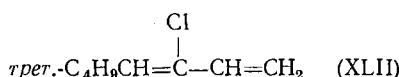
Недавно в этой реакции были изучены эфиры вторичных и первичных винилацетиленовых спиртов ¹⁴³. Интересно, что алленовые продукты образуются также и при реакции *трет.*-галоидалкилов с винилалкилакрилами ¹⁴⁴ в присутствии хлористого цинка, причем радикал присоединяется по двойной связи, давая $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ -*трет.*

Такое же направление реакции (алкил по двойной связи) наблюдалось при присоединении треххлоруксусного эфира к ениновым углеводородам ¹⁴⁵ с образованием (XLI):



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

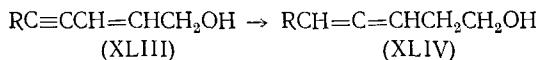
В отличие от этого присоединение *трет.*-бутилхлорида к винилацетилену проходит только по тройной связи с образованием галоиддиена (XLII) ¹¹⁹:



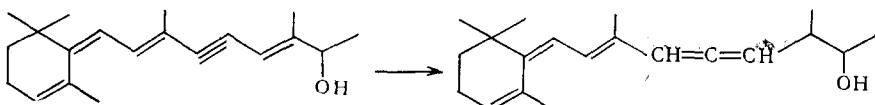
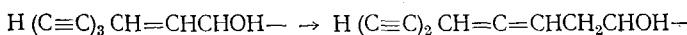
Присоединение водорода в положение 1,4 к винилэтинилкарбинолам с образованием в качестве побочных продуктов соответствующих алленовых спиртов наблюдалось при электровосстановлении ¹⁴⁶ и при гидрировании с омедненной цинковой пылью ¹⁴⁷. Однако использовать эти реакции для препаративного синтеза алленов до сих пор не удалось.

В 1954 г. Джонс и сотрудники ¹⁴⁸ изучили восстановление винилацетиленовых систем алюмогидридом лития. В этих условиях спирты типа

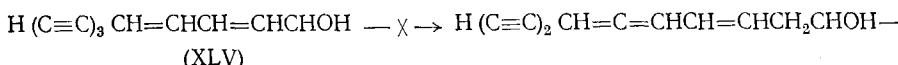
(XLIII) селективно и с хорошим выходом восстанавливаются (в результате 1,4-присоединения) до β -оксиалленов (XLIV)¹⁴⁹⁻¹⁵²:



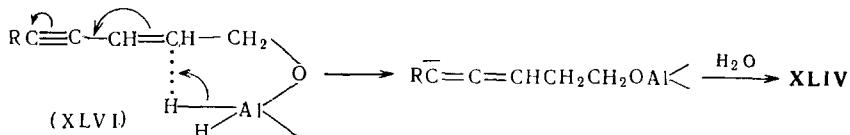
При дальнейшем исследовании этой реакции было установлено, что наличие аллильной гидроксильной группы является необходимым условием для восстановления в алленовую систему; одновременное присутствие в молекуле аллильного и пропаргильного гидроксилов приводит к образованию смеси 1,2- и 1,3-диеновых соединений¹⁴⁹. Такой же характер восстановления наблюдается у винилацетиленовых систем, содержащих сопряженные двойные^{149, 152} или тройные связи^{153, 154}, наличие которых не только не препятствует образованию алленовой системы двойных связей, но и значительно увеличивает скорость восстановления:



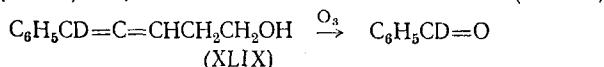
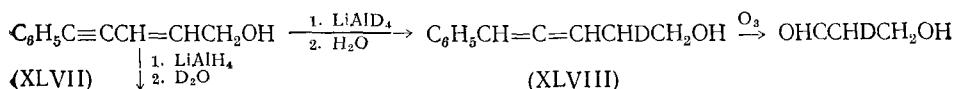
Однако осуществить такое восстановление соединения (XLV) не удалось¹⁵⁴.



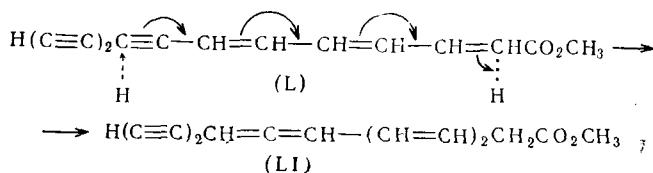
При изучении кинетики восстановления различных типов непредельных спиртов алюмогидридом лития было показано¹⁵⁵, что стадией, определяющей скорость этой реакции, является нуклеофильное присоединение гидрид-иона. В соответствии с этим механизм восстановления производных пентин-ен-ола (XLVI) в аллены (XLIV) можно представить следующей схемой:



Результаты, подтверждающие справедливость такого механизма, были получены при изучении восстановления 5-фенилпентен-2-ин-4-ола-1 (XLVII) алюмогидридом и алюмодейтериидом лития с последующим разложением тяжелой и обычной водой. Как видно из приведенной схемы, только при принятом выше механизме реакции могут образоваться дейтерированные аллены (XLVIII) и (XLIX), положение дейтерия в которых доказано озонированием в соответствующие монодейтероальдегиды¹⁵⁵.

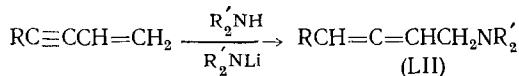


Своеобразный и очень простой метод построения алленов, предложенный Больманом¹⁵⁴, основан на восстановлении ацетилен-еновых систем амальгамой алюминия во влажном эфире по Куну. К соединению (L) присоединение водорода идет в положения 2—9 и с очень хорошим выходом образуется *транс*-*транс*-микромицицин (LI):

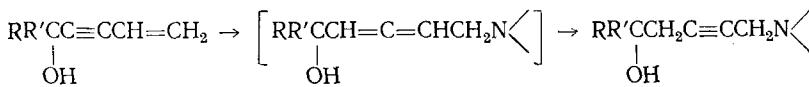


Этот новый метод синтеза алленовых структур является, по-видимому, очень перспективным для получения сложных природных алленов и несомненно найдет широкое применение.

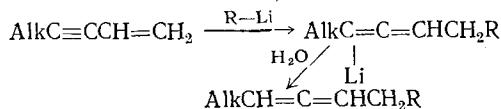
Присоединение первичных и вторичных аминов к винилацетилену про- текает обычно при нагревании в автоклаве при 100° и является перспек- тивным методом получения алленовых аминов (**LII**, R=H)¹⁵⁶:



Эта же реакция нашла применение и в синтезе алленовых диаминов (**LI**, R=CH₂N<) ¹⁵⁷. Винилацетиленовые спирты и дивинилацетиленовые углеводороды (см. ¹⁵⁷) легко присоединяют амины в положения 1,4, однако образующиеся при этом алленовые аминоспирты в условиях реакции под влиянием избытка амина легко изомеризуются в ацетиленовые производные:

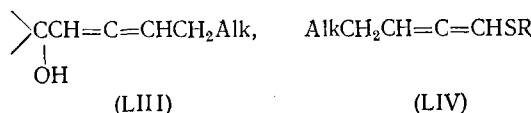


Присоединение литийорганических соединений. Петров и Кормер¹⁵⁸ предложили простой и общий путь получения алленов, основанный на взаимодействии алкилвинилацетиленов с литийорганическими соединениями. Эта реакция протекает через стадию образования литийаллена (с одновременным удлинением цепи), гидролиз которого приводит с хорошими выходами к алленовым производным^{159–162}:

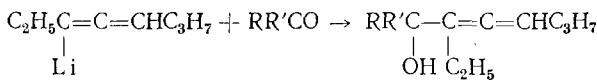


где R=алкил, арил, α -пиридилил, R_2P- , R_2N- и др.

Присоединение литийалкилов к винилацетиленовым спиртам¹⁶³ или алкилтиовинилацетиленам¹⁶⁴ приводит соответственно к алленовым спиртам (LIII) и тиоэфиром (LIV):



В случае винилацетиленовых хлоридов и эфиров реакция с литийалкилами протекает более сложно и дает смесь алленов и кумуленов¹⁶⁵. В описанных реакциях в качестве промежуточных продуктов получаются литиевые производные алленов, что открывает широкие возможности для синтеза разнообразных алленовых соединений. Пока изучены некоторые реакции 3-литийоктадиен-3,4-ила. Конденсация его с формальдегидом, окисью этилена и многочисленными карбонильными соединениями, в том числе непредельного ряда, привела к синтезу большого числа алленовых спиртов^{166–168}:



Весьма существенно, что присоединение литийалленила по кратным связям исходных веществ не наблюдалось.

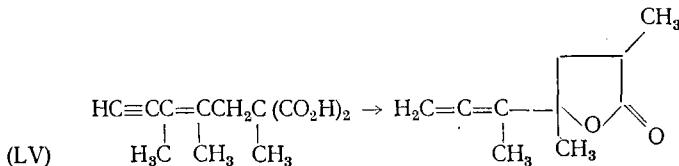
Алленовая структура исходного литийаллена сохраняется также при реакциях карбоксилирования¹⁶⁹, присоединения пиридина и бензонитрила и при реакции с бензоатом натрия¹⁷⁰:



где R=CH₃, C₂H₅.

Кремний- и германийенины в рассматриваемых реакциях присоединения литийалкилов^{171–174} и литийдиалкиламидов¹⁷⁵ дают смесь трудно разделяющихся алленовых и ацетиленовых продуктов.

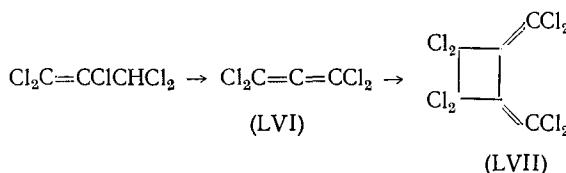
Известны и другие случаи образования алленовых производных в результате присоединения к винилацетиленам. К ним относятся реакции винилацетиленовых аминов с сероуглеродом¹⁷⁶, а также образование алленовых лактонов при декарбоксилировании малоновых кислот типа (LV)^{177,178}:



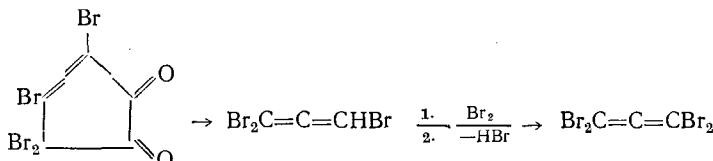
3. Другие методы

Для получения полигалоидалленов широко используют реакции дегидрогалоидирования и пиролиза. Бломквист¹⁷⁹ из этилена и дигромодифторметана путем ряда последовательных реакций дегидробромирования и бромирования получил 1,1-дифторпропадиен. Последний также был получен пиролизом 1-метилен- или 1-ацетоксиметилен-2,2,3,3-тетрафторцикlobутанов¹⁸⁰.

С помощью реакции дегидрогалоидирования под действием порошкообразной или спиртовой KOH, амида натрия из соответствующих галогенуглеводородов были получены перфторпропадиен¹⁸¹, галоидарилпропадиены^{182, 183}, трифторметилаллен¹⁸⁴ и аллоксиарилпропадиены^{185–189}. Весьма реакционноспособный перхлорпропадиен (LVI), существующий обычно в димерной форме (LVII)^{190, 191}, был получен Редигом¹⁹² дегидрохлорированием пентахлорпропена амидом натрия в жидком аммиаке:



Этому же автору недавно удалось получить трибром- и тетрабром-пропадиены¹⁹³ по схеме:



Аренс^{194, 195} отмечал образование значительного количества аллениловых эфиров при длительном нагревании с едким кали *цис*-формы β -галогеналкениловых эфиров. Более однозначный результат получают для структурнозакрепленных алленовых систем^{196–198}:



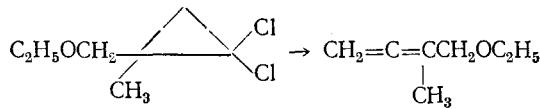
Описаны единичные примеры получения функциональных замещенных алленов дегидратацией спиртов¹⁹⁹, расщеплением кеталей²⁰⁰, нитро-производных²⁰¹, триглицеридов²⁰², производных циклобутана²⁰³ и циклопропана²⁰⁴.

Реакция бутен-2-дисульфохлорида-1,4 с амиаком и первичными аминами проходит с выделением HCl и SO₂ и приводит к алленовым моносульфамидам²⁰⁵ по схеме:

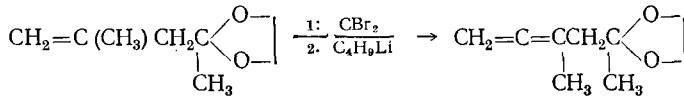


где X = H, Cl, CH₃.

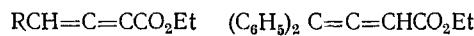
Расщепление производных гем-дигалогенциклогексана эфирным раствором литийалкилов представляет собой простой и удобный путь получения некоторых алкилаллениловых эфиров^{206, 207}:



Последовательным действием дибромкарбена и бутиллития на непредельные спирты²⁰⁸ или этиленкетали²⁰⁹ получают соответствующие алленовые спирты и кетали с выходом 15—85%:



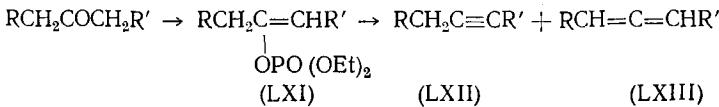
В последнее время для синтеза 1,2-диенов нашла применение реакция Виттига. С помощью этой реакции из хлорангидридов²¹⁰ (или кетенов)²¹¹ и соответствующих фосфоранов были получены алленовые эфиры типа (LVIII) и (LIX) соответственно:



Недавно этим путем были получены и оптически активные аллен- α -карбоновые кислоты²¹². β -Алленовые кислоты (LX , $R=H, CH_3$) образуются при УФ облучении 1,3-диеновых кислот²¹³, однако выходы при этом невелики:



Опубликован ряд работ по реакциям элиминирования енолфосфатов (LXI)^{108, 214, 215}:



Эти реакции проходят в сравнительно мягких щелочных условиях (при 25°) и имитируют биогенетический путь синтеза ацетиленов в природе^{108, 215}.

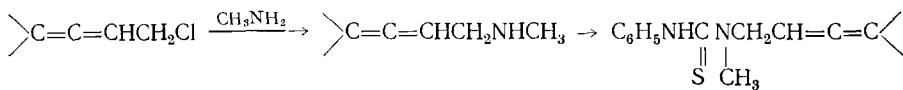
Циммерман-Крэйг и Моил¹⁰⁸ показали, что при наличии активирующих групп (C_6H_5, CO_2H) енолфосфаты (LXI) чрезвычайно легко превращаются в алленовые соединения; образующиеся наряду с этим нормальные ацетиленовые продукты ($LXII$) могут изомеризоваться с $LXIII$ в менее основных условиях, чем это требуется для образования ацетиленовой группировки. Возможно, что реакция элиминирования енолфосфатов может рассматриваться как химическая модель для биогенетического пути образования алленов в природе.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛЕНОВ

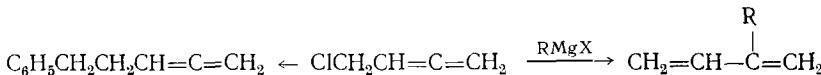
В соответствии со строением аллена^{216, 217} для его функциональных производных характерны три типа химических превращений: 1) реакции функциональных групп, не затрагивающие алленовую систему; 2) реакции присоединения по алленовой связи и 3) реакции изомеризации аллевовой системы.

1. Реакции, не затрагивающие алленовую систему связей

Галоидные производные алленильного типа имеют весьма подвижный галоид, который способен к различным реакциям замещения при действии нейтральных или слабощелочных реагентов ($Na_2CO_3, AcONa, KBr, KI$)^{129, 139, 143, 218}. Так, при действии аминов на 4-хлорбутадиены-1,2 были получены разнообразные алленовые амины^{136, 139–143, 156}, алленовая группировка в которых сохраняется при образовании производных и при реакции с фенилизоцианатом¹⁵⁶:



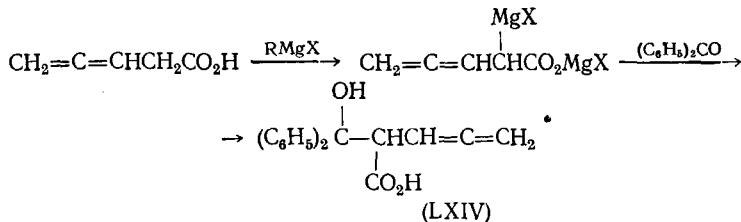
4-Хлорбутадиен-1,2 способен к реакциям замещения сベンзил- и, частично, с фенилмагнийбромидами, давая алленовые углеводороды²¹⁹:



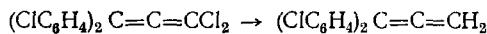
Однако с другими магнийорганическими соединениями^{219–221} или с магнием²²² образуются лишь сопряженные диены.

При реакции пентадиен-3,4-овой кислоты с магнийорганическими соединениями происходит образование димагниевого производного, ко-

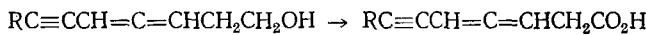
торое с бензофеноном приводит к алленовому продукту (LXIV) ²²³:



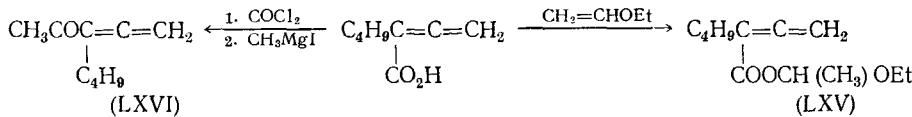
Восстановление α -галоидалленов цинк-медной парой в спирте проходит без затрагивания двойных связей²²⁴ и является общим методом синтеза алленовых углеводородов (см. 1). Редигу¹⁸² удалось восстановить 1,1-дихлор-3,3-ди-(хлорфенил)-пропадиен-1,2 с помощью цинковой пыли в пиридине и ледяной уксусной кислоте:



Установлено, что алленовая группировка не затрагивается при восстановлении алленовых кетонов алюмогидридом лития^{89, 90, 93, 225}, а окисление β -аллениловых спиртов хромовым ангидридом приводит (с умеренным выходом) к соответствующим кислотам^{153, 226, 227}:

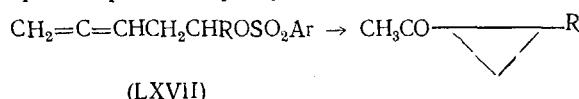


Гептадиен-1,2-карбоновая кислота устойчива к нагреванию, и с избытком винилового эфира при 100° количественно дает продукт этерификации (LXV) ²²⁸. Описано получение кетона (LXVI) ⁶⁷ при действии CH_3MgI на хлорангидрид этой кислоты:



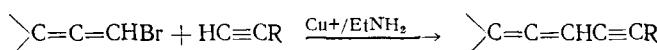
Через хлорангидриды были получены и амиды алленовых кислот^{43, 73}. Из хлорангидрида 2,4-дифенил-4-нафтилбутадиен-2,3-овой кислоты Коллер²²⁹ получил отвечающий ей эфир гликоловой кислоты и разделил последний на два оптических антипода. Для сохранения алленовой группировки в исходной молекуле требуется проведение реакций в мягких и строго контролируемых условиях. Однако и при этом часто проходят побочные реакции присоединения по алленовой системе связей^{69, 105, 107}.

Интересная перегруппировка в ацетилциклогептанах^{225, 230} наблюдалась недавно при гидролизе сульфонатов типа LXVII:



где $R = H, CH_3$.

Сохранение алленовой системы наблюдается при реакции несимметричной конденсации α -галоидалленов²³¹ по методу Ходкевича:

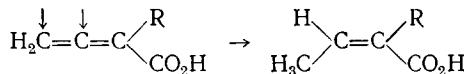


Этот путь является, по-видимому, наиболее перспективным для построения ацетилен-алленовых систем, родственных природным.

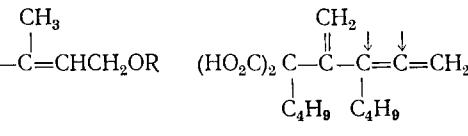
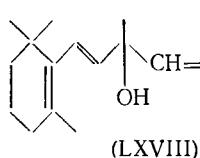
2. Реакции присоединения

Восстановление. Каталитическое гидрирование двойных связей аллена над платиной, палладием или скелетным никелем протекает легко, выходы получающихся предельных продуктов высоки, и этот метод широко используется для установления строения.

При неполном гидрировании бутадиен-2,3-овой кислоты в присутствии 1,5%-ного палладия на карбонате кальция была получена исключительно *цикло*-кротоновая кислота¹⁰⁵, т. е. продукт присоединения водорода по β , γ -двойной связи, со стороны, противоположной карбоксилису:



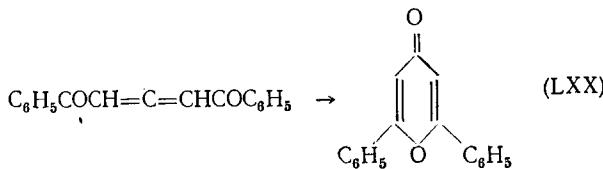
Аналогично гидрируется и α -бутилбутадиен-2,3-овая кислота²³², причем присоединение водорода идет по менее замещенной двойной связи. Присоединение водорода по одной из двойных связей наблюдалось при гидрировании полиенола (LXVIII) в присутствии никеля¹¹⁵, а также при гидрировании кислоты (LXIX) над платиной²³³:



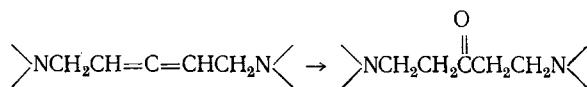
Весьма своеобразно идет восстановление α -галоидалленов алюмогидридом лития. Алленовые хлориды⁴⁹ образуют при этом главным образом олефины, насыщенные углеводороды и небольшую примесь ацетиленовых углеводородов. В противоположность этому 1-бром-3-метилбутадиен-1,2¹⁶ дает с выходом 75% смесь углеводородов, которая содержала 61% 3-метилбутина, 36% изопентана и примесь олефинов. Более подробно было изучено восстановление 1-хлор-3-метилбутадиена-1,2²³⁴ алюмогидридом лития. В этом случае протекают две конкурирующие реакции: а) замещение хлора на водород (или дейтерий), сопровождающееся полной аллен-ацетиленовой перегруппировкой, и б) реакция присоединения реагента по двойным связям аллена, приводящая при последующем гидролизе к смеси указанных выше углеводородов.

Реакции присоединения воды, спиртов, тиолов и аминов, характерные в основном для ацетиленовой связи, легко протекают и в случае алленов. Однако примеры этих реакций немногочисленны. 4-Хлорбутадиен-1,2 присоединяет воду в присутствии концентрированной серной кислоты¹²⁷, а алленовые кетоны легко и количественно гидратируются с разбавленными кислотами^{72, 90}.

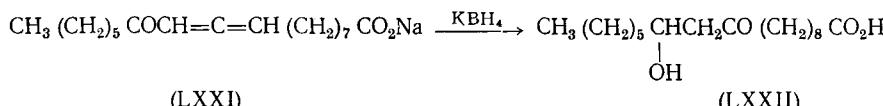
При действии на 1,5-дифенилпентадиен-2,3-дион-1,5 30%-ной серной кислотой с выходом 40% был получен соответствующий пиранон-4 (LXX), образование которого протекает, по-видимому, через первона-чальное присоединение воды^{87, 90}:



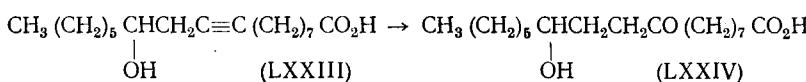
1,5-Бис-(диалкиламино)-пентадиен-2,3 гидратируется при нагревании с солями ртути¹⁵⁷:



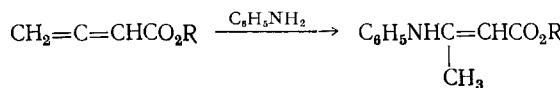
Отмечалось, что алленовые кислоты присоединяют воду и в щелочных средах^{105, 107}. Необычайно легкое образование кетола (LXXII) наблюдалось⁶⁹ при восстановлении Na-соли кетокислоты (LXXI) спиртовым раствором боргидрида калия



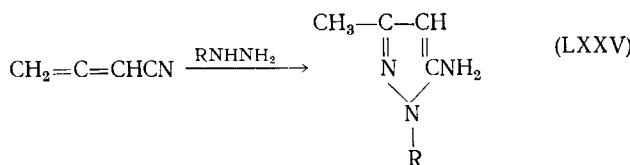
Интересно, что гидратация ацетиленовой кислоты (LXXIII) солями ртути в серной кислоте дает изомерную оксикетокислоту (LXXIV):



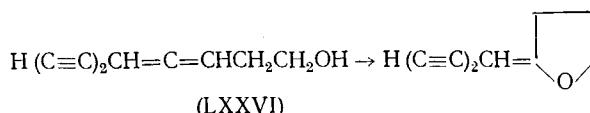
Присоединение спиртов и аминов к алленам, содержащим электронпритягательные группы (CN , CO_2R , CO), протекает в значительно более мягких условиях, чем эти же реакции с ацетиленовыми производными; при этом присоединение идет по незамещенной двойной связи^{105, 235}. При кратковременной обработке эфира бутадиен-2,3-овой кислоты водно-спиртовым раствором едкого калия образуется главным образом β -этоксикротоновый эфир¹⁰⁵. Пиперидин и даже ароматические амины активно присоединяются к алленовому эфиру уже при комнатной температуре с образованием соответствующих β -замещенных производных кротонового эфира¹⁰⁵:



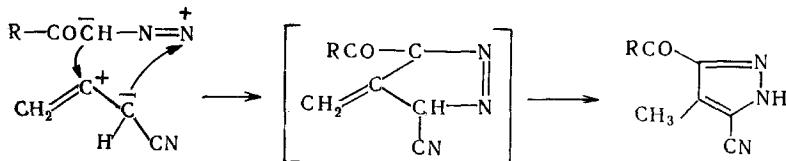
Спирты, амины и меркаптаны присоединяются по незамещенной двойной связи и к нитрилу бутадиен-2,3-карбоновой кислоты^{97, 236}. Присоединение замещенных гидразинов сопровождается легкой циклизацией и приводит к алкиламинопиразолу (LXXV)⁹⁷:



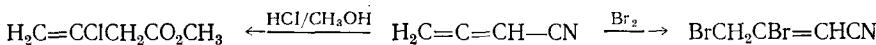
Кетоны алленового ряда количественно образуют соответствующие пиразолы и оксазолы при реакции с гидразингидратом^{90, 94, 237} и гидроксиламином⁷². Интересный случай внутримолекулярной реакции присоединения наблюдался на примере аллендиацетиленового спирта (LXXVI)¹⁵³:



Такие реакции внутримолекулярного присоединения могут представлять интерес для синтеза различных гетероциклических систем^{90, 97}. С этой целью могут быть использованы и реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Недавно удалось осуществить конденсацию цианаллена с различными диазокетонами²³⁶ и получить соответствующие производные триазолового и пиразолового ряда:

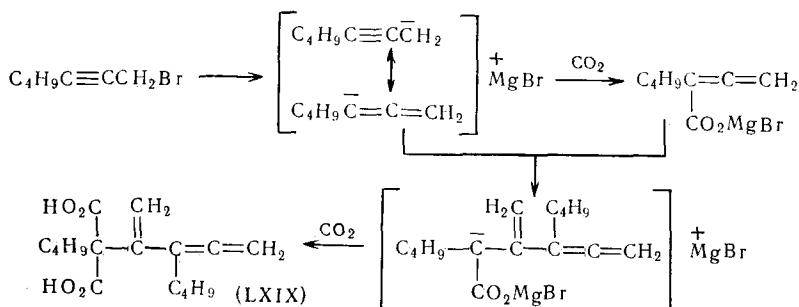


Присоединение галоидов и галоидводородов к алленовым соединениям протекает обычно очень легко. Так, перхлор-¹⁹² и перфторпропадиены¹⁸¹ уже при -75° присоединяют 2 моля хлора, а с 1,1-дихлор-ди-(4-хлорфенил)-пропадиеном¹⁸² реакция количественно проходит при 20° . В отсутствие света, однако, перфторпропадиен присоединяет лишь одну молекулу хлора и галоидводородных кислот²³⁸. При бромировании 1,1-дифторпропадиена Бломkvist¹⁷⁹ получил тетрабромид, однако 1-хлор-4-метоксиметилен-5-этоксипентадиен-2,3¹⁴³ и 1,1-дихлор-дихлорфенилпропадиен¹⁸² при 20° присоединяют бром только по одной двойной связи. Только одну молекулу брома по незамещенной двойной связи присоединяют нитрил-⁹⁷ и эфир бутадиен-2,3-овой кислоты¹⁰⁵:

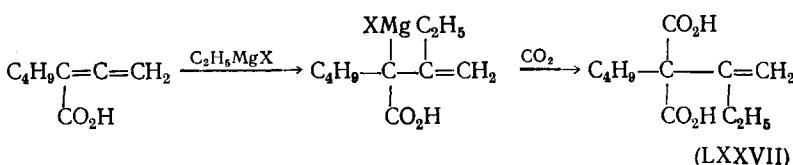


Однако присоединение хлористоводородной кислоты протекает с образованием β , γ -непредельных производных^{97, 105}.

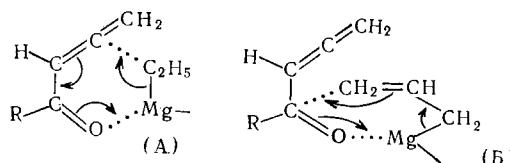
Такой характер присоединения наблюдался также при кислотном гидролизе нитрила октадиен-1,2-дикарбоновой кислоты⁹⁵. В литературе описано несколько примеров присоединения гриньяровских реагентов по алленовым двойным связям. Выше уже упоминалось⁷⁸ о получении алленовой дикарбоновой кислоты (LXIX) при карбоксилировании Mg-органического производного из гептина-2-илбромида; реакция протекает, по-видимому, по следующей схеме²³³:



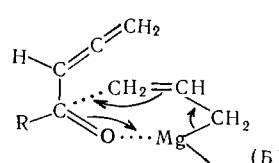
Кроме того, было показано^{232, 239}, что присоединение магнийорганических соединений к гептадиен-1,2-карбоновой-3 кислоте с последующим карбоксилированием приводит к непредельной кислоте (LXXVII):



Как следует из строения кислоты (LXXVII), эта реакция является результатом присоединения по α , β -двойной связи, а не 1,4-присоединения. Алленовые кетоны^{72, 89, 90} с этилмагнийбромидом также дают продукты присоединения этильной группы по алленовой системе связей, образование которых, по-видимому, включает механизм с циклическим переносом электронов^{72, 240} (А):



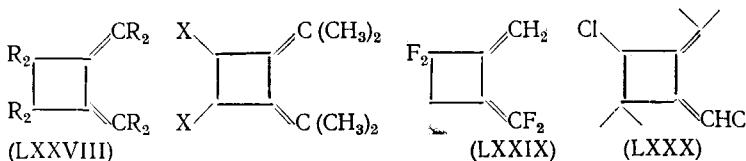
(A)



(B)

Подтверждением этого механизма может служить образование нормальных продуктов реакции Гриньара алленовых кетонов с галоидными аллилом или пропаргилом, которое также интерпретируется схемой электронного переноса. Образование шестичленного цикла для нормальной реакции присоединения по карбонильной группе (Б) предпочтительнее восьмичленного цикла, что могло бы быть в случае присоединения аллила (пропаргила) по алленовой системе. Однако такое объяснение не является единственным возможным, и направленность реакции может быть связана также с влиянием стерических факторов²⁴¹.

Термическая димеризация для галоидалленов более характерна, чем для алленовых углеводородов (см. § 3). Эта реакция обычно протекает уже при низких температурах и приводит к четырехчленным диметиленциклянам^{16, 110, 180–182, 190–193, 242}, строение которых как продуктов 1,2-1,2-присоединения (LXXVIII) доказано с помощью ИК и ЯМР спектров и химическими превращениями:

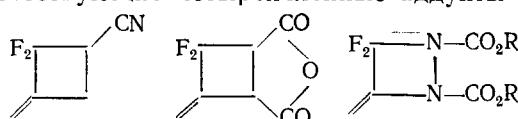


где $\text{R}=\text{Cl}, \text{Rr}, \text{F}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Rr}$.

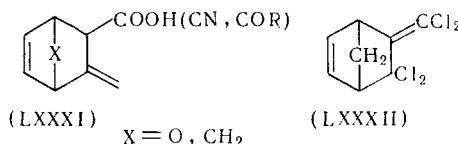
Недавно было показано^{56, 243}, что димеризация α -галоидалленов может приводить и к продуктам 1,2-2,3-присоединения (LXXIX—LXXX).

Образование димерных продуктов происходит также под действием кислых агентов — уксусной кислоты, хлористого тионила и трехбромистого фосфора^{244, 245}.

Кроме димеризации для галоидных алленов возможна и реакция циклоприсоединения. При взаимодействии 1,1-дифторпропадиена с акрилонитрилом, малеиновым ангидридом и азодикарбоновым эфиром были получены соответствующие четырехчленные аддукты¹⁸⁰:



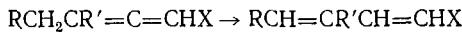
Уотиз²²⁸ отметил, что гептадиен-1,2-дикарбоновая-3-кислота не вступает в реакцию диенового синтеза ни как диен, ни как диенофил. Впоследствии, однако, было показано, что алленовые производные могут быть использованы в качестве своеобразных диенофилов. Оказалось, что бутадиен-2,3-овой кислота²⁴⁶ с циклопентадиеном легко дает аддукт типа LXXXI. Аналогичные продукты образуются при конденсациях нитрила бутадиен-2,3-овой кислоты⁹⁷ и алленовых кетонов²⁴⁷ с циклопентадиеном, фураном и некоторыми другими диенами:



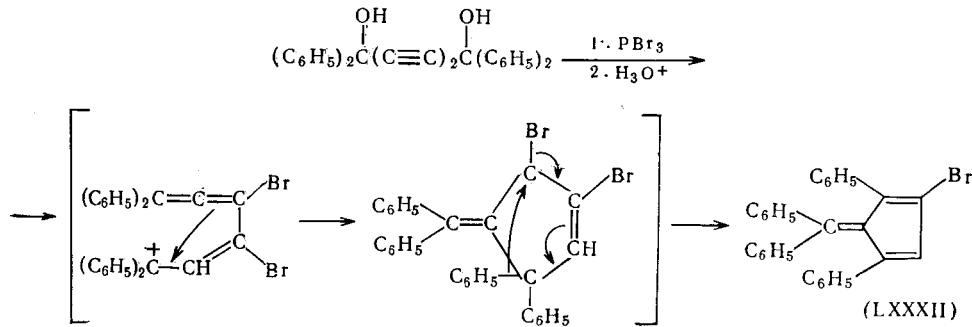
Редигу¹⁹² при -10° удалось осуществить диеновую конденсацию перхлорпропадиена с циклопентадиеном (LXXXII). Недавно²⁴⁸ диеновая конденсация циклопентадиена с оптически активной пентадиен-2,3-диевой кислотой была с успехом использована для установления ее абсолютной конфигурации.

3. Изомеризация алленовых соединений

Реакции изомеризации наиболее характерны для алленовых производных. α -Галоидаллены под действием раствора полуухлористой меди в концентрированной соляной кислоте легко изомеризуются в сопряженные 1-галоидбутадиены^{8, 9, 14, 64}. Якобс и Пети¹⁶ при термической изомеризации 1-бром-3-метилбутадиена-1,2 получили смесь равных количеств *цис*- и *транс*-1-бром-3-метилбутадиенов-1,3:

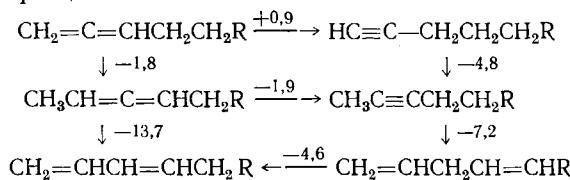


Однако изомеризовать некоторые из α -галоидалленов в этих условиях не удалось^{10, 136, 157}. Недавно была описана интересная изомеризация тетрафенилгексадиин-2,4-диола-1,6 под действием трехбромистого фосфора в уксусной кислоте²⁴⁵, приводящая к фульвену (LXXXII); эта реакция протекает несомненно через промежуточные алленовые структуры:

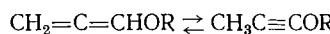


О реакциях ацетилен-алленовой изомеризации уже упоминалось выше. Для некоторых типов непредельных соединений были определены приблизительные теплоты (ккал/моль) их изомеризации²⁴⁹, что позволи-

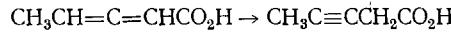
ло следующим образом расположить эти системы по их способности к взаимным превращениям:



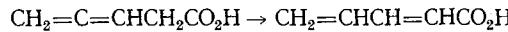
Однако при обсуждении изомеризации в ряду функциональных производных аллена надо иметь в виду, что направление изомеризации в определенной степени зависит и от природы функциональных групп. Например, алленовые эфиры²⁵⁰ находятся в равновесии с аллокснацетиленовой структурой:



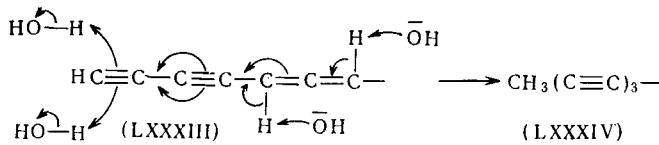
С другой стороны, при изомеризации производных пентадиен-2,3-диола-1,5¹³⁹ и алленовых кислот^{105, 227} образуются только ацетиленовые соединения:



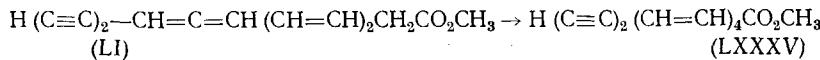
Изомерная пентадиен-3,4-овая кислота¹³⁸ и другие β-функциональные аллены^{20, 251} в этих же условиях превращаются в 2,4-диеновые производные:



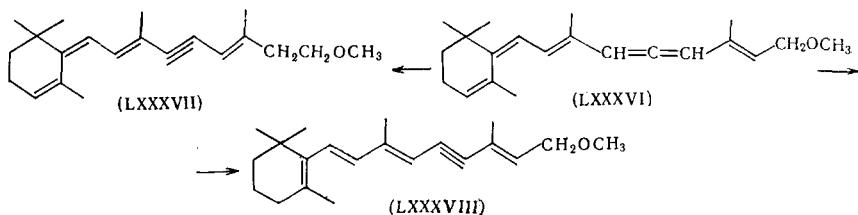
Аллен-ацетиленовая изомеризация играет существенную роль в установлении структуры природных полиацетилен-алленовых соединений. Механизм этой перегруппировки включает первоначальный отрыв протона сильным основанием и последующее присоединение его к другому углеродному атому молекулы⁸⁴. В случае микомицина^{252, 253} эта перегруппировка заключается в миграции двух протонов и превращении диналленовой группировки (LXXXIII) в соответствующее триацетиленовое производное (LXXXIV):



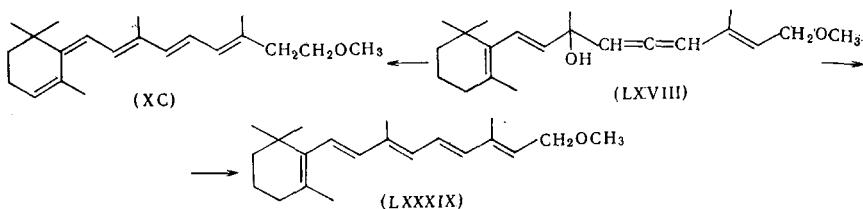
Однако метиловый эфир *транс*-микомицина (LI) оказался склонным к исключительно легкой щелочной изомеризации, приводящей к образованию динитетраенового эфира (LXXXV), строение которого было доказано встречным синтезом¹⁵⁴.



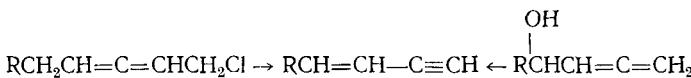
Интересные изомерные перегруппировки наблюдались для алленового соединения (LXXXVI)¹¹⁵. Оказалось, что уже при хроматографировании на окси алюминия он способен превращаться в ацетиленовый продукт (LXXXVII), а при кипячении со спиртовым раствором едкого натра дает смесь (LXXXVII) и (LXXXVIII).



Монометиловый эфир полиенового диола (LXVIII) при кипячении в эфире с алюмогидридом лития изомеризуется в метиловый эфир витамина А (LXXXIX), а при обработке уксуснокислым хромом в сильно щелочной среде превращается в *ретро*-соединение (XC)¹¹⁵:

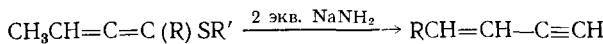


Изомеризация алленовой системы наблюдается и при реакциях отщепления хлористого водорода от аллениловых хлоридов^{132, 254} и аллениловых дигидридов^{125, 126}, а также при дегидратации алленовых спиртов, образующихся при реакции Реформатского^{68–70}:

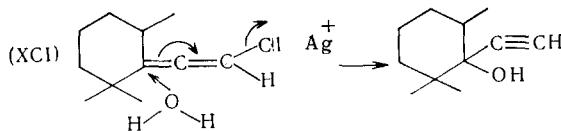


$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{RCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$$

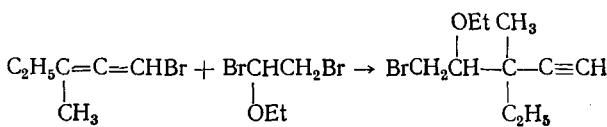
Препартивное значение для синтеза замещенных винилацетиленов может иметь реакция расщепления аллениловых тиоэфиров амидом натрия²⁵⁵, при этом образуется смесь *цис*-*транс*-изомеров с выходом 80–90%:



Реакции замещения в ряду галоидалленов часто сопровождаются изомеризацией алленовой системы двойных связей. Хотя 1-хлор-3-метилбутадиен-1,2 не реагирует с ацетатом серебра³⁴ и почти не подвергается сольволизу в 80%-ном спирте при 25°²⁵⁶, однако алленовый хлорид (XCI) при нагревании со спиртовым раствором азотнокислого серебра на 90% превращается в ацетиленовый спирт⁵²:

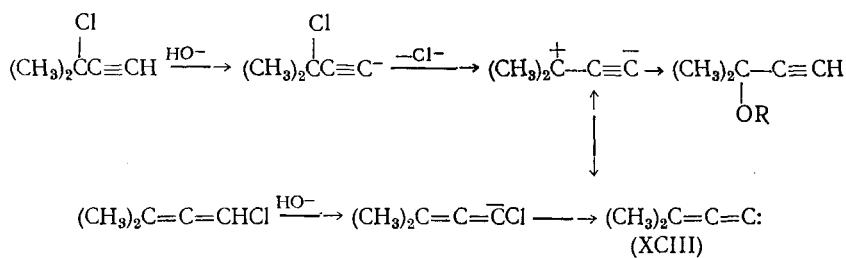


Аналогично 1-бром-3-метилбутадиен-1,2-реагирует с NaI и с тиофенолятом натрия, давая соответствующие ацетиленовые производные¹⁶. Преимущественно ацетиленовые производные (XCIІ) образуются и при действии 1,2-дигидроксиэтана на 1-бром-3-метилпентадиен-1,2²⁵⁷:



Интересные результаты были получены при изучении сольволиза α -галоидалленов. Выше уже отмечалось, что сольволиз 1-хлор-3-метилбутадиена-1,2 в 80%-ном спирте почти не проходит. Однако в присутствии оснований эта реакция резко ускоряется и приводит к диметилэтинилкарбинолу и его этиловому эфиру.

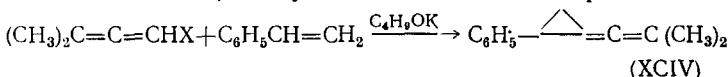
Аналогичный результат получен и для 3-хлор-3-метилбутина-1²⁵⁶. Для объяснения полученных результатов было высказано предположение, что стадией, определяющей скорость реакции, является отрыв протона с образованием промежуточного карбена (XCIII):



где R = H, C₂H₅.

Эта схема механизма аллен-ацетиленовой перегруппировки нашла дополнительное подтверждение в обстоятельной работе Шинера и Вильсона¹⁷, которые изучили кинетику, солевой эффект, дейтерообмен с растворителем и соотношение образующихся продуктов реакции.

По карбенному механизму протекает и реакция 1-галоидалленов со стиролом под влиянием трет.-бутилата калия^{258, 259}, приводящая к XCIV,



где X = Cl, Br.

В качестве исходных продуктов в описываемой реакции были использованы также ацетилены различного строения^{258, 260-262} и дикарбен (:C=C=C:)^{263, 264} с циклогексеном, изомерными бутенами и другими олефинами.

Образование алленкарбена в качестве промежуточного продукта недавно отмечено при изучении реакции гриньяровских реагентов с пропаргильными бромидами²⁶⁵:

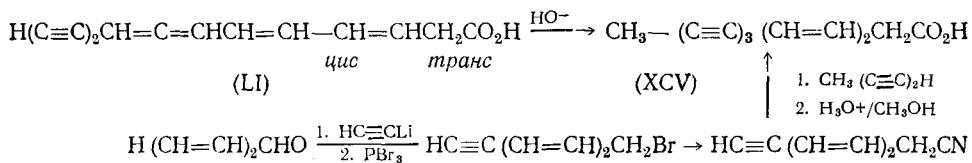


Образование алленовых углеводородов при этом наилучшим образом может быть объяснено через промежуточный алленкарбен.

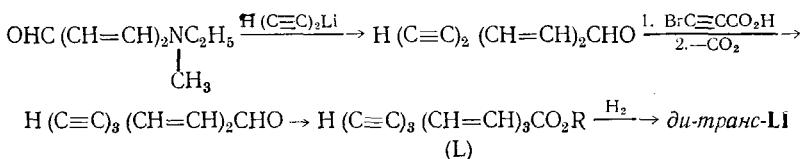
IV. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЛЕНОВОЙ СТРУКТУРЫ

Число соединений этого типа пока еще не велико, однако они представляют очень интересную группу оптически активных веществ, обладающих широким спектром antimикробного и фунгицидного действия. По своей химической структуре эти соединения являются функциональ-

ными производными полинепредельного ряда, содержащими в своей молекуле ацетиленовые, полиеновые и алленовые группировки. Первым представителем этих веществ был *микомицин* (LI), выделенный в 1947 г. Джонсом и Бордоном²⁶⁶ из плесени *Nocardia acidophylus*. В кристаллическом состоянии этот антибиотик очень нестойк и может храниться только в растворе при —40° и при 75° разлагается со взрывом. Выяснение строения микомицина принадлежит Сельмеру и Соломуну^{252, 267}, которые установили, что он имеет нормальную цепь углеродных атомов состава C₁₃H₁₀O₂. Полосы поглощения в УФ и ИК спектрах^{66, 267} указывают на присутствие в молекуле микомицина диеновой и динновой группировок, несопряженного карбоксила, алленовой группировки и этинильного водорода. Это позволило (с учетом других данных) придать микомицину строение которого как ди-транс-тридекадиен-3,5-триин-7,9,11-овой кислоты (LI). Микомицин в присутствии небольших количеств щелочей претерпевает изомеризацию в оптически недеятельный изомикомицин (ХСV), строение которого как ди-транс-тридекадиен-3,5-триин-7,9,11-овой кислоты помимо спектральных данных было подтверждено его полным синтезом, осуществленным в 1954 г. Больманом и Фие²⁶⁸.



Больман и Сугров¹⁵⁴ осуществили синтез ди-транс-микомицина восстановлением амальгамой алюминия эфиров тридекатриен-2,4,6-триин-8,10,12-овой кислоты (L), полученных по следующей схеме:



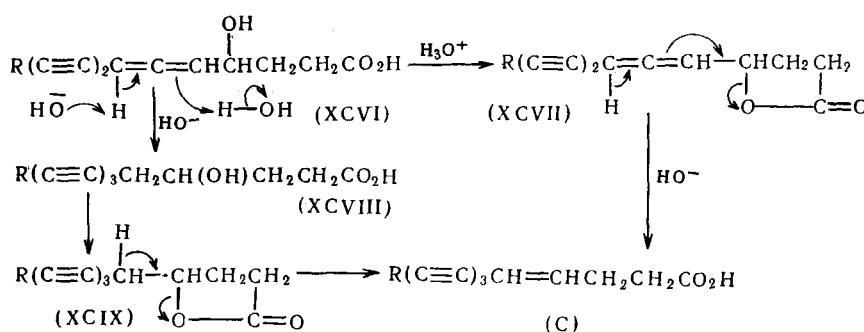
Синтетический транс-микомицин более устойчив к щелочам, и его полупериод изомеризации при pH 7,5 составляет 115 час. вместо 3 час. для природного цис-микомицина¹⁵⁴.

Два других антибиотика, имеющих алленовую структуру — *немотин* (XCVI) и *немотиновая кислота* (XCVII) были выделены из культур *Poria tenuis*, *P. corticola* и грибка B-841 (неидентифицированного базидиомицета белого кедра)^{269–271}. Эти два биологически активных вещества, очень сходные по бактерицидному спектру, значительно различаются по фунгицидной активности; они очень токсичны и вызывают контактный дерматит²⁶⁹.

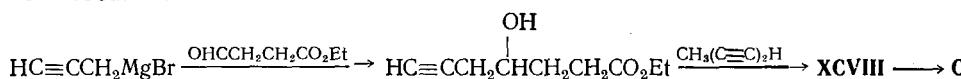
Оба вещества крайне нестойки и их можно получать только в растворах. При попытке выделения из растворов с помощью лиофильной сушки они превращаются в темную полимерную массу²⁷⁰. На основании УФ и ИК спектров, каталитического гидрирования и изучения химического поведения этих соединений в щелочной и кислых средах^{253, 272} было доказано, что немотиновая кислота имеет структуру 4-оксиундекадиен-5,6-дийн-8,10-овой кислоты (ХCVI, R=H), а немотин является ее лактоном.

В процессе изучения химических превращений этих антибиотиков было показано²⁵³, что немотин при pH 10 претерпевает перегруппировку, приводящую к раскрытию лактонного цикла и образованию немотина А

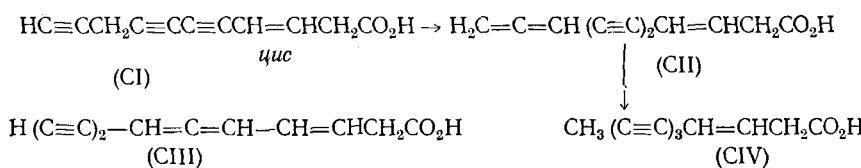
(C, R=H). В отличие от этого немотиновая кислота, имеющая одинаковую с немотином хромофорную группу, в щелочной среде дает изонемотиновую кислоту (XCVIII, R=H), из которой легко образуется триацетиленовый лактон (XCIX), способный далее превращаться в немотин А (C, R=H):



Одиссин (XCVII, R=CH₃) и *одиссиновая кислота* (XCVI, R=CH₃) являются гомологами немотина и немотиновой кислоты и вместе с ними содержатся в культуральной жидкости базидиомицета B-841^{272, 273}. По своим химическим и физико-химическим свойствам они близки этим последним, и продукты их превращений (R=CH₃) являются более устойчивыми; окончательное строение соединений (XCVIII—C) было доказано синтезом¹⁷⁷:

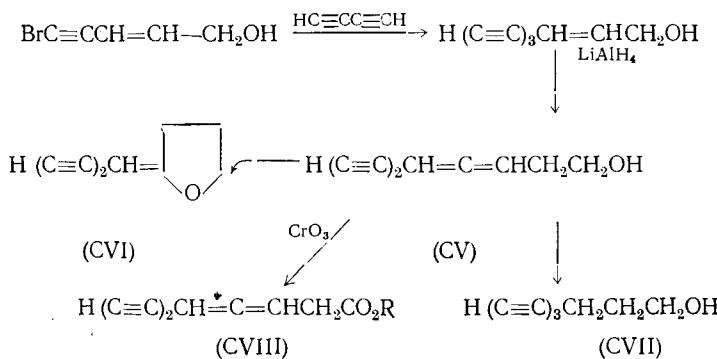


Кроме рассмотренных выше два родственных полинепредельных антибиотика — *дрозофилины* С и D — были выделены из культуральной среды гриба *Drosophila subastrata*^{274, 275} и *D. semivestita*²⁷⁶. Ранее считалось, что дрозофилин С содержит в своей молекуле алленовую группу и имеет строение (CIII). Однако Джонс с сотрудниками²⁷⁷ показали, что он имеет строение (CI) и при действии щелочей переходит в дрозофилин D (CII):



Таким образом, дрозофилин D (CII) имеет концевую алленовую группировку; при дальнейшей изомеризации он способен превращаться в ентрииновую кислоту (CIV).

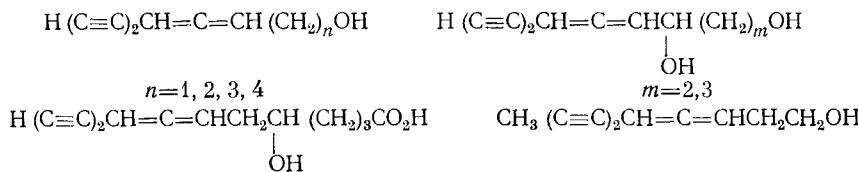
Марасмин (CV) является единственным известным в настоящее время алленовым антибиотиком, существующим в обеих оптически активных формах. В 1949 г. из культуры *Marasmius ramealis*²⁷⁸ был выделен (—)марасмин, а совсем недавно из культуральной среды *Aleurodiscus roseus*²²⁶ был получен (+)марасмин. На основании изучения химических превращений и ИК и УФ спектров марасмину была приписана формула (CV), которая затем была подтверждена полным синтезом рацемата¹⁵³.



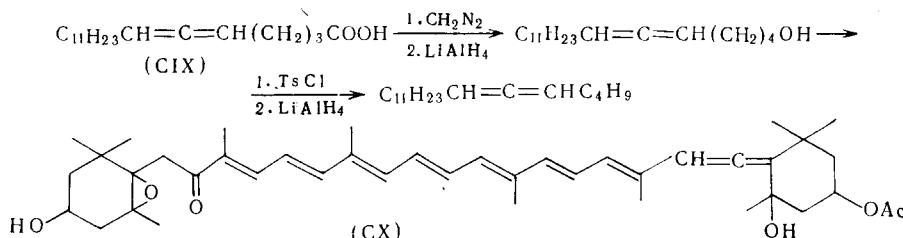
В щелочных средах все три формы марасмина легко превращаются в соответствующий циклический енольный эфир — изомарасмин (CVI), при гидрировании которого поглощается 5 молей водорода с образованием *n*-бутилтетрагидрофурана, идентифицированного газо-жидкостной хроматографией. Интересно, что при щелочной изомеризации (+) марасмина в незначительной степени образуется также трииновый спирт (CVII).

Из культуральной среды *Aleurodiscus roseus*²²⁶ наряду с (+)-марасмином были выделены еще два новых алленовых антибиотика — но-надиен-3,4-диин-6,8-овая кислота (CVIII) и ее метиловый эфир, синтез которых удалось осуществить, исходя из природного марасмина.

Недавно было отмечено, что *Odontia bicolor*²⁷⁹ продуцирует микомицин и некоторые другие алленовые антибиотики, которым были приданы нижеследующие структуры:



Из природных алленовых соединений наиболее простым является лабалленовая (октадекадиен-5,6-овая) кислота (CIX), выделенная из масла *Leonotis nepetaefolia*²⁸⁰. Эта кислота весьма устойчива к щелочам и в соответствии со своим строением может быть легко превращена в октадекадиен-5,6.



Первым представителем алленовых каротиноидов является фукосантин (СХ), выделенный из морских водорослей (см. ²⁸¹). Предложенная для него структурная формула (СХ) представляется весьма достовер-

ной^{282, 283} и хорошо согласуется с найденными до сих пор экспериментальными данными.

Несомненно, что при дальнейшем изучении будут выделены и другие природные алленовые соединения, что позволит выяснить пути их биогенеза и их роль в процессе жизнедеятельности микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Усп. химии, **27**, 162 (1958).
2. В. И. Пансеевич-Коляда, Сб. научных трудов, Белорусский политехн. ин-т, вып. 87, Минск, 1959.
3. А. А. Петров, А. В. Федорова, Усп. химии, **33**, 3 (1964).
4. K. Meuer, K. Schuster, Ber., **55**, 819 (1922).
5. W. Jasibedzki, Viadomosci Chem., **17**, 647 (1963).
6. С. А. Вартанян, Усп. химии, **31**, 1137 (1962).
7. W. Chodkiewicz, P. Cadot, A. Willermart, C. r., **250**, 150 (1960).
8. Т. А. Фаворская, А. Е. Фаворский, ЖОХ, **9**, 386 (1939).
9. Т. А. Фаворская, А. И. Захарова, Там же, **10**, 446 (1940).
10. Т. А. Фаворская, Там же, **12**, 638 (1942).
11. Т. А. Фаворская, Там же, **18**, 52 (1948).
12. Т. Д. Нагибина, Там же, **10**, 427 (1940).
13. T. L. Jacobs, W. F. Brill, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1314 (1953).
14. G. F. Hennion, J. J. Sheehan, D. E. Malone, Там же, **72**, 3542 (1950).
15. Y. Pasternak, C. r., **257**, 2121 (1963).
16. T. L. Jacobs, W. L. Petty, J. Org. Chem., **28**, 1360 (1963).
17. V. J. Schiner, J. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2402 (1962).
18. P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., **1956**, 1015.
19. G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar, O. Isler, Helv. Chim. Acta, **42**, 1945 (1959).
20. E. R. H. Jones, J. D. Loder, M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc., **1960**, 180.
21. B. Thompson, Англ. пат. 1012475; C. A., **64**, 6498 (1966).
22. D. K. Black, S. R. Landor, J. Chem. Soc., **1965**, 6784.
23. P. Cresson, C. r., **261**, 1707 (1965).
24. R. Marbet, G. Saucy, Chimia, **14**, 362 (1960).
25. S. Julia, M. Julia, P. Graffin, Bull. Soc. Chim., **1964**, 3218.
26. A. P. Boisselle, N. A. Meinhardt, J. Org. Chem., **27**, 1828 (1962).
27. V. Mark, Tetrahedron Letters, **1962**, 281.
28. А. Н. Пудовик, И. М. Алладжева, Л. Н. Яковенко, ЖОХ, **33**, 707; **35**, 1210 (1965).
29. А. Н. Пудовик, И. М. Алладжева, ДАН, **151**, 1110 (1963).
30. А. Н. Пудовик, О. С. Дурова, ЖОХ, **36**, 1460 (1966).
31. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, **36**, 1505 (1966).
32. I. Iwai, T. Higashita, Chem. Pharm. Bull. Japan, **11**, 1556 (1963).
33. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, СХН, **16**, 547 (1963).
34. А. И. Захарова, ЖОХ, **15**, 429 (1945); **17**, 83 (1947).
35. A. C. Day, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., (C), **1966**, 464.
36. Y. Pasternak, G. Peiffer, C. r., **259**, 1142 (1964).
37. P. M. Greaves, S. R. Landor, D. R. J. Laws, Chem. Comm., **1965**, 321.
38. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **20**, 92 (1950).
39. G. F. Hennion, K. W. Nelson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2142 (1957).
40. G. F. Hennion, C. V. DiGiovanna, J. Org. Chem., **30**, 3696 (1965).
41. G. F. Hennion, C. V. DiGiovanna, Там же, **31**, 1977 (1966).
42. P. J. Ashworth, G. H. Whitham, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1957**, 4633.
43. E. R. H. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, Там же, **1957**, 4628.
44. R. W. Rosenthal, L. H. Schwartzman, J. Org. Chem., **24**, 836 (1959).
45. G. P. Chiusoli, Chim. e Ind., **41**, 513 (1959).
46. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Tetrahedron Letters, **1965**, 1953.
47. D. K. Black, S. R. Landor, A. N. Patel, Там же, **1963**, 483.
48. S. R. Landor, A. N. Patel, P. F. Whiter, P. M. Greaves, J. Chem. Soc. (C), **1966**, 1223.
49. T. L. Jacobs, E. G. Teach, D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6254 (1955).
50. T. L. Jacobs, W. L. Petty, E. G. Teach, Там же, **82**, 4094 (1960).
51. R. J. D. Evans, S. R. Landor, R. T. Smith, J. Chem. Soc., **1963**, 1506.
52. Y. R. Bhatia, Ph. D. Landor, S. R. Landor, Там же, **1959**, 24.
53. G. F. Hennion, C. A. Lynch, J. Org. Chem., **25**, 1330 (1960).
54. C. W. Shoppee, J. Symerman-Craig, R. E. Lack, J. Chem. Soc., **1961**, 1311, 2291.
55. F. Bohlmann, K. Kieslich, Ber., **87**, 1363 (1954).

56. P. Martinet, H. Doupeux, C. r., **261**, 2498 (1965).
 57. L. F. Hatch, D. J. Mangold, J. Am. Chem. Soc., **77**, 176 (1955).
 58. Kai Fumio, Seki Shigeo, Chem. and Pharmac. Bull., **1965**, 1374.
 59. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **10**, 461 (1940).
 60. C. S. L. Baker, Ph. D. Landor, S. R. Landor, A. N. Patel, J. Chem. Soc., **1965**, 1948.
 61. Ch. Prevost, M. Gaudemar, L. Miginiac, F. Bardone-Gaudemar, M. Andrag, Bull. soc. chim. France, **1959**, 679.
 62. M. Gaudemar, Там же, **1963**, 1475.
 63. M. Gaudemar, Ann. Chim., **1**, 161 (1956).
 64. M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, **1962**, 974.
 65. M. Andrag, Ann. Chimie, **9**, 287 (1964).
 66. W. D. Celmer, I. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3430 (1953).
 67. J. H. Wotiz, D. E. ManCUSO, J. Org. Chem., **22**, 207 (1957).
 68. L. Crombie, A. G. Jacklin, J. Chem. Soc., **1957**, 1622.
 69. L. Crombie, A. G. Jacklin, Там же, **1955**, 1740.
 70. А. А. Петров, ЖОХ, **29**, 2101 (1959).
 71. M. Andrag, C. r., **248**, 1356 (1959).
 72. M. Bertrand, Y. Pasternak, J. C. Traynard, J. de Gras, A. Guillemonat, Ann. Fac. Sci. Marseille, **35**, 85, 109 (1964).
 73. J. Huet, Bull. soc. chim. France, **1964**, 952.
 74. Y. Pasternak, J. C. Traynard, Там же, **1966**, 356.
 75. R. Gelin, S. Gelin, A. Arcis, C. r., **263**, 499 (1966).
 76. J. H. Ford, C. D. Thompson, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2619 (1935).
 77. G. R. Lappin, Там же, **71**, 3966 (1949).
 78. J. H. Wotiz, Там же, **72**, 1639 (1950).
 79. J. H. Wotiz, J. S. Matthews, J. A. Lieb, Там же, **73**, 5503 (1951).
 80. Ch. Prevost, M. Gaudemar, M. Andrag, C. r., **245**, 2054 (1957).
 81. V. K. Jones, A. J. Deutschman, J. Org. Chem., **30**, 3978 (1965).
 82. J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1971 (1951).
 83. F. Bardone-Gaudemar, C. r., **243**, 1895 (1956).
 84. T. L. Jacobs, R. A. Akawie, R. G. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1273 (1951).
 85. А. Е. Фаворский, П. А. Тихомолов, ЖОХ, **10**, 1501 (1940).
 86. Ф. Я. Первейев, Там же, **18**, 686 (1948).
 87. F. Bardone-Gaudemar, C. r., **242**, 2471 (1956).
 88. M. Bertrand, Там же, **244**, 1790 (1957).
 89. M. Bertrand, J. Le Gras, Там же, **255**, 1305 (1962).
 90. F. Bardone-Gaudemar, Ann. Chim., **3**, 79, 93 (1958).
 91. E. M. Kosower, T. S. Sorenson, J. Org. Chem., **28**, 687 (1963).
 92. M. Winter, Helv. Chim. Acta, **46**, 1749, 1754 (1963).
 93. M. Bertrand, Ch. Rouvier, C. r., **260**, 209 (1965).
 94. Ch. Rouvier, M. Bertrand, C. r., **259**, 1530 (1964).
 95. J. H. Wotiz, E. S. Hudak, J. Org. Chem., **19**, 1580 (1954).
 96. L. I. Smith, J. S. Swenson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2962 (1957).
 97. P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkotter, Ann., **624**, 1 (1959).
 98. G. Puorcelot, P. Cadot и другие, Bull. soc. chim. France, **1962**, 1278; **1964**, 866.
 99. H. Normant, R. Montione, C. r., **259**, 1635 (1964).
 100. L. Brandsma, H. E. Wijers, J. F. Arens, Rec. trav. chim., **82**, 1040 (1963).
 101. A. Schaap, L. Brandsma, J. F. Arens, Там же, **84**, 1200 (1965).
 102. J. H. van Boom, L. Brandsma, J. F. Arens, Там же, **85**, 580 (1966).
 103. H. E. Wijers, L. Brandsma, J. F. Arens, Там же, **85**, 601 (1966).
 104. J. H. van Boom, P. P. Montijn, L. Brandsma, J. F. Arens, Там же, **84**, 31 (1965).
 105. G. Eglington, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 3197.
 106. J. Cymerman-Craig, M. Moyle, Там же, **1963**, 4402.
 107. G. H. Mansfield, M. C. Whiting, Там же, **1956**, 4761.
 108. J. Cymerman-Craig, M. Moyle, Там же, **1963**, 5356.
 109. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1494.
 110. R. Vessiere, M. Vergn, C. r., **261**, 1868 (1965).
 111. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 3208.
 112. E. R. H. Jones, B. L. Shaw, M. C. Whiting, Там же, **1954**, 3212.
 113. M. Bertrand, C. r., **247**, 824 (1958).
 114. J. Blanc-Guenée, M. Duchon d'Engenieres, M. Miocgue, Bull. soc. chim. France, **1964**, 603.
 115. W. Oroshnik, A. D. Mebane, G. Karmas, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1050 (1953).
 116. T. L. Jacobs, S. Singer, J. Org. Chem., **17**, 475 (1952).
 117. T. L. Jacobs, D. Dankner, S. Singer, Tetrahedron, **20**, 2177 (1964).

118. А. Л. Клебанский, Д. М. Красинская, Л. Г. Сафонова, ЖОХ, **16**, 1213 (1946).
119. А. А. Петров, Усп. химии, **29**, 1049 (1960).
120. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОрХ, **1**, 244 (1965).
121. А. А. Петров, Б. С. Купин, Там же, **2**, 1904 (1966).
122. Е. Н. Прилежаева, В. Н. Петров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1494.
123. И. Г. Сулимов, А. А. Петров, ЖОрХ, **2**, 767 (1966).
124. А. А. Петров, Н. П. Солов, Г. И. Семенов, ЖОХ, **27**, 928 (1957).
125. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, Там же, **27**, 1805 (1958).
126. Т. В. Стадничук, А. А. Петров, Там же, **31**, 411 (1961).
127. W. H. Sagotthers, G. J. Bergchett, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4066 (1932).
128. W. H. Sagotthers, G. J. Bergchett, Там же, **55**, 2807 (1933).
129. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданиян, Изв. АН АрмССР, СХН, **15**, 231 (1962).
130. J.-C. Tgaupard, C. r., **249**, 136 (1959).
131. E. D. Bergmann, D. Negttman, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4013 (1951).
132. D. D. Goffman, W. H. Sagotthers, Там же, **55**, 2040 (1933).
133. А. Е. Акопян, ЖПХ, **27**, 639 (1954).
134. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, ЖОХ, **27**, 2076 (1957).
135. J. C. Tgaupard, Bull. soc. chim. France, **1962**, 19.
136. С. А. Вартанян, Г. А. Мусаханян, Л. О. Аветян, Изв. АН АрмССР, СХН, **17**, 164 (1964).
137. С. И. Садых-заде, А. З. Шихмамедбекова, С. Д. Юльчевская и др., Азерб. хим. ж., **1963**, 37.
138. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1747 (1936).
139. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН, **15**, 337 (1962).
140. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Там же, **17**, 184 (1964).
141. С. А. Вартанян, Ф. В. Дангян, Там же, **18**, 269 (1965).
142. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Там же, **18**, 227 (1965).
143. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Там же, **16**, 499 (1963).
144. А. А. Петров, К. В. Лэйтс, ЖОХ, **26**, 407 (1956).
145. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданиян, Р. Т. Агабабян, Арм. хим. ж., **19**, 66 (1966).
146. А. П. Головчанская, ЖОХ, **10**, 435 (1940).
147. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, 71.
148. E. B. Bates, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 1854.
149. W. Oroshnik, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4048 (1955).
150. R. G. Powell, C. R. Smith, C. A. Glass, I. A. Wolff, J. Org. Chem., **30**, 610 (1965).
151. S. R. Landor, B. J. Miller, J. P. Regan, A. R. Tatchell, Chem. Comm., **1966**, 585.
152. K. R. Bhagwana, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1953**, 1584.
153. F. Bohlmann, R. Herbst, H. Gleinig, Ber., **94**, 948 (1961).
154. F. Bohlmann, W. Sugrow, Там же, **97**, 1846 (1964).
155. F. Bohlmann, R. Enkelmann, W. Plettner, Там же, **97**, 2118 (1964).
156. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., **78**, 107 (1956).
157. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданиян, Р. Г. Агабабян, Изв. АН АрмССР, СХН, **17**, 407 (1964).
158. В. А. Кормер, А. А. Петров, ЖОХ, **30**, 2160 (1960).
159. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН, **132**, 1095 (1960).
160. Л. Н. Черкасов, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, А. А. Петров, ЖОрХ, **2**, 1573 (1966).
161. Л. Н. Черкасов, Х. В. Бальян, Там же, **2**, 1751 (1966).
162. В. А. Кормер, А. А. Петров, ЖОХ, **30**, 918 (1960).
163. В. А. Кормер, А. А. Петров, Там же, **30**, 3890 (1960).
164. С. И. Радченко, А. А. Петров, ЖОрХ, **1**, 993 (1965).
165. Т. В. Стадничук, В. А. Кормер, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 3279, 3284 (1964).
166. О. В. Перепелкин, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, Там же, **35**, 957 (1965).
167. О. В. Перепелкин, Л. Н. Черкасов, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, Там же, **35**, 574 (1965).
168. Л. Н. Черкасов, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, Там же, **35**, 616 (1965).
169. О. В. Перепелкин, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, А. А. Петров, ЖОрХ, **1**, 1705 (1965).
170. Л. Н. Черкасов, Х. В. Бальян, Там же, **1**, 1811 (1965).
171. М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 700 (1965).
172. М. Д. Стадничук, Там же, **36**, 937 (1966).

173. А. А. Петров, В. А. Кормер, М. Д. Стадничук, Там же, **30**, 2243 (1960).
 174. А. А. Петров, В. А. Кормер, М. Д. Стадничук, Там же, **30**, 1135 (1961).
 175. М. Д. Стадничук, А. А. Петров, Там же, **32**, 2490 (1962).
 176. I. Bell, R. Madgwick, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1958**, 3195.
 177. E. R. H. Jones, J. B. Jones, L. Skattebol, Там же, **1960**, 3489.
 178. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1653.
 179. A. T. Blomquist, D. T. Longone, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4981 (1957).
 180. W. H. Knoth, D. Coffman, Там же, **82**, 3873 (1960).
 181. T. L. Jacobs, R. S. Bauer, Там же, **81**, 606 (1959).
 182. A. Roedig, H. Niedenbrück, Chem. Ber., **90**, 673 (1957).
 183. E. Bergmann, G. C. Hampson, J. Chem. Soc., **1935**, 989.
 184. R. N. Haszeldine, K. Leedham, B. R. Steele, Там же, **1954**, 2040.
 185. L. F. Hatch, H. D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1798 (1955).
 186. K. Ziegler, Lieb. Ann., **434**, 34 (1923).
 187. K. Ziegler, C. Ochs, Ber., **55**, 2257 (1922).
 188. W. Tadros, A. B. Sakla, A. A. A. Helmy, J. Chem. Soc., **1961**, 2687.
 189. R. Wizinger, G. Renckhoff, Helv. Chim. Acta, **24**, 369E (1941); C. A., **36**, 5161 (1942).
 190. K. Pilgram, F. Korte, Tetrahedron Letters, **1962**, 883.
 191. A. Roedig, P. Bergemann, Ann., **600**, 1, (1956).
 192. A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich, G. Marke, Там же, **670**, 8 (1963).
 193. A. Roedig, N. Detzer, H. J. Friedrich, Angew. Chem., **76**, 379 (1964).
 194. J. R. Nool, J. F. Arens, Rec. trav. chim., **78**, 284 (1959).
 195. J. F. Arens, Там же, **74**, 271 (1955).
 196. A. T. Bottini, E. F. Bottner, J. Org. Chem., **31**, 385 (1966).
 197. Ch. K. Ingold, Ch. W. Shoppe, J. Chem. Soc., **1930**, 1619.
 198. R. Vessiere, F. Theron, C. r., **255**, 3424 (1962).
 199. J.-C. Согна, W. Chodkiewicz, Bull. soc. chim. France, **1966**, 1999.
 200. Л. Н. Парфентьев, А. М. Мирзаяев, ЖОХ, **11**, 707 (1941).
 201. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Org. Chem., **27**, 3049 (1962).
 202. S. Skraup, L. Hedler, Ber., **85**, 1161 (1952).
 203. J. J. Drysdale, H. B. Stevenson, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4908 (1959).
 204. J. Nieland, J. Org. Chem., **30**, 1038 (1965).
 205. Г. Т. Есян, Э. Е. Огансян, ДАН АрмССР, **33**, 111 (1961).
 206. L. Skattebol, J. Org. Chem., **31**, 1554 (1966).
 207. L. Skattebol, Acta chem. scand., **17**, 1683 (1963).
 208. M. Bertrand, C. r., **260**, 6122 (1965).
 209. M. Santelli, C. r., **261**, 3150 (1965).
 210. H. J. Bestmann, H. Hartung, Angew. Chem., **75**, 297 (1963).
 211. W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1733 (1961).
 212. I. Iömösközi, H. J. Bestmann, Tetrahedron Letters, **1964**, 1293.
 213. K. J. Crowley, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1210 (1963).
 214. J. Сумерман-Сгаиг, М. Мойле, J. Chem. Soc., **1963**, 3712.
 215. I. Fleming, J. Harley-Mason, Там же, **1963**, 4771.
 216. J. Collin, F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5848 (1957).
 217. Я. Г. Вант-Гофф, Расположение атомов в пространстве, ИЛ, М., 1911.
 218. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 431.
 219. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2813 (1933).
 220. Y. Pasternak, C. r., **255**, 1750 (1962).
 221. И. М. Долгопольский, Ю. В. Тренке, М. Х. Блюменталь, ЖОХ, **33**, 1071 (1963).
 222. C. A. Aufdermarch, J. Org. Chem., **29**, 1994 (1964).
 223. D. Ivanoff, B. Blagoev, Докл. Болг. АН, **15**, 751 (1962).
 224. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, **10**, 573 (1940).
 225. M. Bertrand, S. Maurice, C. r., **259**, 2251 (1964).
 226. R. C. Cambie, A. Hirschberg, E. R. H. Jones, G. Lowe, J. Chem. Soc., **1963**, 4120.
 227. E. R. H. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, Там же, **1954**, 3201.
 228. J. H. Wotiz, N. C. Blelso, J. Org. Chem., **19**, 403 (1954).
 229. E. P. Kohler, J. T. Walker, M. Tishler, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1743 (1935).
 230. M. Hanack, J. Haffner, Tetrahedron Letters, **1964**, 2191.
 231. C. S. L. Baker, Ph. D. Landor, S. R. Landor, Proc. Chem. Soc., **1963**, 340; **1965**, 4659.
 232. J. H. Wotiz, H. E. Merrill, J. Am. Chem. Soc., **80**, 866 (1958).
 233. J. H. Wotiz, J. S. Matthews, H. E. Merrill, J. Org. Chem., **23**, 1817 (1958).
 234. T. L. Jacobs, R. D. Wilcox, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2240 (1964).
 235. M. Bertrand, J. Le Gras, C. r., **260**, 6926 (1965).
 236. W. Ried, H. Mengler, Ann., **678**, 95 (1964).

237. M. Bertrand, C. r., **245**, 2306 (1957).
238. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, D. R. Taylor, J. Chem. Soc., **1965**, 978.
239. J. H. Wotiz, J. S. Matthews, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2559 (1952).
240. M. Bertrand, J. Le Gras, Bull. soc. chim. France, **1962**, 2136.
241. J. Klein, Tetrahedron, **20**, 465 (1964).
242. W. J. Sparks, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **58**, 866 (1936).
243. M. Bertrand, H. Reggio, G. Leandri, C. r., **259**, 827 (1964).
244. R. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., **1963**, 2707.
245. H. Tani, F. Toda, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 470 (1964).
246. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1956**, 4073.
247. M. Bertrand, J. Le Gras, C. r., **259**, 404 (1964).
248. W. C. Agosta, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2638 (1964).
249. W. R. Moore, H. R. Ward, Там же, **85**, 86 (1964).
250. Д. Ф. Аренс, Успехи органической химии, ИЛ, М., 1964, т. 2, 119.
251. M. Julia, Ch. Descoings, Bull. soc. chim. France, **1964**, 2541.
252. W. D. Celmer, I. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1372 (1953).
253. J. D. Bu'Lock, E. R. H. Jones, P. R. Leeming, J. M. Thompson, J. Chem. Soc., **1956**, 3767.
254. А. А. Петров, ЖХХ, **25**, 1483 (1955).
255. P. P. Montijn, L. Brandsma, Rec. trav. chim., **83**, 456 (1964).
256. G. F. Hennion, D. E. Malone, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4735 (1951).
257. G. Peiffer, C. r., **258**, 3499 (1964).
258. H. D. Hartzler, J. Org. Chem., **29**, 1311 (1964).
259. S. R. Landor, P. F. Whiter, J. Chem. Soc., **1965**, 5625.
260. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4990, 4997 (1961).
261. R. F. Bleiholder, H. Schechter, Там же, **86**, 5032 (1964).
262. A. F. Bramwell, L. Crombie, M. H. Knight, Chem. a. Ind., **1965**, 1265.
263. P. S. Skell, L. D. Wescott, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1023 (1963).
264. P. S. Skell, L. D. Wescott, J. P. Golstein, P. R. Engel, Там же, **87**, 2829 (1965).
265. F. Serratos, Tetrahedron Letters, **1964**, 895.
266. E. A. Johnson, K. L. Burdon, J. Bacteriol., **54**, 281 (1947).
267. W. D. Celmer, I. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1870, 2245 (1952).
268. F. Bohlmann, H. G. Viehe, Ber., **87**, 712 (1954).
269. F. Kavanagh, A. Hervey, W. J. Robbins, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **36**, 1 (1949).
270. M. Anchel, J. Polatnick, F. Kavanagh, Arch. Biochem., **25**, 108 (1950).
271. J. D. Bu'Lock, E. F. Leadbeater, Biochem. J., **62**, 476 (1956).
272. J. D. Bu'Lock, E. R. H. Jones, P. R. Leeming, J. Chem. Soc., **1955**, 4270.
273. J. D. Bu'Lock, E. R. H. Jones, P. R. Leeming, Там же, **1957**, 1097.
274. F. Kavanagh, A. Hervey, W. J. Robbins, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **38**, 555 (1952).
275. M. Anchel, Arch. Biochem. Biophys., **43**, 127 (1953).
276. M. Anchel, Science, **126**, 1229 (1957).
277. E. R. H. Jones, P. R. Leeming, W. A. Remers, J. Chem. Soc., **1960**, 2257.
278. G. Bendz, Arkiv. Kemi, **14**, 305, 475 (1959).
279. J. D. Bu'Lock, Progress in Organic Chemistry, London, 1964, v. 6, p. 86.
280. M. O. Bugby, C. R. Smith, I. A. Wolff, J. Org. Chem., **30**, 4227 (1965).
281. P. Karrer, E. Jucker, Carotinoide, Birkhäuser Basel, 1948, S. 318.
282. R. Bonnett, A. A. Spark, J. L. Tee, B. C. L. Weedon, Proc. Chem. Soc., **1964**, 419.
283. A. Jensen, Acta Chem. Scand., **18**, 2005 (1964).

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