

# У С П Е Х И Х И М И И

Т. XXXVI

1967 г.

Вып. 6

УДК 547.316.68

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА $\alpha$ , $\omega$ -ДИФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИЕНОВ

Л. А. Яновская

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	965
II. Синтез полиенов с одинаковыми заместителями на концах цепи	965
III. Синтез полиенов с различными заместителями на концах цепи	979
IV. Некоторые свойства полиенов	984

### I. ВВЕДЕНИЕ

$\alpha$ ,  $\omega$ -Дифункционально замещенные полиены довольно широко распространены в природе. К ним относятся, например, различные разветвленные и неразветвленные дикарбоновые кислоты (кроцетин, биксин, кортикроциин, дескроцетин), которые являются нормальными метаболитами некоторых растений и микроорганизмов, полиеновые дикетоны (каспорубин — один из пигментов красного перца и др.). Многие дифункционально замещенные полиены — продукты деградации полиеновых антибиотиков, как например, фумагиллин, лагозин, тетрин и др. Наконец, дифункциональные полиены являются исходными продуктами для синтеза других важных природных соединений, например, каротиноидов ( $\beta$ -каротина, ликопина и т. п.). В связи с этим для отдельных представителей этого типа веществ, прежде всего изопренOIDного строения, изучались и разрабатывались пути синтеза; некоторые из них нашли отражение в обзорах, посвященных успехам в области синтеза каротиноидов и витамина А<sup>1-3</sup>. Однако полного освещения путей синтеза  $\alpha$ ,  $\omega$ -дифункционально замещенных полиенов пока нет. Между тем в последние годы достигнуты новые большие успехи в этой области, благодаря которым в настоящее время основные типы дифункциональных полиенов стали вполне доступными соединениями. Успехи в области синтеза привели к тому, что на основании изучения многих свойств этих соединений были сделан ряд заключений теоретического порядка, в частности о влиянии концевых заместителей в полиеновой цепи друг на друга.

Настоящий обзор посвящен успехам в области синтеза  $\alpha$ ,  $\omega$ -дифункционально замещенных полиенов и некоторым свойствам полиенов.

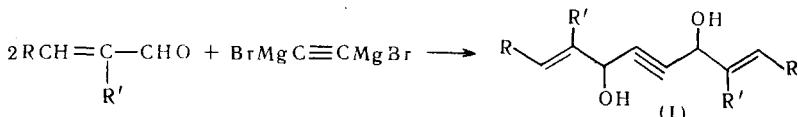
### II. СИНТЕЗ ПОЛИЕНОВ С ОДИНАКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА КОНЦАХ ЦЕПИ

*Гликоли.* Первичные и вторичные гликоли полиенового и полисинтетического ряда могли представить собой удобные исходные соединения для синтеза других дифункционально замещенных полиенов, поэтому методам их синтеза было уделено большое внимание.

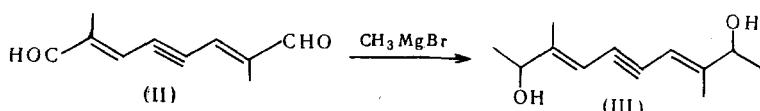
Первый, наиболее старый путь синтеза гликолов заключается в использовании металлоорганического синтеза. Этот путь приводит главным образом к вторичным гликолям.

Наилучшие результаты были получены при реакции простейших  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельныхmonoальдегидов с комплексом Иоцича.

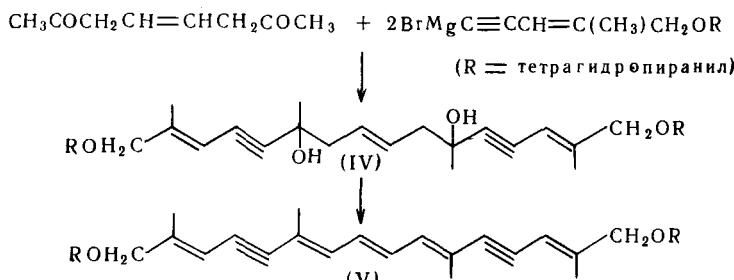
Таким путем при действии акролеина<sup>4</sup>, метакролеина<sup>5-11</sup> или тиглинового альдегида<sup>12</sup> на дуброммагнийацетилен в эфире с выходом порядка 70% были получены октадиен-1,7-ин-4-диол-3,6 (I, R=R'=H), 2,7-диметилоктадиен-1,7-ин-4-диол-3,6 (I, R=H, R'=CH<sub>3</sub>) или 3,8-диметилдекадиен-2,8-ин-5-диол-4,7 (I, R=R'=CH<sub>3</sub>):



В этой реакции можно использовать также диальдегиды и реагенты Гриньара<sup>12, 13</sup>. Например, при действии метилмагнийбромида на 2,7-диметилоктадиен-2,6-ин-4-диаль-1,8 (II) был получен 3,8-диметилдекадиен-3,7-ин-5-диол-1,9 (III):

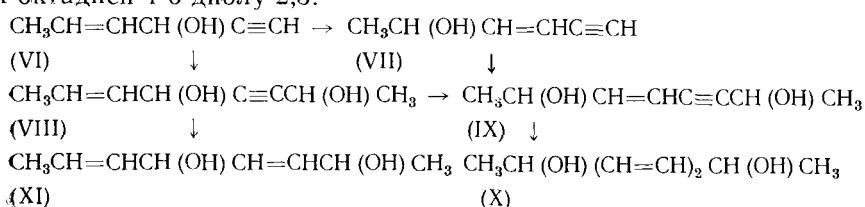


Однако попытки синтеза первичных гликолей с использованием реакции между функционально замещенным реагентом Гриньара и дикетоном по схеме<sup>14</sup>:



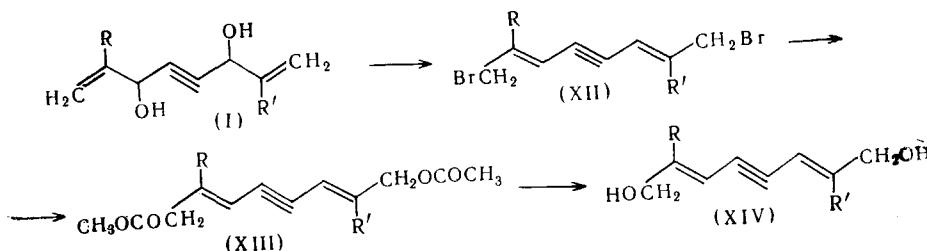
оказались мало удачными, поскольку дегидратация (IV) дала *бис*-тетрагидропиридиниловый эфир (V) с выходом всего лишь 8%.

Также неудачна была попытка использовать для получения гликолей реакцию Гриньяра между гексен-4-ин-1-олом-3 (VI) или гексен-3-ин-1-олом-5 (VII) и ацетальдегидом. Правда, соответствующие продукты реакции октен-2-ин-5-диол-4,7 (VIII) и октен-3-ин-5-диол-2,7 (IX) образовались с высокими выходами<sup>15</sup>, однако селективное гидрирование гликоля (IX) с применением химических или катализитических способов привело к октадиен-3,5-диолу-2,7 (X) с очень низким выходом. Гидрирование гликоля (VIII) проходило гладко, однако анионотропная перегруппировка гликоля (XI) привела в основном не к исковому гликолю (X), а к окталиен-4-6-диолу-2,3:



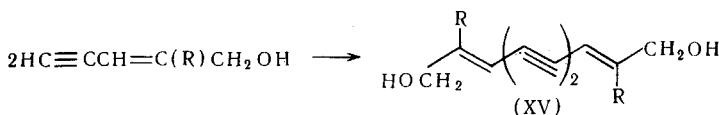
Таким образом, металлоорганический синтез может быть применен с выгодой только для синтеза простейших вторичных гликолей на основе моноальдегидов и реагента Иоцича.

Для получения первичных гликолей из вторичных используется анионотропная перегруппировка<sup>5, 7-9</sup>, которая часто проходит негладко. Сравнительно недавно предложен другой путь превращения вторичных гликолей в первичные<sup>11</sup>, заключающийся в том, что вторичный гликоль (I) превращают в первичный дигромид (XII) действием трехбромистого фосфора<sup>10</sup> или бромистоводородной кислоты<sup>6, 11</sup>, далее дигромид (XII) превращают в диацетат (XIII) обработкой ацетатом натрия, и полученный диацетат (XIII) омыляют щелочью в первичный гликоль (XIV). Все превращения проходят хорошо, и выход (XIV) достаточно высок.



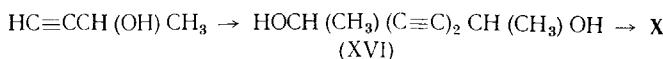
Следует, впрочем, отметить, что этот перспективный способ перехода от вторичных гликолей к первичным пока еще разработан лишь на единичных примерах.

Второй путь синтеза, пригодный для получения как первичных, так и вторичных гликолей, основан на применении реакции окислительного сочетания первичных или вторичных еиновых спиртов. Так, из пентен-2-ин-4-ола или 2-метилпентен-2-ин-4-ола были получены с высоким выходом соответствующие первичные еиновые гликоли (XV)<sup>14</sup>:



где  $R = H, CH_3$ .

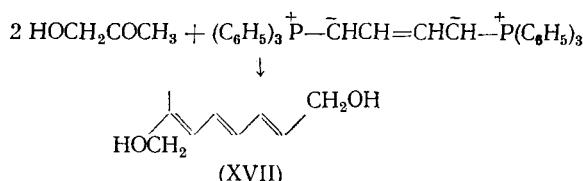
Особенно широко реакция окислительного сочетания используется для синтеза вторичных гликолей<sup>15-18</sup>. Например, окислительное сочетание легкодоступного бутин-1-ола-3<sup>17, 18</sup> дало диацетиленовый гликоль (XVI), восстановление которого привело к гликолю (X):



Несмотря на большую доступность исходных еиновых спиртов и высокие выходы гликолей, этот метод страдает одним существенным недостатком: селективное восстановление диацетиленовой системы очень часто представляет собой весьма трудную задачу. Поэтому, несмотря на очевидные достоинства метода окислительного сочетания для синтеза гликолей, в настоящее время предпочитают использовать металлоорганический синтез.

Совсем недавно<sup>19</sup> был отмечен еще один путь синтеза первичных полиеновых гликолей — реакция Виттига между бис-1,4-(трифенилфосфо-

ний)-бутен-2-илиденом и оксиацетоном, однако выход **XVII** составил всего 10%:



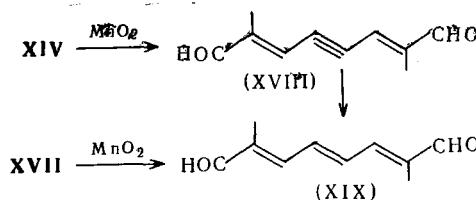
**Диальдегиды** являются важнейшими исходными соединениями для реакций, позволяющих осуществить переход к другим классам веществ. Только успешное решение задачи создания доступного и простого способа синтеза диальдегидов полиенового и полиенинового ряда могло обеспечить доступность основных типов дифункциональных полиенов.

В связи с этим вполне оправданным является интерес, проявленный многими исследователями к этой проблеме.

Первый путь синтеза диальдегидов был основан на окислении первичных полиеновых гликолей или полиениновых гликолей с последующим селективным гидрированием тройных связей.

Каждый из предложенных вариантов отличался от других способом синтеза исходных гликолей (см. выше).

Окисление гликолей типа (XIV) или (XVII) по Оппенауеру или трет.-бутилхроматом не удается. Прекрасные результаты дает, однако, активная двуокись марганца <sup>6-10</sup>, при использовании которой выход диальдегидов типа (XVIII) или (XIX) достигает 85—95%.



Однако этот универсальный способ мало пригоден для получения больших количеств диальдегидов в связи с необходимостью использовать чрезмерно большие количества двуокиси марганца и растворителя.

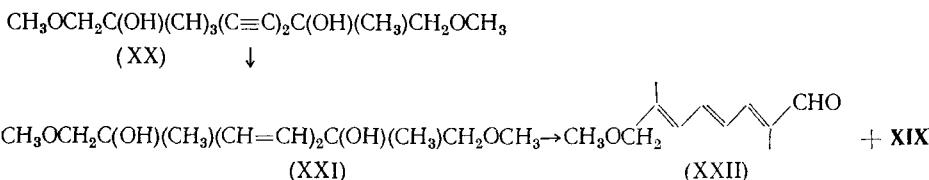
Кроме того, этот метод ограничен также малой доступностью исходных соединений, поскольку, как уже отмечалось выше, доступными можно считать только простейшие гликоли.

Гидрирование ениновых диальдегидов в полиеновые протекает лучше всего в присутствии катализатора Линдлара <sup>7, 20</sup>. Образующиеся при этом *цис*-изомеры количественно изомеризуются в *транс*-форму при стоянии, кипячении бензольных растворов, действии следов иода или УФ света.

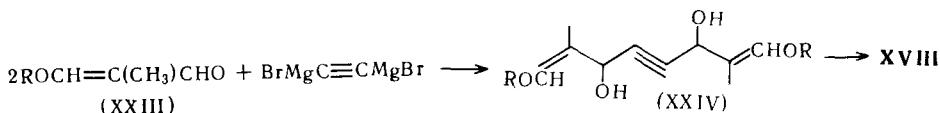
Второй путь, который разрабатывался с целью синтеза полиеновых диальдегидов, заключается в синтезе бис-виниловых эфиров, которые затем гидролизуют в диальдегиды.

Например, окислительной димеризацией 1-метокси-2-метилбутин-3-ола-2 <sup>21, 22</sup> получают 1,8-диметокси-2,7-диметилоктадиин-3,5-диол-2,7 (XX), восстановление последнего алюмогидридом лития приводит к *транс*-*транс*-диендиолу (XXI-*транс*), а гидрирование в присутствии палладия, отравленного хинолином — к *цис*-*цис*-диендиолу (XXI-*цис*). Однако дегидратация и гидролиз обоих диендиолов дала смесь диальдегида

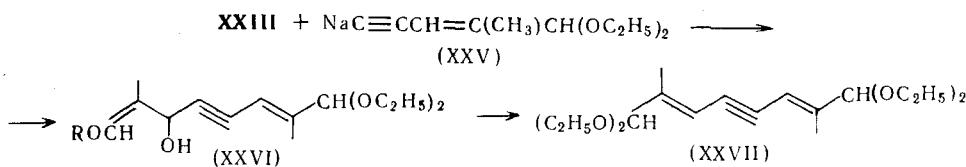
(XIX) с моноальдегидом (XXII):



Было предложено также конденсировать альдегидовиниловый эфир (XXIII) с комплексом Иоцича<sup>23, 24</sup> и полученный бис-виниловый эфир (XXIV) гидролизовать в диальдегид (XVII):

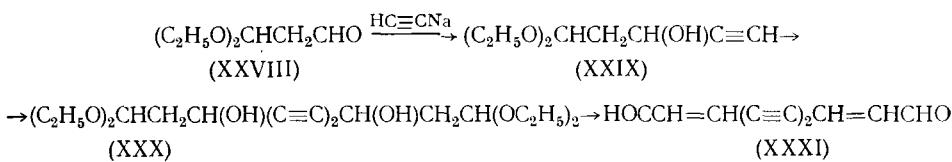


По другому варианту<sup>23, 24</sup> альдегидовиниловый эфир (ХХIII) конденсируют с Na-производным диэтилацетала 2-метилпентен-2-ин-4-аля (ХХV) в оксиацеталь (ХХVI), последний гидролизуют и получают бис-ацеталь (ХХVII) без выделения в чистом виде промежуточного диальдегида (ХVIII):

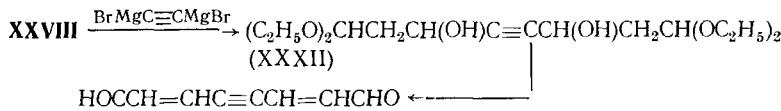


Вышеописанный путь приводит к удовлетворительным выходам ко-  
нечных продуктов, однако он не является общим.

Третий путь синтеза диальдегидов также носит частный характер. По этому пути  $\beta,\beta$ -диэтилсипропионовый альдегид (XXVIII) вводят в конденсацию с ацетиленидом натрия или реагентом Иоичи<sup>25</sup>. Полученный в первом случае оксиацеталь (XXIX) подвергают окислительной димеризации в диоксидацеталь (XXX), а последний гидролизуют, при этом с одновременной дегидратацией образуется полиениновый диальдегид (XXXI):

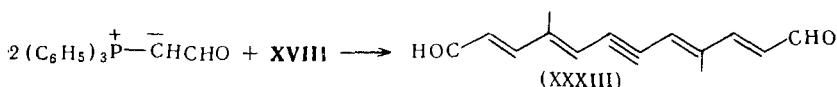


Во втором случае полученный диоксидацеталь (XXXII) также гидролизуют с одновременной дегидратацией:



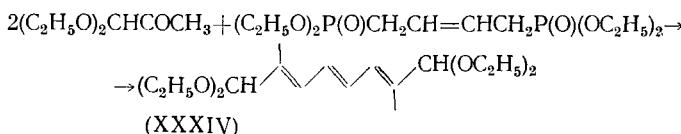
Четвертый путь синтеза диальдегидов основан на реакции Виттига. Как оказалось<sup>26</sup>, формилметилентрифенилfosфоран реагирует с диаль-

дегидом (XVIII) с образованием 4,9-диметилдодекатетраен-2,4,8,10-ин-6-диала-1,12 (XXXIII):



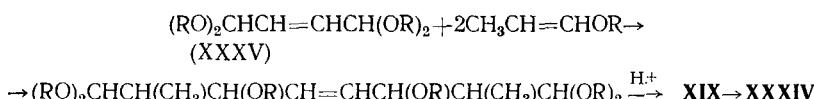
Однако, несмотря на то, что по спектральным данным выход XXXIII составил 50 %, из реакционной смеси был выделен диальдегид с выходом лишь 15 %, как полагали авторы, из-за трудности отделения XXXIII от окиси трифенилfosфина. Впрочем попытка<sup>27</sup> повысить выход XXXIII, используя в реакции с XVIII формилметилен-(*p*-диэтиламинофенил)-дифенилfosфоран, образующий легко растворимую в разбавленной соляной кислоте окись, не привела к цели: выход диальдегида (XXXIII) составил лишь 12 %.

Следует отметить, что в одном из патентов<sup>19</sup> описан синтез *bis*-диацетала 2,7-диметилоктатриен-2,4,6-диала-1,8 (XXXIV) при реакции между дифосфонатом (из 1,4-дихлорбутена и триэтилfosфита) и ацеталем метилглиоксала:



Однако эти данные пока еще не подтверждены. Кроме того, описанный путь имеет до известной степени частный характер.

До недавнего времени, несмотря на многие попытки, не существовало общего простого надежного пути синтеза полиеновых диальдегидов, базирующегося на доступных исходных продуктах. Такой путь был разработан на основе реакции виниловых эфиров с ацеталиями альдегидов. Этот метод включает три стадии: 1) ацетализацию диальдегида, 2) наращивание диацетала двумя молями винилового эфира (катализаторы  $BF_3(C_2H_5)_2O$ ,  $ZnCl_2$  и т. п.), наконец, 3) гидролиз образующегося диалкоксидацетала с одновременным отщеплением алcoxильных групп под влиянием нагревания с раствором ацетата натрия в уксусной кислоте или фосфорной кислотой и др. Обычно все три стадии проводят последовательно без выделения и очистки образующихся продуктов и, таким образом, фактически объединяют их в одну стадию. Этот путь был впервые применен для синтеза изопренонидных диальдегидов<sup>28-36</sup>, исходя из *bis*-ацетала бутен-2-диала-1,4 (XXXV):



Так, был получен основной ключевой продукт — диальдегид (XIX). Повторение этой схемы для диацетала (XXXIV) с применением винилэтилового эфира привело к 4,9-диметилдодекапентаен-2,4,6,8,10-диалю и далее к кроцетиновому диальдегиду.

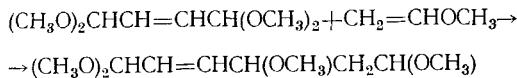
Эта же схема синтеза была предложена<sup>37-39</sup> для получения неразветвленных диальдегидов типа  $\text{HOCH}_2(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ .

Следует отметить, что все стадии синтеза проходят большей частью с очень высокими выходами и приводят к образованию чистых продуктов.

Исходя из того, что *бис*-ацетали бутен-2-диала-1,4 представляют собой в настоящее время легко доступные продукты<sup>37, 38</sup>, вышеописанный путь можно считать идеальным для синтеза полиеновых диальдегидов. В нем гармонично сочетаются доступность исходных соединений, легкость выполнения синтеза, выделения и очистки продуктов, что выгодно отличает этот путь от всех иных. Эта схема характеризуется также большой гибкостью и универсальностью. Таким образом, полиеновые диальдегиды в настоящее время стали вполне доступными соединениями.

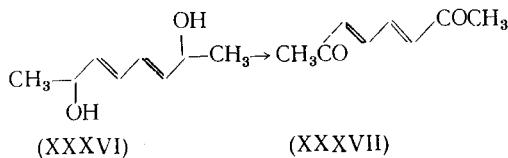
Следует отметить, что как малеиновый, так и фумаровый диацетали одинаково легко реагируют с винилэтиловым эфиром<sup>37-39</sup>, причем наращивание малеинового диацетала сопровождается полным изменением *цик*-конфигурации в *транс*<sup>37</sup>. В отличие от этого наращивание диацетала *цик*-*цик*-муконового диальдегида<sup>25</sup> не сопровождается полной изомеризацией и приводит к смеси изомерных диалкоксидацеталей. Однако гидролиз диалкоксидацеталей, как правило, приводит только к чистым *транс*-изомерам.

Несимметричное наращивание цепи *бис*-диметилацетала фумарового диальдегида винилметиловым и винилбутиловым эфирам осуществил Макин<sup>39</sup>, однако выходы продуктов составляют всего 16—22 %:

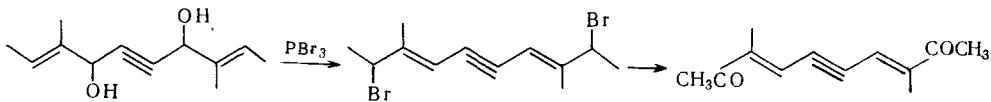


**Дикетоны.** Для синтеза полиеновых дикетонов предложены три пути. Первый из них основан на окислении вторичных гликолей.

Для окисления применяют активную двуокись марганца<sup>15</sup>. Например, окисление вторичного гликоля (XXXVI) приводит к дикетону (XXXVII) с выходом 91% (применение *трет*-бутилата алюминия снизило выход до 5%):



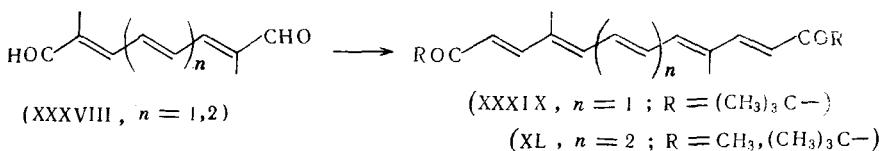
Для превращения вторичных гликолей в дикетоны применяют также превращение их в бромиды (с изомеризацией) с последующим окислением 2-нитропропаном в щелочной среде<sup>11</sup>:



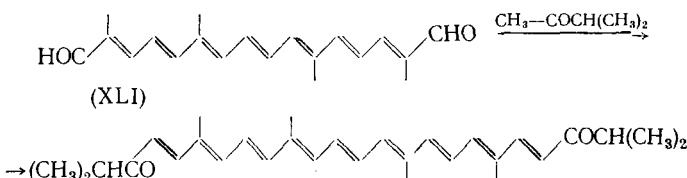
Окислительный путь синтеза дикетонов имеет все те же недостатки, что и окислительный путь синтеза диальдегидов (см. выше) и также ограничен доступностью исходных гликолей.

Второй путь синтеза полиеновых дикетонов основан на использовании кротоновой конденсации<sup>40-43</sup> в присутствии *трет*-бутилата алюминия<sup>14, 41, 42</sup>, спиртового раствора едкого кали<sup>43</sup>, пиперидина или ацетата пиперидина<sup>44-47</sup>. В большинстве случаев этот путь приводит к достаточно высоким выходам дикетонов. Так, при конденсации 2,7-диметилоктатриен-2,4,6-диала-1,8 (XXXVIII,  $n=1$ ) с пинаколином в присутствии *трет*-бутилата алюминия образуется дикетон (XXXIV,  $n=1$ ) с выходом 35 %. В тех же условиях из диальдегида (XXXVIII,  $n=2$ ) и ацетона или

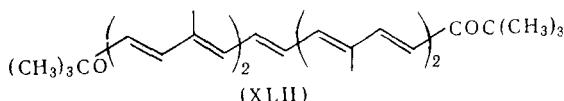
пинаколина получены гексаеновые дикетоны (**XI**,  $n=2$ ) с выходом 40—50%<sup>41, 42</sup>.



С высокими выходами (70–80%) проходит также конденсация метилизопропилкетона с кроцетиновым диальдегидом (XLI) в присутствии спиртового раствора едкого кали при комнатной температуре<sup>43</sup>:



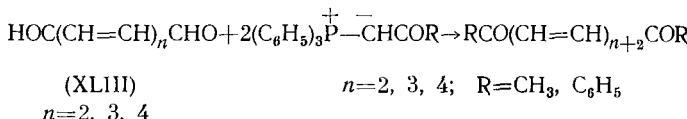
Однако конденсация диальдегида (XXXVIII,  $n=1$ ) с тиглилidenпина-  
колином дала дикетон (XLII) с выходом всего лишь 1—2%.<sup>42</sup>



Кротоновая конденсация была использована в синтезе природного полиенового дикетона кантаксантина<sup>42</sup> и также привела к удовлетворительным результатам.

Поскольку в настоящее время полиеновые диальдегиды являются легко доступными соединениями, то вышеописанный метод несомненно очень удобен и прост для синтеза полиеновых дикетонов.

Наконец, третий путь синтеза полиеновых дикетонов заключается в использовании реакции Виттига между ацилметилентрифенилfosфоранами и полиеновыми диальдегидами<sup>48</sup> по схеме:

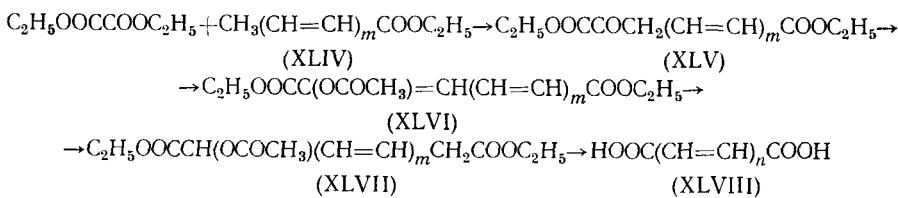


Реакция проходит легко при нагревании ацетилметилентрифенилfosфорана или бензоилметилентрифенилfosфорана с диальдегидами (XLIII) в бензоле или толуоле. Выходы полиеновых дикетонов достигают 60—68 %. Полученные полиены имеют полностью *транс*-конфигурацию. В том случае, когда исходные альдегиды доступны, реакция Виттига, как и кротоновая конденсация, может быть с успехом использована для синтеза полиеновых дикетонов.

Подводя итоги, можно заключить, что в настоящее время полиеновые дикетоны также являются вполне доступными соединениями.

*Дикарбоновые кислоты и их эфиры.* Для полиеновых дикарбоновых кислот предложен ряд путей синтеза. Первый, наиболее старый путь основан на конденсации эфиров монокарбоновых кислот с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты (диэтилоксалатом) в присутствии щелочных

агентов<sup>49–51</sup>:

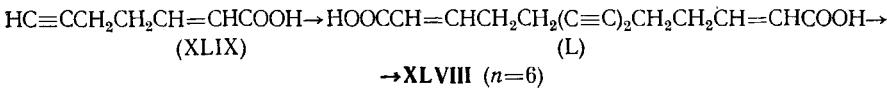


Конденсация полиенового эфира (XLIV) с диэтилоксалатом в кетодиэфир (XLV) проходит для низших членов ряда (XLIV,  $n=1,2$ ) с выходами 65–70%, однако для высших членов ( $n=4–6$ ) выходы снижаются до 10–27%. Ацетилирование кетодиэфира (XLV) уксусным ангидридом в XLVI, как правило, идет гладко, зато восстановление XLVI амальгамой алюминия или цинковой пылью в смеси пиридина и уксусной кислоты иногда, например в случае (XLVI,  $n=6$ ), не проходит гладко и сопровождается гидрогенолизом с образованием диэфира дигидродескроцетина<sup>51</sup>. Наконец, при обработке XLVII раствором щелочи получается полиеновая дикарбоновая кислота (XLVIII), содержащая на одну двойную связь больше исходного эфира монокарбоновой кислоты (XLIV). Этим методом были получены дикарбоновые кислоты (XLVIII,  $n=3, 4, 5, 7$ ).

Основной недостаток этого метода — его многостадийность. Кроме того, этот путь не является также общим — попытки распространить его на синтез разветвленных высших полиеновых кислот (кроцетин, биксин) потерпели неудачу.

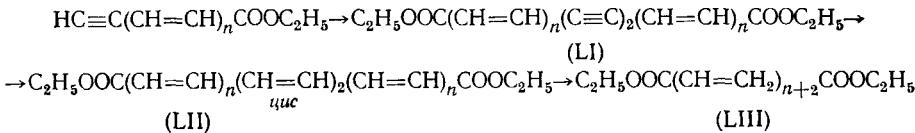
Второй путь синтеза полиеновых дикарбоновых кислот заключается в окислительной димеризации ацетиленовых монокарбоновых кислот с последующей щелочной изомеризацией образующихся диацетиленовых дикарбоновых кислот в полиеновые<sup>52, 53</sup>. Именно таким путем был осуществлен первый полный синтез кортикроцина (XLVIII,  $n=6$ ).

С этой целью окислительным сочетанием гептен-2-ин-6-овой кислоты (XLIX) получена диацетиленовая дикарбоновая кислота (L), которая при кипячении с водным раствором едкого кали дала соль кортикроцина:



Этот сравнительно простой путь приводит, однако, главным образом за счет стадии изомеризации диацетиlena, к очень невысоким выходам конечного продукта. Кроме того, исходные полиениновые кислоты также обычно мало доступны.

Более удобным вариантом является непосредственная димеризация ениновых кислот или их эфиров с последующим селективным гидрированием образующихся ацетиленовых дикарбоновых кислот или их эфиров<sup>14, 25</sup>. Например:

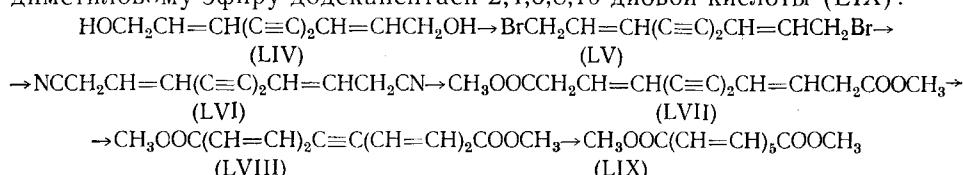


По этой схеме можно получать полиеновые дикарбоновые кислоты с центрально расположенными *цис*-связями. Так были получены диэтиловые эфиры 4,6-ди*цис*-декатетраен-2,4,6,8-диовой-1,10 кислоты (LIII,  $n=1$ ) и 6,8-ди*цис*-кортикроцина (LIII,  $n=2$ ).

Следует отметить, что при гидрировании (LI,  $n=2$ ) в темноте при весовом соотношении вещества : катализатор = 0,5 образуется *дицис*-изомер (LII,  $n=2$ ), в то же время как при использовании весового соотношения вещества : катализатор = 1,5 получается диэтиловый эфир 6-*цис*-кортикоцина, образующийся также при изомеризации (LII,  $n=2$ )<sup>25</sup>.

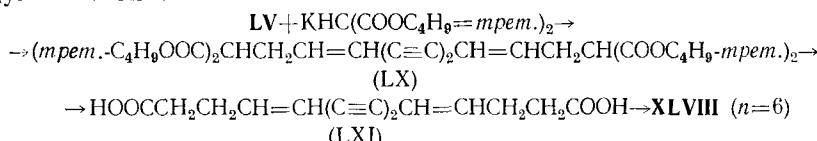
Использование этого варианта приводит к высоким выходам конечных продуктов, однако ограничено доступностью исходных ениновых эфиров.

Для получения полиеновых дикарбоновых кислот был предложен еще один вариант синтеза<sup>54</sup>. Так, димеризацией пентен-2-ин-4-ола получают первичный гликоль (LIV), который действием трехбромистого фосфора превращают в дигромид (LV). Последний при действии циачида меди дает динитрил (LVI). Омыление LVI раствором хлористого водорода в метаноле приводит к диметиловому эфиру (LVII), который щелочной изомеризацией превращают в диметиловый эфир додекатетраен-2,4,8,10-ин-6-диовой-1,12 кислоты (LVIII). Гидрирование LVIII в присутствии катализатора Линдлара и изомеризация приводят к полностью *транс*-диметиловому эфиру додекапентаен-2,4,6,8,10-диовой кислоты (LIX):

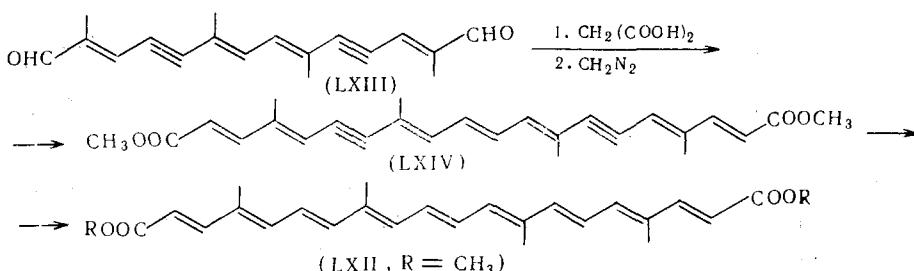


Все стадии синтеза проходят с достаточно высокими выходами, однако в целом синтез неудобен вследствие многостадийности и ограничен доступностью исходных соединений.

Близок к вышеописанному синтезу<sup>54</sup>, при котором эфир тетракарбоновой кислоты (LX), полученный при взаимодействии дигромида (LV) с калиймалоновым эфиром, гидролизуют и декарбоксилируют в дикарбоновую кислоту (LXI), а последнюю изомеризуют в кортикоцин (XLVIII,  $n=6$ ). Этому варианту присущи недостатки, характерные для синтеза, проходящего через стадию образования динитрила (см. выше) и, кроме того, он невыгоден тем, что на последних двух стадиях выходы продуктов низкие:



Третий путь синтеза полиеновых дикарбоновых кислот основан на реакции Дебнера в применении к полиеновым и полиениновым диальдегидам<sup>14, 41, 42, 54</sup>. Так был впервые осуществлен первый полный синтез биксина (LXII) по схеме<sup>14</sup>:



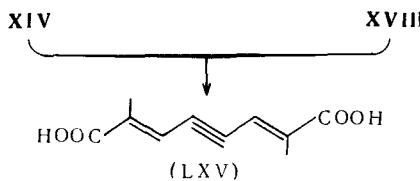
Для этого ениновый диальдегид (LXIII) конденсируют с малоновой кислотой нагреванием в пиридине в присутствии пиперидина и после этерификации полученной кислоты диазометаном с выходом 20% (на две стадии) получают 6,7,14,15-бис-дегидрометилбиксии (LXIV), гидрирование которого в присутствии катализатора Линдлара дало *транс*-метилбиксин (LXII), видимо, через промежуточные *цикло*-формы.

Аналогично конденсацией 2,7-диметилоктатриен-2,4,6-диала-1,8 с этилиденмалоновой кислотой в присутствии окиси триметилбензиламмония при комнатной температуре был получен 2,2'-бис-норкроцетин<sup>41</sup>. Однако попытки ввести в конденсацию с малоновой кислотой 2,9-диметилдекадиен-2,8-дина-4,6-диала-1,10 не удались<sup>54</sup>.

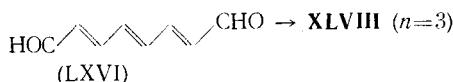
Реакция Дебнера, по-видимому, может быть иногда успешно применена в синтезе полиеновых дикарбоновых кислот, поскольку в настоящее время соответствующие диальдегиды легко доступны.

Четвертый путь синтеза полиеновых дикарбоновых кислот заключается в окислении соответствующих гликолов и диальдегидов и приводит к образованию дикарбоновых кислот с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении. Он может быть иногда выгодным в случае легкой доступности исходных соединений.

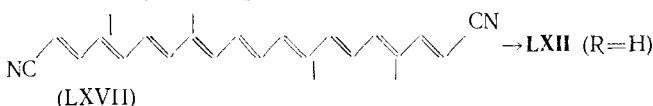
Так окислением гликоля (XIV) или диальдегида (XVIII) хромовой смесью была получена дикарбоновая кислота (LXV) с выходом 30 и 95% соответственно<sup>10</sup>. Интересно, что диальдегид (XVIII) не окисляется окисью серебра



Октатриен-2,4,6-диала-1,8 (LXVI), напротив, гладко окисляется окисью серебра, образуя с выходом 88% дикарбоновую кислоту (XLVIII,  $n=3$ )<sup>56</sup>:

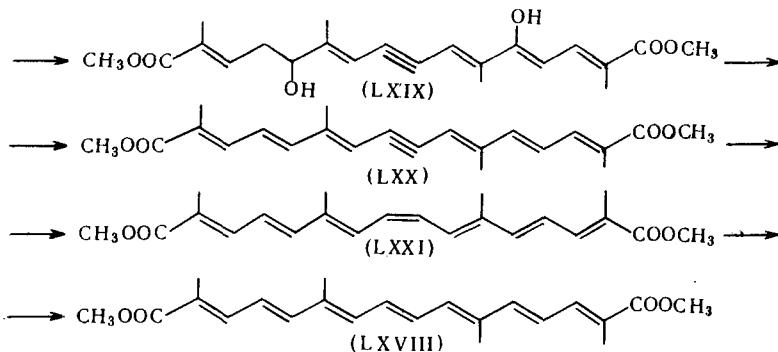


Пятый путь синтеза полиеновых дикарбоновых кислот заключается в омылении динитрилов. Он также приводит к полисиленовым дикарбоновым кислотам с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении, и может иметь ограниченное значение в случае доступности динитрилов. Так, при осторожном омылении динитрила (LXVII) был получен<sup>55</sup> полностью *транс*-нор-биксии (LXII, R=H):



Шестой путь основан на реакции Реформатского между полиеновыми и полиениновыми диальдегидами и эфирами бромкислот. Таким путем были осуществлены синтезы диметилкроцетина (LXVIII) и метилбиксина (LXII)<sup>7, 8, 13</sup>. Например, вводят ацетиленовый диальдегид (XVIII) в реакцию Реформатского с метиловым эфиром  $\gamma$ -бромтиглиновой кислоты в тетрагидрофуране в тщательно подобранных условиях и получают гликоль (LXIX) с удовлетворительным выходом. Дегидратация гликоля

(LXIX) с помощью *p*-толуолсульфокислоты приводит к диметиловому эфиру 8,8'-дегидрокроцетина (LXX). Гидрирование LXX и последующая изомеризация 8,8'-моноциксидиметилкроцетина (LXXI) при облучении УФ светом в присутствии иода дают полностью *транс*-диметилкроцетин (LXVII)



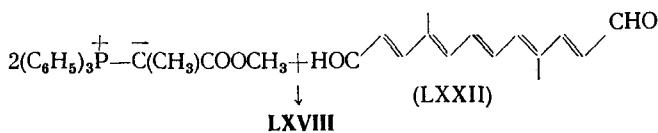
Узким местом при применении реакции Реформатского к синтезу полиеновых дикарбоновых кислот является дегидратация образующихся оксиэфиров, которая часто приводит к весьма низким выходам продуктов (например, дегидратация LXIX дала LXX с выходом всего лишь 1%).

Седьмой путь синтеза полиеновых дикарбоновых кислот основан на реакции Виттига между полиеновыми или полиениновыми диальдегидами и карбалоксиметилентрифенилfosфоранами или диэтиловым эфиром карбалоксиметилфосфоновой кислоты или их алкилзамещенными.

Для синтеза полиеновых изопреноидных дикарбоновых кислот реакцию Виттига впервые применил Ислер<sup>57</sup>. Так, кипячением бензольного раствора кроцетинового диальдегида (XLI) с карбалоксиметилентрифенилфосфоранами был получен с высоким выходом (75—85%) ряд эфиров норбиксина (LXII):



Применение  $\alpha$ -карбалкоксиэтилидентрифенилфосфоранов позволяет ввести не только метиленкарбалоксильную группировку, но и боковую метильную группу. Таким путем из  $\alpha$ -карбометоксиэтилидентрифенилфосфорана и 4,9-диметилдодекапентен-2,4,6,8,10-диалля-1,12 (LXXII) был получен диметилкроцетин (LXVIII) с выходом 80—95%<sup>57</sup>:

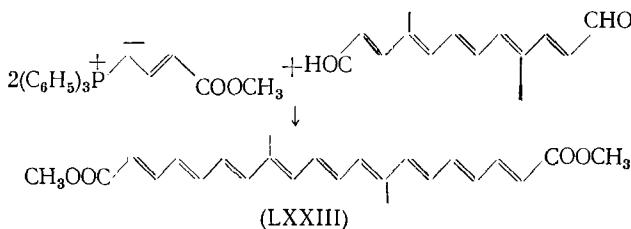


Аналогичным образом были синтезированы эфиры 8,8'-дегидрокроцетина и 10,10'-дегидронорбиксина<sup>58</sup>.

Для построения полиеновых дикарбоновых кислот можно использовать также фосфораны, полученные из непредельных  $\omega$ -галоидзамещенных кислот.

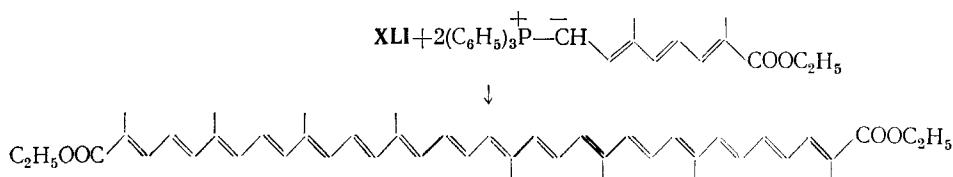
Например, для синтеза диметилкроцетина (LXVII), диметилнорбиксина (LXII, R=CH<sub>3</sub>), диметил-4,4'-десметилнорбиксина (LXXIII) было предложено использовать конденсацию соответствующих диальдегидов

с фосфоранами, полученными из метиловых эфиров  $\gamma$ -бромдиметилакриловой кислоты,  $\gamma$ -бромкрутоноевой кислоты и  $\gamma$ -бромтиглиновой кислоты<sup>59-62</sup>. Так,



Выходы конечных продуктов достигают при этом 75—80%.

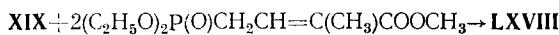
Однако применение фосфоранов из метилового эфира 4-метил-6-бромсорбиновой кислоты, этилового эфира 2,6-диметил-8-бромоктатриен-2,4,6-овой кислоты<sup>63</sup> приводит к выходам конечных продуктов значительно более низким (порядка 15%). Например,



Удобная модификация реакции Виттига описана в патентах<sup>19, 64</sup>, где предложено применять вместо фосфоранов фосфонаты. Так, на раствор диэтилового эфира карбэтоксиметилфосфоновой кислоты в диметилформамиде действуют алкоголятом натрия, а затем в реакционную смесь вводят кроцетиновый диальдегид (XLI), в результате чего получают с высоким выходом диэтилнорбексин (LXII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):

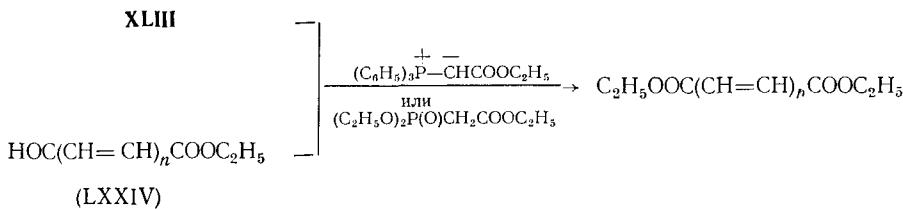


Аналогично из диальдегида (XIX) и диэтилового эфира (3-карбметоксибутен-2-ил-1)-фосфоновой кислоты получают диметилкроцетин (LXVIII):



Основное преимущество использования эфиров фосфоновой кислоты заключается в исключительной легкости выделения конечных продуктов, чаще всего простым разбавлением реакционной смеси водой, в то время как соединения, образующиеся при использовании фосфоранов, часто бывает трудно очистить от окиси трифенилфосфина.

Оба варианта реакции Виттига были использованы для синтеза неразветвленных полиеновых кислот<sup>25, 37, 65, 66</sup> по схемам:

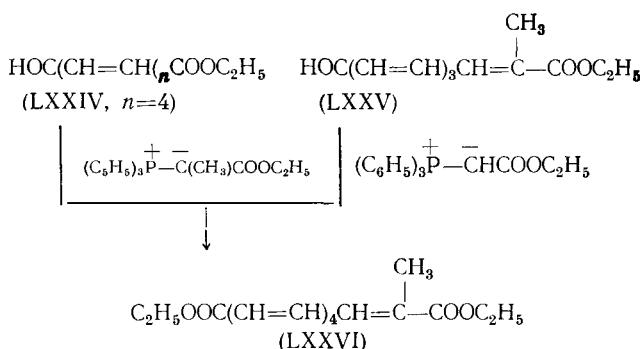


Так были, например, синтезированы диэтилдескроцетин и диэтилкорекроцин.

При реакции карбэтоксивинилметилентрифенилfosфорана с неразветвленными диальдегидами выходы конечных продуктов составляют всего 9—13%, что значительно ниже, чем при использовании разветвленных изопреноидных диальдегидов или при применении карбэтоксиметилентрифенилfosфорана. Однако это часто компенсируется тем, что в реакцию берут более доступные низшие полиеновые диальдегиды.

Применение эфиров альдегидокислот (LXXIV) позволяет осуществить синтез эфиров несимметричных дикарбоновых кислот<sup>65</sup>.

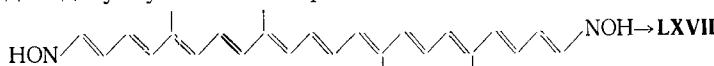
Взаимодействием альдегида (LXXIV,  $n=4$ ) с  $\alpha$ -карбетоксиэтилиден-трифенилfosфораном или альдегида (LXXV) с карбетоксиметилентрифенилfosфораном был получен диэтиловый эфир 2-метилдодекапентаен-2, 4,6,8,10-диовой-1,12 кислоты (LXXVI) продукт деградации природного фунгихрома:



Изучение стереохимии реакции Виттига с неразветвленными диальдегидами и эфирами альдегидокислот<sup>38, 65, 66</sup> показало, что во всех случаях реакция проходит стереоспецифично и образуются исключительно *транс*-изомеры эфиров полиеновых дикарбоновых кислот.

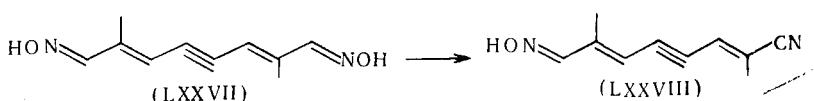
Из анализа всего вышеизложенного материала можно заключить, что наиболее удобным по выполнению и легкости выделения конечных продуктов, а также высоким выходам диэфиров является синтез с использованием фосфонатов. Введение этого синтеза в практику позволило сделать легкодоступными разнообразнейшие эфиры полиеновых ди-карбоновых кислот различного строения.

**Динитрилы.** Сравнительно недавно динитрилы полиеновых дикарбоновых кислот были почти неизвестны. В литературе был описан только динитрил биксина (LXVII), полученный дегидратацией диоксима биксиндиальдегида уксусным ангидридом<sup>55</sup>:



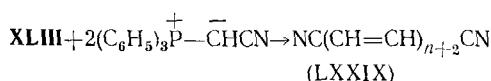
Недавно этот же способ был применен для получения 1,8-дицианоктатриена-2,4,6<sup>56</sup> из диоксима октатриен-2,4,6-диала.

Однако этот способ не может считаться достаточно удовлетворительным прежде всего потому, что получение и выделение диоксимов непредельных альдегидов часто представляет собой весьма сложную задачу. Кроме того, переход от диоксимов к динитрилам не всегда возможен. Так, дегидратация диоксима (LXXVII) приводит лишь к оксимонитрилу (LXXVIII)<sup>10</sup>:



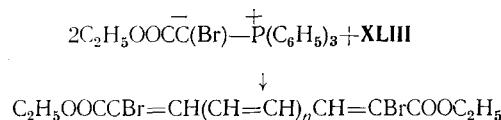
Значительно более перспективен второй путь синтеза динитрилов — использование реакции Виттига между цианметилентрифенилfosфораном или диэтиловым эфирем цианметилфосфоновой кислоты и полиеновыми диальдегидами<sup>25</sup>.

Этот путь был с успехом применен для получения ряда полиеновых динитрилов (LXXIX) по схеме:



Как и в случае синтеза эфиров полиеновых дикарбоновых кислот, использование фосфонатов значительно облегчает выделение динитрилов из реакционной смеси и их очистку. Выходы динитрилов вполне удовлетворительны и достигают 50—70%. Таким образом, и полиеновые динитрилы в настоящее время можно считать вполне доступными соединениями.

*Эфиры  $\alpha, \alpha'$ -дibромполиеновых кислот.* Ранее эти соединения не были известны. Возможность их синтеза появилась с разработкой доступного способа синтеза диальдегидов и использованием в реакции Виттига карбэтоксибромметилентрифенилфосфорана<sup>25</sup>:

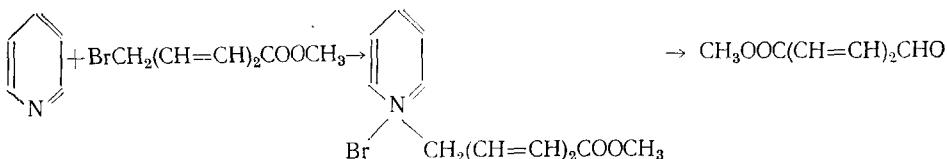


Выходы конечных продуктов от 63 до 90%.

### III. СИНТЕЗ ПОЛИЕНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА КОНЦАХ ЦЕПИ

До недавнего времени полиены с различными заместителями на концах цепи были малоизвестны, и методы их синтеза почти не были разработаны. Лишь в самые последние годы удалось найти общие пути получения ацеталей типа  $(\text{R}'\text{O})_2\text{CH}-\text{R}-\text{Y}$ , где Y — функциональный заместитель, а R — полиеновая цепочка, что позволило разработать способы синтеза разнообразно замещенных полиенов с использованием общих путей — наращивания полиеновой цепи виниловыми эфирами с последующим превращением альдегидной группы в любую функциональную группировку с помощью реакции Виттига или других реакций. Таким образом, стали доступными ранее трудно доступные или вовсе неизвестные ряды полиенов с различными заместителями на концах цепи.

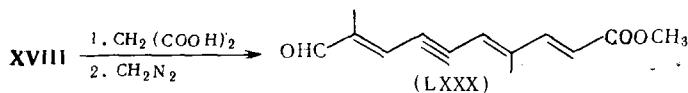
*Эфиры альдегидокислот и их ацетали.* Синтез низшего члена ряда полиеновых альдегидокислот был осуществлен по схеме<sup>67</sup>:



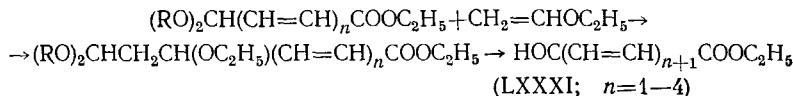
Однако на высшие члены ряда этот синтез не был распространен.

Эфир альдегидокислоты (LXXX) удалось получить с выходом 10% конденсацией по Дебнеру диальдегида (XVIII) с малоновой кислотой и

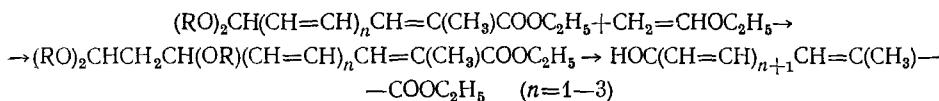
последующей этерификацией диазометаном:



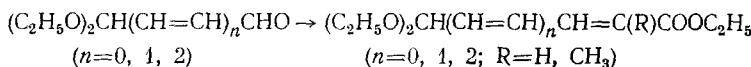
Новые широкие возможности синтеза эфиров альдегидокислот (LXXXI) были открыты тогда, когда было предложено использовать для синтеза таких соединений реакцию наращивания ацеталей альдегидокислот виниловыми эфирами<sup>65, 68, 69</sup>:



Аналогичная схема была применена для получения этилового эфира 2-метилгексадиен-2,6-аль-5-овой-1 кислоты<sup>68, 69</sup> и синтеза несимметрично замещенных полиеновых альдегидокислот<sup>65</sup>:



Эти варианты синтеза явились вполне реальными и доступными, поскольку был разработан простой способ получения исходных ацеталей альдегидокислот по реакции Виттига между легкодоступнымиmonoацетальми глиоксала и бутен-2-диалля-1,4 (фумарового диальдегида) и карбетоксиметилентрифенилфосфораном (или лучше диэтиловым эфиром карбетоксиметилфосфоновой кислоты) по схемам<sup>65, 70, 71</sup>:



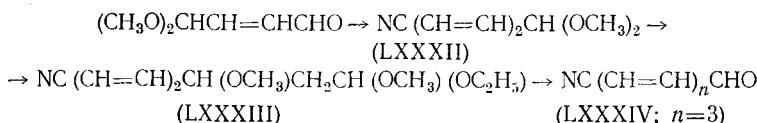
При этом образовывались ацетали симметричных и несимметричных альдегидокислот с высокими (до 70%) выходами; эти кислоты могли быть омылены также в соответствующие альдегиды в присутствии фосфорной кислоты.

Оригинальный метод синтеза этилового эфира декатетраен-2,4,6,8-аль-10-овой-1 кислоты (LXXXI,  $n=3$ ), основанный на реакции октатриен-2,4,6-диалля-1,8 (XLIII,  $n=3$ ) с эквимолярным количеством карбетоксиметилентрифенилфосфорана в бензольном растворе, которая проходит предпочтительно по одной из альдегидных групп, был предложен совсем недавно Ковалевым, Шамшуриным и Дормидонтовой<sup>72</sup>. Этот метод особенно перспективен для синтеза высших несимметрично замещенных полиенов, поскольку диальдегид (XLIII,  $n=3$ ) очень легко доступен, а эфир альдегидокислоты (XXXI,  $n=3$ ) гладко дает ацеталь.

Разработка общего пути синтезаmonoацеталей диальдегидов и эфиров альдегидокислот открыла широкие возможности и перспективы для синтеза других разнофункционально замещенных полиенов.

**Альдегидонитрилы и их ацетали.** Исходным веществом для синтеза ряда полиеновых альдегидонитрилов и их ацеталей послужил monoацеталь фумарового диальдегида, при реакции которого с диэтиловым эфиром цианметилфосфоновой кислоты был получен с выходом 70% (в случае применения цианметилентрифенилфосфорана выход значительно ниже) ацеталь 5-цианпентадиен-2,4-алля (LXXXII) в виде смеси

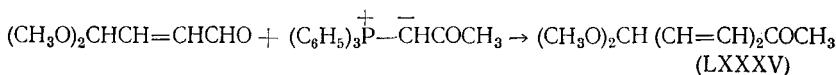
*цис-транс*-изомеров (в данном случае реакция Виттига не проходит стереоспецифично)<sup>25, 73</sup>. Наращивание **LXXXII** обычным путем винилэтиловым эфиром с последующим гидролизом эфироацетала (**LXXXIII**) с одновременным отщеплением метоксигруппы привело, однако, к полностью *транс*-1-циангентатриен-2,4,6-аль-7 (**LXXXIV; n=3**) в результате изомеризации в процессе наращивания и гидролиза. Следует отметить, что гидролиз смеси *цис-транс* **LXXXII** также дал полностью *транс*-продукт:



(**LXXXIV; n=4**) был получен реакцией октатриендиала (**XLIII; n=3**) с эквимолярным количеством цианметилентрифенилfosфорана<sup>72</sup>.

Таким образом, был разработан общий путь синтеза и сделаны доступными альдегидонитрилы и их ацетали.

*Альдегидокетоны и их ацетали*. Путь синтеза ацеталей альдегидокетонов намечен на примере реакции моноацетала фумарового диальдегида с ацетилметилентрифенилфосфораном, при этом с хорошим выходом был получен диметилацеталь гептадиен-2,4-он-6-аля (**LXXXV**)<sup>25</sup>:



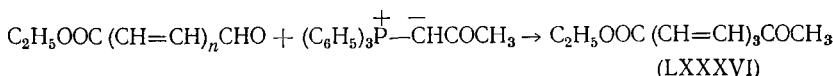
Для получения ундекатетраен-2,4,6,8-аль-11-она-2 была использована реакция эквимолярных количеств октатриендиала (**XLIII; n=3**) с ацетилметилентрифенилфосфораном<sup>72</sup>:



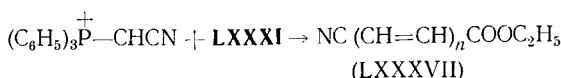
*Эфиры кетокислот*. Гидратация гептадиен-2,4-ин-6-овой кислоты нагреванием с разбавленной серной кислотой в присутствии сульфата ртути<sup>52</sup> приводит к гептадиен-2,4-он-6-овой кислоте:



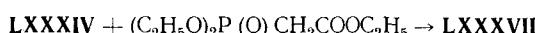
При доступности исходных соединений этот путь принципиально может быть использован для синтеза кетокислот. Однако при доступности альдегидоэфиров общее значение имеет путь синтеза эфиров полиеновых кетокислот реакцией между ацетилметилентрифенилфосфораном и альдегидоэфирями. Так, были получены этиловые эфиры кетокислот (**LXXXVI**)<sup>25, 72</sup>:



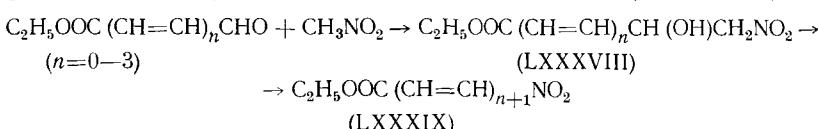
*Эфиры нитрилокислот*. Общий метод синтеза эфиров нитрилокислот (**LXXXVI**) основан на реакции цианметилентрифенилфосфорана или диэтилового эфира цианметилфосфоновой кислоты с эфирами альдегидокислот (**LXXXI**)<sup>25, 72, 73</sup>:



Кроме того, эфиры нитрилокислот могут быть получены с высокими выходами реакцией альдегидонитрилов (LXXXIV) с диэтиловым эфиром карбэтоксиметилfosфоновой кислоты (или соответствующим фосфоратом<sup>72, 73</sup>.

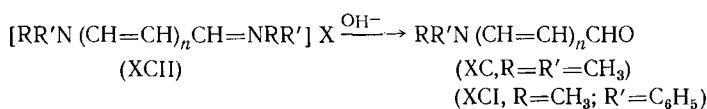


*Эфиры нитрокислот.* Общий метод синтеза таких эфиров<sup>74</sup> основан на конденсации эфиров альдегидокислот с нитрометаном с последующей дегидратацией образующихся оксинитро соединений (LXXXVIII):

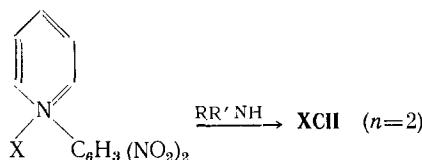


Для дегидратации оксинитросоединения (LXXXVIII,  $n=0-2$ ) превращают в галоидонитропроизводные, которые без выделения дегидрогалогенируют обработкой ацетатом натрия. Для синтеза эфилового эфира  $\omega$ -нитрононатетраен-2,4,6,8-овой кислоты (LXXXIX,  $n=3$ ) лучше применять прямую дегидратацию пропусканием через колонку с окисью алюминия. Выходы эфиров нитрокислот удовлетворительны. Таким путем удалось впервые приготовить ранее неизвестные эфиры нитрокислот (LXXXIX,  $n=1-3$ ) транс-ряда.

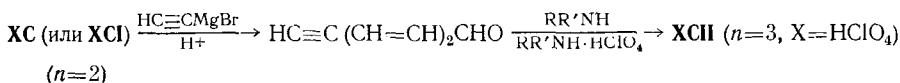
Аминоальдегиды. В литературе<sup>75</sup> описан общий путь синтеза  $\omega$ -диметиламинополиеналей (ХС) и  $\omega$ -N-метил-N-фенилполиеналей (ХСІ) с достаточно высокими выходами (50—70%) по схеме<sup>75—77</sup>:



Однако для синтеза **ХСII** не разработано общего пути. Так, **ХСII** ( $n=2$ ) удобнее всего получать действием вторичных аминов на спиртовой раствор 1-(2',4'-динитрофенил)-пиридинийгалогенида<sup>76, 77</sup> при 60—70°:

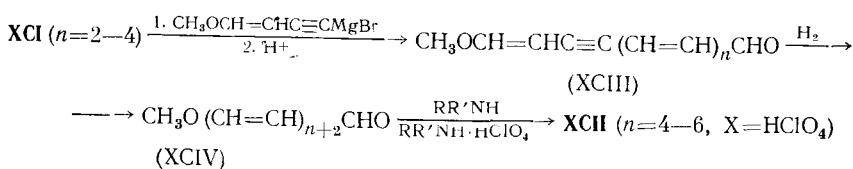


**XClI** ( $n=3$ ) можно получить по схеме<sup>75</sup>:



Для этого аминоальдегид ( $\text{XC}, n=2$ ) или ( $\text{XCI}, n=2$ ) вводят в реакцию с этинилмагнийбромидом, после чего гидролизуют серной кислотой. Полученный гептадиен-2,4-ин-6-аль обрабатывают смесью диметиламина и его перхлората или  $N$ -метиланилина и его перхлората и получают ( $\text{XCII}, \text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3, n=3$ ) (выход 38%) или ( $\text{XCIIf}, \text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5, n=3$ ) (выход 93%).

Наконец, для соединений ряда (ХСII,  $n=4-6$ , Х = HClO<sub>4</sub>) была разработана следующая схема синтеза<sup>75</sup>:



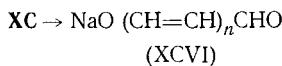
Аминоальдегиды (XCI,  $n=2-4$ ) конденсируют с 1-метоксибутен-2-ин-4-магнийбромидом, продукт гидролизуют раствором винной кислоты, и полученные ениновые метоксиальдегиды (XCIII) гидрируют в присутствии катализатора Линдлара. При обработке неустойчивых полиеноевых метоксиальдегидов (XCIV) вторичными аминами и их перхлоратами образуются искомые (XCII). Приведенная схема в настоящее время является единственной для синтеза этого типа соединений. Несмотря на удовлетворительные выходы на всех стадиях, эта схема неудобна вследствие своей многостадийности.

*Эфиры аминокислот.* Для их синтеза предложено<sup>73</sup> использовать реакцию Виттига между аминоальдегидами и диэтиловым эфиром карбетоксиметилфосфоновой кислоты. Например:

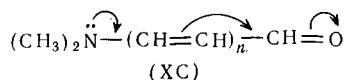


где ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ , выход 40%;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , выход 70%). Обращаются полностью *транс*-изомеры.

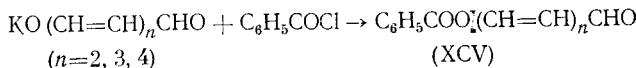
*Оксиальдегиды.* Оксиальдегиды полиенового ряда являются енольными формами диальдегидов типа глутаконового альдегида и известны в виде солей и бензоатов (XCV). Натриевые соли оксиальдегидов (XCVI,  $n=1-3$ ) образуются при нагревании диметиламинополиеналей (XC) с водно-метанольным раствором едкого натра<sup>75</sup>:



Соли (XCVI,  $n=1, 2$ ) образуются с выходом 90—95%, а соль (XCVI,  $n=3$ ) — с низким выходом. Диметиламинополиеналь (XC,  $n=4$ ) вовсе не гидролизуется в этих условиях. XC ( $n=3, 4$ ), правда, способны гидролизоваться при нагревании с раствором едкого кали в смеси воды с 1-метилпирролидоном, однако XC ( $n=5, 6$ ) уже не гидролизуются в этих условиях. Изменение реакционного поведения диметиламинополиеналей (XC) с увеличением числа двойных связей можно объяснить ослаблением электронного влияния (+M-эффекта) диметиламиногруппы на альдегидную группу с возрастанием длины цепи:

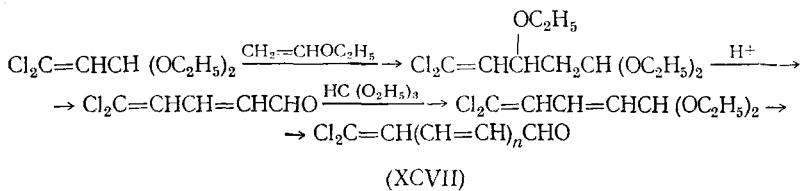


Бензоаты (XCV) образуются при действии бензоилхлорида на пиридиновый раствор калиевых солей оксиальдегидов<sup>75</sup>:



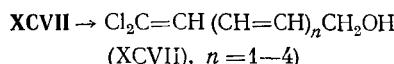
*$\omega, \omega$ -Дихлоральдегиды.* Описан ряд неразветвленных  $\omega, \omega$ -дихлорполиеналей (XCVII)<sup>78, 79</sup>. Для их синтеза легкодоступный  $\omega, \omega$ -дихлоракролеин превращают в ацеталь и далее вводят полученный ацеталь в реакцию с винилэтиловым эфиром, используя общую схему синтеза поли-

еналей:

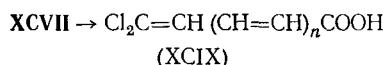


Реакцию наращивания проводят в присутствии хлористого цинка и эфирата трехфтористого бора, а гидролиз — нагреванием с 15%-ным раствором ацетата натрия в 85%-ной уксусной кислоте;  $\omega,\omega$ -дихлорполиены (XCVII,  $n=1-4$ ) получаются с выходом 70—90%.

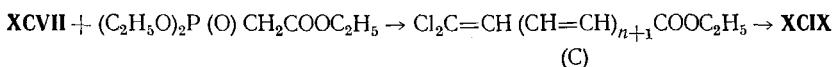
$\omega,\omega$ -Дихлорспирты. Ряд  $\omega,\omega$ -дихлорполиеновых спиртов (XCVIII) был приготовлен<sup>79</sup> восстановлением  $\omega,\omega$ -дихлорполиеналей (XCVII) алюмогидридом лития (выход 40—50%):



$\omega,\omega$ -Дихлоркислоты.  $\omega,\omega$ -Дихлорполиеновые кислоты (XCIIX) получены окислением  $\omega,\omega$ -дихлорполиеналей (XCVII) окисью серебра<sup>78</sup> с выходом 30—37%:



Кроме того, для синтеза этих же кислот предложена и другая схема<sup>73</sup>. По этой схеме  $\omega,\omega$ -дихлорполиены (XCVII) превращают в эфиры  $\omega,\omega$ -дихлорзамещенных кислот (С) реакцией с диэтиловым эфиром карбетоксиметилфосфоновой кислоты, а затем С подвергают щелочному гидролизу, который с высоким выходом приводит к  $\omega,\omega$ -дихлоркислотам (XCIIX), содержащим на одну двойную связь больше, чем исходные  $\omega,\omega$ -дихлорполиены (XCVII):



Из всего приведенного выше материала вполне очевидно, что в настоящее время стали совершенно доступными разнообразные полиены с различными заместителями на концах цепи.

#### IV. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЕНОВ

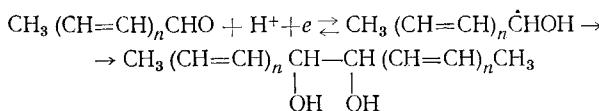
В этом разделе будут рассмотрены те свойства функционально замещенных полиенов, которые изучали с целью выяснения влияния на эти свойства длины полиеновой цепи или влияния на свойства функциональной группы заместителей, находящихся в  $\omega$ -положении. Следует отметить, что в литературе до сих пор еще сохраняется вполне определенное суждение об этом предмете, сложившееся в процессе сравнения реакционного поведения насыщенных соединений, с одной стороны, и моноолефинов и диенов, — с другой. Это суждение отталкивалось в первую очередь от хорошо известного и давно установленного факта аналогии поведения некоторых насыщенных и ненасыщенных соединений в реакциях, что выразилось в возникновении и утверждении в органической химии понятия винилологии — передачи взаимного влияния атомов по системе сопряженных двойных связей. Принцип винилологии оказался очень плодотворным и позволил объяснить многие факты. Однако в рамках синтетической химии границы приложения этого принципа в ряду али-

фатических сопряженных полиенов исследованы не были, и было априорно предположено, что принцип винилогии применим ко всем системам  $X(CH=CH)_n Y$ , независимо от длины цепи и строения концевых групп. Это предположение до сих пор фигурирует в монографиях и учебниках по теоретической органической химии.

Широкому распространению такой точки зрения способствовало как исследование свойств систем  $X(CH=CH)_n Y$ , где  $n=1,2$  или  $X$  и  $Y$  являются заряженными группировками (как в цианиновых и полиметионовых красителях), так и результаты первых квантово-механических расчетов, которые показали, что при возрастании длины полиеновой цепи будто бы происходит выравнивание порядков, а следовательно, длин двойных и ординарных связей. Однако использование различных методов (молекулярные орбиты — линейные комбинации атомных орбит, метод валентных связей и метод свободного электрона) при проведении дальнейших квантово-механических расчетов однозначно показало, что в основном электронном состоянии полиены — системы с альтернирующей плотностью заряда, причем максимум плотности находится на двойные связи в классической формуле.

Рассмотрим далее результаты работ по выяснению передачи взаимного влияния атомов по цепи.

**Полярографическое восстановление полиенов.** Изучено полярографическое восстановление полиеналей  $CH_3(CH=CH)_n CHO$  ( $n=1-5$ )<sup>80-82</sup> в буферных водно-диоксановых растворах в пределах pH 1—11. Изучалась зависимость потенциала полуволны и отношения  $i_d/Cm^{2/3}t^{1/6}$  от pH среды и числа двойных связей. Для процесса восстановления на капельном ртутном электроде авторы приняли схему:



В пределах pH 1—11 наблюдалась одна хорошо выраженная полярографическая волна и в более узких пределах pH вторая волна, равная по высоте первой и появляющаяся при все более низких значениях pH с возрастанием числа двойных связей. Отношение  $i_d/Cm^{2/3}t^{1/6}$  первой и второй волн примерно равны друг другу и не зависят от pH и числа двойных связей. Значения полуволнового потенциала для обеих волн сдвигаются к менее отрицательным потенциалам с увеличением числа двойных связей, причем с удлинением цепи инкремент на двойную связь уменьшается. Так, разница в полуволновых потенциалах первой волны между кротоновым и сорбиновым альдегидом составляет 0,23 V, а между декатетраен-2,2,4,6,8-алем и додекапентаен-2,4,6,8,10-алем — всего лишь 0,07 V. То же наблюдается и для полуволнового потенциала второй волны.

Таким образом, накопление двойных связей облегчает полярографическое восстановление полиеналей, причем введение каждой новой двойной связи вносит все меньший и меньший вклад в полярографическое поведение молекулы.

Коэффициент диффузии ( $D$ ) полиеналей, рассчитанный по уравнению Ильковича, также имеет тенденцию к уменьшению до определенного предела:

$n$	1	2	3	4	5
$D, см^2\text{сек}^{-1} \times 10^6$	6,1	5,3	5,1	4,3	4,2

**Дипольные моменты полиенов.** Были определены дипольные моменты диметиламинополиеналей  $(CH_3)_2N(CH=CH)_n CHO$  ( $n=0-4$ ) в бензоле:

при  $25^\circ$ <sup>83</sup> и найдены следующие значения дипольного момента ( $\mu$ ) в де-баях:

$n$	0	1	2	3	4
$\mu$	3,86	6,24	7,62	8,24	8,50

Как видно, дипольные моменты диметиламинополиеналей увеличиваются с удлинением цепи, однако разница в значениях  $\mu$  между соседними членами уменьшается, т. е. дипольный момент стремится к предельному значению.

На основании полученных данных и расчета переноса заряда от конца к концу по системе сопряженных двойных связей с использованием различных стереохимических моделей, авторы<sup>83</sup> пришли к заключению, что каждая концевая группа имеет ограниченную сферу действия, распространяющуюся примерно на три двойных связи.

*Инфракрасные спектры.* Инфракрасная спектроскопия широко используется для характеристики функционально замещенных полиенов (см., например<sup>56</sup>), однако опубликовано мало работ, посвященных изучению влияния числа двойных связей или взаимного расположения функциональных групп на ИК спектры полиенов.

ТАБЛИЦА 1

Частоты колебаний СО-связи в соединениях  
 $X(CH=CH)_nCOOC_2H_5$  ( $CCl_4$ ,  $v$  в  $cm^{-1}$ )

$n$	R				
	$CH_3$	$NO_2$	$CHO$	$COOC_2H_5$	$OC_2H_5$
1	1724	1735	1733	1704	1730
2	1718	1727	1725	1695	1721
3	1714	1721	1718	1688	1715
4	1715	1717	1716	1688	1714
5					1713
6					1713
7					1714

ния влияния накопления сопряженных двойных связей на поглощение в области двойных связей. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что полосы колебаний двойных связей сдвигаются в сторону низших частот при увеличении числа двойных связей, причем инкремент на двойную связь уменьшается с возрастанием числа двойных связей<sup>84</sup>.

Недавно<sup>85</sup> были изучены ИК спектры соединений типа  $X(CH=CH)_nCOOC_2H_5$  с транс-конфигурацией всех двойных связей, где  $X=CH_3$  ( $n=1-4$ ),  $COOC_2H_5$  ( $n=1-7$ ),  $CHO$  ( $n=1-4$ ),  $NO_2$  ( $n=1-4$ ) и  $OC_2H_5$  ( $n=1, 2$ ), причем основное внимание было уделено вопросу о взаимном влиянии концевых атомных групп через систему сопряженных двойных связей. Частоты валентных колебаний СО-группы в этих соединениях в зависимости от числа двойных связей приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, частоты валентных колебаний СО-группы в карбэтоксильной группе в спектрах исследованных соединений сближаются по мере роста полиеновой цепи: при  $n=1$  максимальная разница между частотами составляет  $24 cm^{-1}$ , при  $n=2$  —  $16 cm^{-1}$ , при  $n=3$  —  $7 cm^{-1}$ , при  $n=4$  всего  $3 cm^{-1}$ . Отсюда авторы заключили, что взаимное влияние атомных групп в основном электронном состоянии молекулы быстро затухает по мере удлинения промежуточной цепи сопряженных связей.

Было также установлено, что интенсивность ИК полос поглощения в области  $1600 cm^{-1}$  (колебания полиеновой цепи) определяется в основном увеличением числа двойных связей, участвующих в колебаниях, причем между абсолютной интегральной интенсивностью полос погло-

(см., например<sup>56</sup>), однако опубликовано мало работ, посвященных изучению влияния числа двойных связей или взаимного расположения функциональных групп на ИК спектры полиенов. В 1948 г. были сняты ИК спектры диметилполиенов  $CH_3(CH=CH)_nCH_3$  ( $n=2-6$ ), полиеналей  $R(CH=CH)_nCHO$  ( $R=CH_3$ ,  $\alpha$ -фурил,  $n=1-4$ ) и их азинов в области  $1440-1900 cm^{-1}$  с целью выяснения

щения в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  и числом двойных связей существует линейная зависимость. На основании опытных данных и сравнения опытных и рассчитанных значений относительных интенсивностей полос поглощения в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  было заключено<sup>85</sup>, что имеет место альтернирование зарядов на атомах углерода вдоль полиеновой цепи.

Вывод об ослаблении влияния заместителей на частоту и интегральную интенсивность нитрильной группы в соединениях типа *транс*- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$  с удлинением цепи сопряжения был сделан также Юхновским<sup>86</sup> на основании сравнения частот и интегральных интенсивностей нитрильной группы в  $\beta$ -фенилзамещенных *транс*- $\alpha$ -цианостильбенах и соответствующих бензонитрилах.

*Спектры комбинационного рассеяния.* Были проанализированы<sup>87</sup> спектры КР диэтиловых эфиров полиеновых  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOC}_2\text{H}_5$  ( $n=1-8$ ). Значения частот ( $\omega$ ) наиболее интенсивных линий в спектре КР ацетоновых растворов этих соединений приведены в табл. 2 (возбуждающий свет — синяя линия ртути

ТАБЛИЦА 2  
Основные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах КР  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOC}_2\text{H}_5$

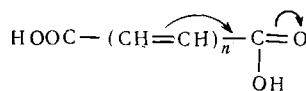
$n$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$n$	$\omega_1$	$\omega_2$
1	1210	1664	1733	5	—	1570
2	1135	1644	1726	6	1142	1562
3	1139	1621	1721	7	1140	1550
4	1139	1596	1717	8	1137	1540

Нгс, частота  $\nu 22,938 \text{ см}^{-1}$ ). Линии с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  характеризуют колебания полиеновой цепи, линия с частотой  $\omega_3$  характеризует карбонильную группу. В спектрах диэфиров с  $n=6-8$  появляются обертоны, вследствие того, что полосы поглощения и возбуждающие линии попадают в область резонанса.

На основании анализа частот колебаний полиеновых диэфиров авторы<sup>87</sup> заключили, во-первых, что сравнительно малое изменение частот колебаний полиеновой цепи по мере ее удлинения и перехода от  $n=3$  к  $n=8$  свидетельствуют о том, что в длинных цепях сопряженных двойных связей не происходит сколько-нибудь заметного «выравнивания» кратных связей. Во-вторых, поскольку по мере удлинения цепи добавление каждого нового звена все меньше оказывается на частотах, то взаимное влияние атомных групп ослабляется по мере удлинения промежуточной цепи сопряженных связей.

$pK_a$  полиеновых кислот. Для выяснения влияния электроакцепторных заместителей на  $pK_a$  полиеновых кислот были определены и сравнены значения  $pK_a$  для  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$  и  $\text{HOOC}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$  ( $n=1-4$ )<sup>88</sup>. Полученные данные приведены в табл. 3

Более низкие значения  $pK_a$  дикарбоновых кислот по сравнению с моно-карбоновыми в случае  $n=1, 2$  объясняются повышением кислотности дикарбоновых кислот за счет влияния —M-эффекта второй карбонильной группы:



Заметное увеличение  $pK_a$  при переходе от муконовой кислоты к окта-триен-2, 4, 6-диовой-1, 8 кислоте свидетельствует об ослаблении —M-эффект-

та, т. е. о быстром затухании влияния электроноакцепторной карбоксильной группы на  $pK_a$ .

*Ультрафиолетовые спектры.* Связь между длиной полиеновой цепи и положением и интенсивностью полос в электронных спектрах поглощения уже давно привлекала внимание исследователей.

Первые работы в этой области были выполнены в 1935 г. Хаусером и Куном<sup>89-92</sup>, которые изучили УФ спектры полиеналей  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$  ( $n = 1-3$ ), полиеновых монокарбоновых кислот  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$  ( $n = 1-4$ ),  $\alpha$ -фурилполиеналей и  $\alpha$ -фурилполиеновых кислот ( $n = 1-3$ ), а также дифенилполиенов  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_5$  ( $n = 1-7$ ). Было установлено:

- 1) введение каждой новой двойной связи вызывает сдвиг полосы к видимой части спектра;
- 2) величина сдвига уменьшается с возрастанием числа двойных связей.

ТАБЛИЦА 3

$pK_a$  некоторых полиеновых кислот  
(в 50%-ном водном спирте)

$n$	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$	$\text{HOOC}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOH}$
	$pK_a$	$pK_{a_1}$
1	4,66	2,98
2	4,62	2,70
3	5,37	5,01
4	5,42	5,11

лиены<sup>97</sup> и др. Все эти работы подтвердили основные выводы Хаусера и Куна. Кроме того, на основании сравнительного изучения спектров  $\omega$ -диметиламинополиеналей, натриевых солей  $\omega$ -оксиполиеналей и  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{HClO}_4$ <sup>75</sup> было заключено, что спектры линейных полиенов  $\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Y}$  принципиально отличаются от спектров полиеновых цианиновых красителей<sup>94-96</sup> и спектров полиеновых молекул с зарядами на конце цепи типа  $\bar{\text{O}}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ .

Имеется очень много данных по УФ спектрам функционально замещенных изопреноидов типа витамина А и каротиноидов, поскольку эти спектры широко используются для характеристики подобных соединений. Однако наличие боковых метильных групп и в ряде случаев сложность концевых группировок затрудняет интерпретацию оптических свойств, хотя и было предложено несколько эмпирических уровней, связывающих положение полосы поглощения со строением таких полиенов (см.<sup>98-100</sup>). В связи с этим мы рассмотрим работы, относящиеся к функционально замещенным неразветвленным полиенам. В табл. 4 приведены основные максимумы поглощения неразветвленных полиенов.

Анализ УФ спектров линейных полиенов привел к следующим заключениям<sup>101</sup>:

1. Замена метильной группы в диметилполиенах на электронодонорный или электроноакцепторный заместитель вызывает батохромный сдвиг, увеличивающийся в порядке расположения заместителей:



2. Замена метильной группы в ряду  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{R}$ , где  $\text{R}=\text{CHO}$  или  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , на электроноакцепторные группы, в которых один из атомов углерода связан кратной связью с другим элементом ( $\text{CHO}$ ,  $\text{OCC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CN}$ ), вызывает очень небольшие гипсохромные или батохромные сдвиги, не превышающие по абсолютным значениям 10  $m\mu$  (см. также<sup>111, 112</sup>).

3. Замена метильной группы в  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{COOC}_2\text{H}_5$  на нитрогруппу вызывает заметный батохромный сдвиг ( $30$ — $59$   $m\mu$ ).

4. Замена метильной группы в ряду  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{R}$ , где  $\text{R}=\text{CHO}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , на электронодонорную группу вызывает значительное батохромное смещение ( $29$ — $75$   $m\mu$ ).

ТАБЛИЦА 4

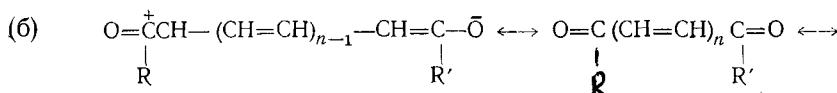
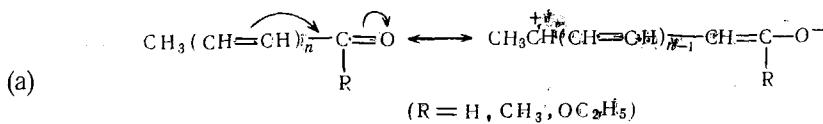
**Основные максимумы полиенов (растворитель — спирт, другие растворители указаны в скобках, ссылки на литературу даны в сносках)**

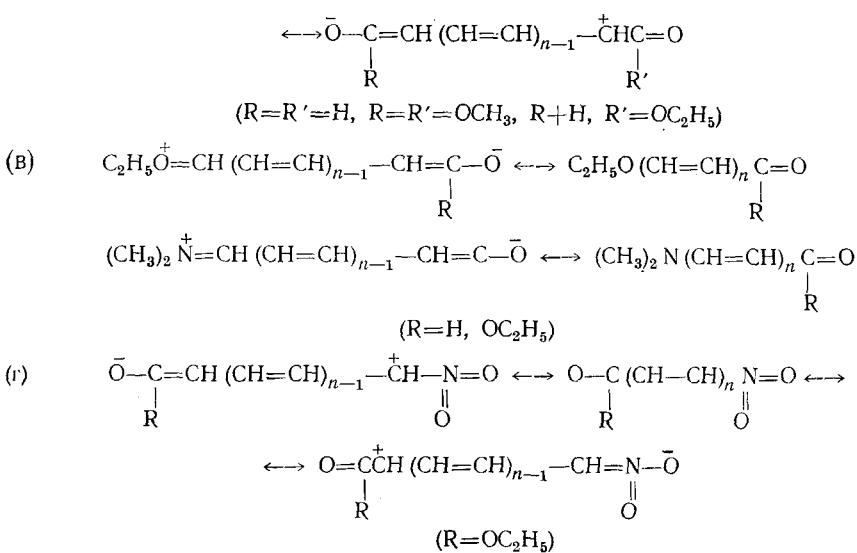
X	$n$					
	1	2	3	4	5	6
$\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{X}$						
$\text{CH}_3$	—	227 <sup>a</sup>	263 <sup>b</sup>	307 <sup>a</sup>	343 <sup>b</sup>	374 <sup>a</sup>
$\text{CN}^a$	—	259 <sup>c</sup>	297	330	379	—
$\text{COOC}_2\text{H}_5^a$	210	264	303	335	365	391
$\text{CHO}^a$	225 <sup>d</sup> (изооктан)	269 <sup>b</sup>	317	352	388	—
$\text{COOH}_3^a$	226 <sup>e</sup>	276 <sup>f</sup>	—	351	380,5	406
$\text{COC}_6\text{H}_5^a$	—	—	—	385	415	—
X	Y	$n$				
		1	2	3	4	5
$\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Y}$						
$\text{CH}_3$	$\text{CCOC}_2\text{H}_5^a$	206	258	301	334	365
$\text{CH}_3$	$\text{CHO}^a$	218	272	315	351	380
$\text{CH}_3$	$\text{COCH}_3$	220 <sup>g</sup>	273,5 <sup>a</sup>	316 <sup>h</sup>	351 <sup>h</sup>	—
$\text{CH}_3$	$\text{NO}_2^k$	229	309	—	—	—
$\text{CHO}$	$\text{COOC}_2\text{H}_5^a$	208	268	309	341	—
$\text{CHO}$	$\text{CN}^a$	—	263	305	—	—
$\text{CHO}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2^l$	287 <sup>a</sup>	361,5	421,5	462,5	491,5 (хлористый метилен)
$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CN}^a$	—	—	299	332	—
$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{COCH}_3^a$	—	—	310	—	—
$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{NO}_2^a$	222	281	327	363	—
$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{OC}_2\text{H}_5^a$	231	289	—	—	—
$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2^m$	—	—	394	—	—
$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}^m$	270	302	332	—	—

<sup>a</sup>101; <sup>b</sup>93; <sup>c</sup>102; <sup>d</sup>103; <sup>e</sup>104, 105; <sup>f</sup>106; <sup>g</sup>107; <sup>h</sup>108; <sup>i</sup>109; <sup>k</sup>110; <sup>l</sup>74; <sup>m</sup>73.

В двух последних случаях батохромный сдвиг по мере накопления двойных связей увеличивается.

Наблюдаемые особенности объяснены характером поляризации молекул в возбужденном состоянии <sup>101</sup>:





В случае (а) в возбужденном состоянии молекулы имеет место значительный сдвиг электронов в направлении, указанном стрелкой, и поэтому введение группы CO эквивалентно введению еще одной двойной связи. При введении второго хромофора типа CO в  $\omega$ -положение молекулы одновременная поляризация обеих CO-групп маловероятна, поэтому наблюдаемое смещение полосы подобно тому, которое наблюдается при введении одного заместителя [случай (б)]. В случае (в) свободная пара электронов азота или кислорода участвует в сопряжении, что вносит значительный вклад в возбужденное состояние молекулы, причем подвижность электронов ауксохромов и уменьшение энергии поляризации с возрастанием длины цепи увеличиваются. Наконец, в случае (г), вследствие значительной разницы в энергиях поляризации карбэтоксильной и нитрогруппы, поляризация будет проходить, видимо, преимущественно по той из групп, для которой энергия поляризации меньше, что может вызвать изменение основного максимума поглощения по сравнению с соответствующими монозамещенными полиенами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Усп. химии, **27**, 241 (1958).
2. Л. А. Яновская, Там же, **28**, 948 (1959).
3. O. Isler, P. Scünder, Synthetic Methods in the Carotenoid and Vitamin A Fields B; Advances in Organic Chemistry, Methods and Results, **4**, 115 (1963).
4. F. Bohmann, H. J. Mannhardt, Ber., **89**, 1307 (1956).
5. J. Deemer, L. Lutwak, F. M. Strong, J. Am. Chem. Soc., **70**, 154 (1948).
6. J. D. Surmatis, A. Ofner, J. Org. Chem., **26**, 1171 (1961).
7. H. H. Inhoffen, O. Isler, G. von der Bey, G. Raspe, P. Zeller, R. Ahrens, Ann., **580**, 7 (1953).
8. H. H. Inhoffen, G. Raspe, Ann., **592**, 214 (1955).
9. P. Zeller, O. Isler, H. H. Inhoffen, Швейц. пат., 317447; РЖХим., **1960**, 18917II.
10. F. Mildner, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1953**, 3294.
11. M. Montavon, H. Lindlar, R. Margaret, R. Ruegg, G. Saucy, P. Zeller, O. Isler, Helv. chim. acta, **40**, 1250 (1957).
12. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Ann., **603**, 129 (1957).
13. Англ. пат. 744887; C. H., **50**, 16862 (1956).
14. R. Ahmad, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1953**, 3286.
15. R. Ahmad, F. Sobdheimer, B. C. L. Weedon, R. J. Woods, Там же, **1952**, 4089.

16. K. Bowden, I. Heilbron, E. R. H. Jones, K. Sargent, Там же, **1947**, 1579.
17. H. H. Inhoffen, H. Pommer, R. Winkelmann, H. J. Aldag, Ber., **84**, 87 (1953).
18. H. H. Inhoffen, H. Pommer, Пат. ФРГ 835144; C. A., **37** 2791 (1953).
19. H. Pommer, Angew. Chem., **72**, 911 (1960).
20. H. H. Inhoffen, G. von der Bey, Ann., **583**, 100 (1953).
21. H. H. Inhoffen, H. J. Krause, S. Bork, Ann. **585**, 132 (1954).
22. R. Ahmad, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1953**, 2125.
23. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Швейц. пат. 338432, РЖХим. **1961**, 18Л50.
24. R. Ruegg, H. Lindlar, M. Montavon, G. Saucy, S. F. Schaer, U. Schwieger, O. Isler, Helv. chim. acta, **42**, 847 (1959).
25. Б. Г. Ковалев, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Г. А. Коган, Изв. АН СССР, сер. хим. **1963**, 145.
26. S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc., **1961**, 1266; Chem. a. Ind., **1960**, 202.
27. S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc., **1961**, 2130.
28. O. Isler, H. Gutmann, H. Lindlar, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser, P. Zeller, Helv. chim. acta, **29**, 463 (1956).
29. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Ам. пат. 2779792; C. A., **51**, 8781 (1957).
30. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Ам. пат. 2779793; C. A., **51**, 8781 (1957).
31. Англ. пат. 768172; C. A., **51**, 16520 (1957).
32. Англ. пат. 793236; C. A., **54**, 627 (1960).
33. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Швед. пат. 151211, 151219; РЖХим. **1959**, 76014П.
34. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Швейц. пат. 321106; C. A., **51**, 18001 (1957).
35. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, P. Zeller, Швейц. пат. 319225; РЖХим. **1958**, 83143П.
36. O. Isler, M. Montavon, R. Ruegg, Швейц. пат. 319576; РЖХим., **1960**, 27610П.
37. В. Ф. Кучеров, Б. Г. Ковалев, Г. А. Коган, Л. А. Яновская, ДАН, **138**, 1115, 1961.
38. С. М. Макин, И. И. Телегина, ЖОХ, **32**, 1104, 1962.
39. С. М. Макин, Г. А. Лапицкий, В. В. Стрельцов, ЖОХ, **34**, 65 1964.
40. P. Karrer, C. H. Eugster, Helv. chim. acta, **32**, 1013, 1949 (1949).
41. R. Ahmad, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1953**, 3299, 3815.
42. C. K. Warren, B. C. L. Weedon, Там же, **1958**, 3972, 3986.
43. M. Akhtur, B. C. L. Weedon, Там же, **1959**, 4050.
44. P. Karrer, Ch. Cochand, Helv. chim. acta, **28**, 1181 (1945).
45. P. Karrer, N. Neuss, Там же, **28**, 1185 (1945).
46. P. Karrer, Ch. Cochand, N. Neuss, Там же, **29**, 1836 (1946).
47. G. Pictet, P. Karrer, Там же, **37**, 1720 (1954).
48. Л. А. Яновская, Б. Г. Ковалев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 684.
49. R. Kuhn, Ch. Grundmann, Ber., **69**, 1757 (1936).
50. R. Kuhn, Ch. Grundmann, Ber., **69**, 1979 (1936).
51. R. Kuhn, Ch. Grundmann, Ber., **70**, 1318 (1937).
52. E. R. H. Jones, B. L. Scaw, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 3212.
53. B. L. Scaw, M. C. Whiting, Там же, **1954**, 3217.
54. B. C. L. Weedon, Там же, **1954**, 4168.
55. R. Kuhn, Ch. Grundmann, Ber., **65**, 1880 (1932).
56. Г. А. Лапицкий, С. М. Макин, Г. М. Дымшакова, ЖОХ, **34**, 2564 1964.
57. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser, P. Zeller, Helv. chim. acta, **40**, 1242 (1957).
58. Англ. пат. 831901; C. A., **55**, 7468 (1961).
59. E. Buchta, F. Andree, Naturwiss., **46**, 74 (1959).
60. E. Buchta, F. Andree, Там же, **46**, 75 (1959).
61. E. Buchta, F. Andree, Ber., **92**, 1111 (1959).
62. E. Buchta, F. Andree, Ber., **93**, 1349 (1960).
63. Англ. пат. 838926; C. A., **54**, 24408 (1960).
64. W. Stiltz, H. Pommer, Пат. ФРГ 109671; C. A., **56**, 5871 (1962).
65. Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, Г. А. Коган, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 857.
66. Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Там же, **1964**, 1341.
67. A. Funke, P. Karrer, Helv. chim. acta, **32**, 1016 (1949).
68. Англ. пат. 784628; C. A., **52**, 7346 (1958).

69. Швейц. пат. 338818, *Chimia*, **13**, 88 (1959).
70. Л. А. Яновская, Б. А. Руденко, В. Ф. Кучеров, Р. Н. Степанова, Г. А. Коган, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2189.
71. Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1410.
72. Б. Г. Ковалев, А. А. Шамшурин, Н. П. Дормидонова, ЖОРХ, **2**, 1584 (1966).
73. Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, № 6.
74. Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров, Там же, **1964**, 2093.
75. S. S. Malhotra, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1960**, 3812.
76. И. Л. Куняянц, Н. Кефели, ЖОХ, **15**, 628 (1945).
77. K. Hafner, Ann., **606**, 79 (1957).
78. M. Julia, J. Boullet, C. r., **249**, 129 (1959).
79. M. Julia, J. Bouchardon, C. r., **255**, 1111 (1961).
80. M. Fields, E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc., **70**, 930 (1948).
81. D. M. Coulson, W. R. Crowell, Там же, **74**, 1290, 1294 (1952).
82. S. Cabani, N. Cecchanti, P. Pagau, Gazz. chim. ital., **96**, 578 (1966).
83. M. Hely Hutchinson, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1958**, 4382.
84. E. R. Blout, M. Fields, R. Cargill, J. Am. Chem. Soc., **70**, 194 (1949).
85. Г. А. Коган, Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров, Экспер. и теорет. химия, **1965**, 411.
86. И. Юхновски, Известия на института по органична химия, **2**, 19 (1965).
87. Т. М. Иванова, Л. А. Яновская, П. П. Шорыгин, Оптика и спектроск., **18**, 206 (1965).
88. Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 352.
89. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, M. Hoffer, Ztschr. phys. Chem., **29B**, 371 (1935).
90. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, A. Deutsch, Там же, **29B**, 378 (1935).
91. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, Там же, **29B**, 384 (1935).
92. K. W. Hausser, R. Kuhn, C. Seitz, Там же, **29B**, 391 (1935).
93. E. R. Blout, M. Fields, J. Am. Chem. Soc., **70**, 189 (1948).
94. D. Marshall, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1957**, 537.
95. P. Nayler, M. C. Whiting, Там же, **1955**, 3037.
96. F. Bohmann, H. J. Mapnhardt, Ber., **89**, 1307 (1956).
97. K. Schlogel, H. Egger, Ann., **676**, 88 (1964).
98. K. Hirayama, J. Am. Chem. Soc., **77**, 373, 379, 383 (1955).
99. H. Kuhn, J. Chem. Phys., **17**, 1198 (1949).
100. H. Kuhn, Там же, **16**, 840 (1948).
101. Г. А. Коган, Л. А. Яновская, Р. Н. Степанова, В. Ф. Кучеров, Экспер. и теорет. химия, **1965**, 414.
102. F. Bohmann, Ber., **85**, 386 (1953).
103. P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkotter, Ann., **624**, 1 (1959).
104. G. D. Schenk, Ber., **77**, 741 (1944).
105. E. H. Braude, J. Chem. Soc., **1945**, 490.
106. M. Nakajima, I. Timida, A. Hashizuma, S. Takei, Ber., **89**, 2224 (1956).
107. J. Novak, F. Sorm, Chem. listy, **51**, 1693 (1957).
108. R. L. Erskine, E. S. Waight, J. Chem. Soc., **1960**, 3425.
109. И. Н. Назаров, И. И. Назарова, И. В. Тергов, ДАН, **122**, 82 (1959).
110. E. Braude, E. R. H. Jones, G. Rose, J. Chem. Soc., **1947**, 1104.
111. A. Smakula, Angew. chem., **47**, 658 (1934).
112. P. Kagger, Ch. Cochand, N. Neuss, Helv. chim. acta, **29**, 1896, (1946).

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