

УДК 547.361.3

**α , β -НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЭФИРЫ И ИХ АНАЛОГИ В РЕАКЦИЯХ
ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА**

Л. С. Поваров

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1533
2. Строение α , β -ненасыщенных эфиров и их аналогов	1535
3. Механизм диеновых конденсаций	1538
4. Реакции с углеводородными диенами	1543
5. Реакции с замещенными углеводородными диенами	1545
6. Реакции с гетеродиенами	1548
А. Реакции с кислородными гетеродиенами	1548
Б. Реакции с азотистыми гетеродиенами	1552

1. Введение

α , β -Ненасыщенные эфиры, такие как простые виниловые эфиры, циклические ненасыщенные эфиры типа дигидрофурана и дигидропирана, алкоксидиены, алкоксиацетилены, по совокупности химических свойств представляют собой особую группу ненасыщенных соединений. К ним близки по свойствам их сернистые аналоги — α , β -ненасыщенные сульфиды, а также кетены. Соединения этой группы отличает высокая реакционная способность в разнообразных превращениях, протекающих по ионному механизму, в основном с электрофильными реагентами. С точки зрения химического строения эти соединения отличаются наличием при двойной связи электронодонорного заместителя ($—OR$ или $—SR$), обусловливающего особый характер поляризации двойной связи.

Характернейшими представителями этой группы соединений являются простые виниловые эфиры, в свойствах которых наиболее четко и однозначно проявляются основные особенности химических свойств и строения, присущие ненасыщенным эфирам и их аналогам.

К числу реакций простых виниловых эфиров, протекающих по ионному механизму, относятся такие реакции, как гидролиз, присоединение спиртов и органических кислот, галоидоводородов и галоидов, полимеризация и сополимеризация. Большинство реакций виниловых эфиров катализируется минеральными кислотами и кислотами Льюиса, т. е. электрофильными реагентами. В то же время к действию нуклеофильных реагентов — щелочей, они проявляют полную устойчивость. Не реагируют виниловые эфиры и с щелочными металлами¹. Для винилалкиловых эфиров не характерны многие реакции, протекающие по радикальному механизму. В резком контрасте с той легкостью, с которой происходит ионная (катионная) полимеризация винилалкиловых эфиров, находится их пассивность в реакциях радикальной полимеризации²⁻⁵. Шилдкнехт и сотрудники⁴, проводившие сравнительное изучение полимеризации различных ненасыщенных соединений, по типу полимеризуемости разделили их на три группы (табл. 1); 1-я группа — соединения, полимеризующиеся по ионному механизму под действием катализаторов Фриделя — Крафтса при низких температурах, но не дающие обыч-

но высокомолекулярных полимеров при свободно-радикальной или термической полимеризации; 2-я группа — полимеризующиеся как по ионному, так и по радикальному механизму; 3-я группа — соединения, полимеризующиеся по радикальному механизму и дающие высокомолекулярные полимеры при перекисной или термической полимеризации.

ТАБЛИЦА 1
Разделение олефиновых мономеров по типу полимеризуемости

1-я группа	2-я группа	3-я группа
Изобутилен	Стирол	Этилен
Изоамилен	Бутадиен	Галоидвинилы $\text{CH}_2=\text{CHX}$
α -Метилстирол	Дивиниловый эфир	Винилиденгалоиды $\text{CH}_2=\text{CX}_2$
α -Изопропенилтолуол	Метилвинилкетон	Сложные виниловые эфиры
Винилалкиловые эфиры	N-Винилпирролидон	$\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ Акриловые эфиры
Метиловый эфир винилокси- уксусной кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	N-Винилкарбазол	Метакриловые эфиры

Уже по указанному признаку винилалкиловые эфиры резко отличаются от ненасыщенных соединений, содержащих при двойной связи такие электроноакцепторные заместители, как карбонил, карбоксил, ацилокси-группу, галоид и т. д., входящих в 3-ю группу. В одну группу с винилалкиловыми эфирами входят некоторые ненасыщенные соединения, содержащие электронодонорные заместители при двойной связи. Естественно наличие промежуточной группы ненасыщенных соединений. По типу полимеризуемости в промежуточную группу, наряду с дивиниловым эфиром, следует отнести винилариловые эфиры и алcoxидиены, способные как к ионной, так и к радикальной полимеризации^{6, 7}, которым, однако, присущи все ионные реакции винилалкиловых эфирами. Ацетиленовые эфиры, наряду с высокой реакционной способностью по отношению к различным электрофильным реагентам, в чем они проявляют полное сходство с винилалкиловыми эфирами, реагируют и с нуклеофильными реагентами, например, с аминами, образуя продукты присоединения по тройной связи^{8, 9}. Это можно объяснить, по-видимому, нарушением симметрии электронного облака атома углерода при образовании тройной связи и обнажением положительного ядра, что создает возможность для нуклеофильной атаки¹⁰.

В винилсульфидах, свойства которых во многом аналогичны свойствам простых виниловых эфиров, наличие атома серы обуславливает ряд особенностей, выражающихся, в частности, в двойственности их свойств, в более широком разнообразии химических превращений. Эти соединения по типу полимеризуемости, по-видимому, можно отнести ко 2-й группе, поскольку они легко полимеризуются как по ионному, так и по радикальному механизму¹¹. Кроме того, винилсульфиды вообще проявляют значительную активность в радикальных реакциях¹². Многочисленные ионные реакции кетена по своему характеру чрезвычайно близки к реакциям винилалкиловых эфиров¹³.

Особенно специфичной для α, β -ненасыщенных эфиров и сульфидов оказалась протекающая по ионному механизму реакция с ацеталиями, открытая Мюллером-Кунради и Пьеро¹⁴. В настоящее время эта реакция хорошо изучена^{15, 16}. Показано, что в реакцию с ацеталиями вступа-

ют самые разнообразные α,β-ненасыщенные эфиры и сульфиды, а также кетен¹³. В то же время ненасыщенные соединения с электроноакцепторными заместителями, например перечисленные в табл. 1 соединения 3-й группы, которые вообще отличаются высокой реакционной способностью, оказались совершенно не способными конденсироваться с ацеталиями.

Большая специфика имеется в поведении α,β-ненасыщенных эфиров в реакциях диенового синтеза. Наиболее резко это проявилось в диеновых конденсациях с шиффовыми основаниями^{17–19}. Эти реакции служат еще одним признаком для выделения α,β-ненасыщенных эфиров и сульфидов в особую группу соединений. Рассмотрение поведения α,β-ненасыщенных эфиров в диеновых конденсациях с различного типа диенофилами позволяет сделать некоторые выводы относительно механизма диенового синтеза вообще.

В основе специфики химических свойств α,β-ненасыщенных эфиров лежат особенности их строения, исследованию которых посвящен ряд специальных физико-химических и спектроскопических работ. Особенно интересные данные были получены в последнее время при изучении ИК и ЯМР спектров этих соединений.

2. Строение α, β-ненасыщенных эфиров и их аналогов

Особенностью строения α,β-ненасыщенных эфиров и их сернистых аналогов является наличие группы —OR или —SR при двойной связи. Согласно теории электронных смешений^{20, 21} группы —OR и —SR обладают отрицательным индукционным эффектом ($-I_S$), однако меньшим, чем, например, атомы галоидов. Это наглядно видно из табл. 2, в которой приведены данные²² по константам диссоциации замещенных уксусных кислот. В соответствии с меньшим значением электроотрицательности атома серы по сравнению с атомом кислорода, группа —SR имеет меньший индукционный эффект, чем группа —OR.

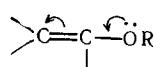
С другой стороны, группы —OR и —SR обладают положительным мезомерным эффектом ($+M$), большим, чем атомы галоидов. При этом группа —SR обладает мезомерным эффектом, меньшим, чем группа —OR, в соответствии с правилом^{20, 21}, согласно которому в пределах данной группы периодической системы Менделеева элементы с большим атомным номером проявляют меньшую способность к двоесвязности. Указанными двумя факторами должно, очевидно, определяться статическое состояние электронов двойной связи ненасыщенных эфиров и сульфидов. Существенное значение имеет выяснение соотношения этих двух эффектов.

Ориентация ионного присоединения различных реагентов к α,β-ненасыщенным эфирам приводит к выводу о наличии избыточного отрицательного заряда на β-атоме углерода. На основании этого можно было полагать, что отрицательный индукционный эффект группы —OR в этих соединениях перекрывается положительным мезомерным эффектом, и в целом указанная группа является электронодонорной.

ТАБЛИЦА 2

Константы диссоциации замещенных уксусных кислот

Кислота	K
CH ₃ COOH	$1,855 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ S—CH ₂ COOH	$1,92 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₅ O—CH ₂ COOH	$2,50 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ O—CH ₂ COOH	$2,94 \cdot 10^{-4}$
Cl—CH ₂ COOH	$1,55 \cdot 10^{-4}$

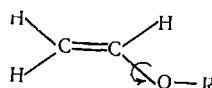


Проведенные в последние годы исследования спектров ЯМР ряда ненасыщенных эфиров позволили получить прямые доказательства наличия на β -углеродных атомах повышенной электронной плотности за счет мезомерного эффекта группы $-\text{OR}$, выражающемся в сопряжении неподеленной пары атома кислорода с π -электронами двойной связи. Аналогичные данные получены и для ненасыщенных сульфидов. К выводу о наличии $p\text{-}\pi$ -сопряжения приводят также исследования УФ и ИК спектров и теплот гидрирования.

В спектрах ЯМР винилалкиловых эфиров²³⁻²⁵ наблюдался чрезвычайно высокий химический сдвиг для β -протонов в сторону высокого поля (75—85 гц) по сравнению с этиленом²⁶. Показано²⁵, что этот эффект не может быть отнесен за счет анизотропии атома кислорода, а является следствием сопряжения неподеленной пары электронов атома кислорода с ненасыщенной системой. В метилвинилсульфиде сдвиг для β -протонов значительно меньше (14—28 гц). Если бы химический сдвиг протонов возникал как следствие индуктивного эффекта атомов кислорода и серы, то картина должна была бы быть обратной. Наблюданное различие в химическом сдвиге β -протонов объясняется различием в степени $p\text{-}\pi$ -сопряжения атомов кислорода и серы, которое более значительно для кислорода. Для α -протонов наблюдаемое различие химического сдвига соответствует порядку электроотрицательности атомов кислорода и серы. Химический сдвиг в винилметиловом и винилбутиловом эфирах почти одинаковый. Группа R не оказывает значительного влияния на β -сдвиг и, по-видимому, не изменяет степени $p\text{-}\pi$ -сопряжения кислорода. Атом кислорода действует как буфер между группой R и двойной связью. В изопропенилметиловом эфире метильная группа уменьшает общий сдвиг двух β -протонов на 16 гц , что значительно ниже эффекта метильной группы в пропилене, где происходит общий сдвиг β -протонов на 30 гц по сравнению с этиленом.

Интересные результаты²⁷ были получены при исследовании спектров ЯМР для серии замещенных этиленов $\text{CH}_2=\text{CHX}$, где X=H, CH_3 , Cl, OCH_3 , CN и C_6H_5 . Было показано наличие линейного соотношения между химическим сдвигом β -протонов и групповыми дипольными моментами заместителей X. При этом были получены параллельные кривые для цис- и транс- β -протонов. Данные для винилметилового эфира ($X=\text{OCH}_3$) укладываются в эту зависимость, если принять, что группа OCH_3 в целом положительна по отношению к этилену (дипольный момент +1,16 D). Это аналогично p -хлоранизолу, в котором групповые дипольные моменты атома хлора и группы OCH_3 складываются.

Исследование колебательных спектров (ИК и КРС) винилалкиловых эфиров показало, что они имеют ряд особенностей, связанных с непосредственной близостью эфирного кислорода к двойной связи²⁸⁻³¹. В области валентных колебаний C=C в спектрах винилалкиловых эфиров отмечено наличие трех полос поглощения, в то время как в спектрах алканов в этой области имеется лишь одна полоса 1642 см^{-1} . На основании рассмотрения литературных данных и дополнительных экспериментальных исследований показано^{28, 29}, что наличие этих полос связано с реализацией поворотных изомеров:



На основании спектров КРС была определена разность энергий поворотных изомеров для винилбутилового эфира. Подробно исследован

колебательный спектр винилметилового эфира²⁹. Результаты исследований приводят к выводу, что возникающие поворотные изомеры различаются степенью взаимодействия π-электронов двойной связи с неподеленной электронной парой атома кислорода. Наблюдаемый в УФ спектрах³² батохромный сдвиг полосы поглощения двойной связи винилалкиловых эфиров (полоса поглощения в области 1900—2000 Å) по сравнению с двойной связью алканов (полоса поглощения при 1800 Å) может быть объяснен конъюгацией. Данные по исследованию спектров винилсульфидов³³ также свидетельствуют о наличии взаимодействия атома серы с двойной связью.

ТАБЛИЦА 3

Теплоты гидрирования ненасыщенных соединений

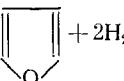
Соединение + xH ₂	Теплота гидрирования ΔH 355° K, ккал/моль
CH ₃ —C=CH ₂ +1H ₂ OC ₂ H ₅	-25,101 ± 100
CH ₃ —C=CH—CH ₃ +1H ₂ OCH ₃	-24,797 ± 200
C ₂ H ₅ O—CH=CH ₂ +1H ₂	-26,740 ± 60
CH ₂ =CH—O—CH=CH ₂ +2H ₂ 	-57,236 ± 100 -36,630 ± 120
CH ₂ =CH—CH ₂ OH+1H ₂	-31,45 ± 300

ТАБЛИЦА 4

Дипольные моменты (×10¹⁸) эфиров и их аналогов

Соединение	Пары, D	Раствор, D
CH ₃ —O—CH ₃	1,29	—
C ₂ H ₅ —O—C ₂ H ₅	1,16	1,22
C ₂ H ₅ —O—C ₄ H ₉	—	1,20
CH ₂ =CH—O—CH=CH ₂	—	1,06
CH ₂ =CH—O—C ₄ H ₉	—	1,25
CH ₂ =CH—O—C ₄ H ₉ -изо	—	1,20
CH ₂ =CH—O—C ₆ H ₅	—	1,10
HC≡C—O—C ₂ H ₅	—	1,98
HC≡C—O—C ₄ H ₉	—	2,03
CH ₂ =CH—S—CH=CH ₂	—	1,20
CH ₂ =C=O	—	1,45 (газ)
(CH ₃) ₂ C=C=O	1,85	—
(C ₆ H ₅) ₂ C=C=O	1,90	—

Кистяковский и сотрудники³⁴ определили значения теплот гидрирования некоторых ненасыщенных соединений, в том числе ряда виниловых эфиров (табл. 3). Полученные данные указывают на то, что имеется значительная конъюгация CH=C—O—C. Этот вывод следует из того, что теплоты гидрирования винилалкиловых эфиров имеют среднее значение между теплотами гидрирования несопряженных двойных связей, например в аллиловом спирте, и теплотами гидрирования двойной связи, имеющей ароматический характер, например в фуране.

Данные работы³⁴ в последнее время были подтверждены расчетом теплот гидрирования на основании определенных теплот сгорания³⁵. Теплоты сгорания винилэтилового и дивинилового эфиров в сравнении с теплотой сгорания диэтилового эфира имели следующие значения:

$$\Delta H_c^0 \text{ (диэтиловый эфир, } g) = -657,52 \pm 0,18 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H_c^0 \text{ (этиловиниловый эфир, } g) = -615,98 \pm 0,22 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta H_c^0 \text{ (дивиниловый эфир, } g) = -578,14 \pm 0,19 \text{ ккал/моль}$$

Авторы указывают, что конъюгация в винилэтиловом эфире слегка выше, чем в дивиниловом эфире.

Дипольные моменты виниловых эфиров³⁶ (табл. 4) мало отличаются от дипольных моментов соответствующих насыщенных эфиров. По-видимому, в данном случае они не могут дать представления о степени поляризации двойной связи.

Кетены являются аналогами виниловых эфиров в том смысле, что они также содержат атом кислорода при двойной связи и в них так же, как и в простых виниловых эфирах, возможно сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода с π -электронами двойной связи, на что впервые указал Ингольд³⁷. Определение дипольных моментов перехода в кетенах показало, что они значительно (на 30—40%) ниже, чем в соответствующих кетонах³⁸. Авторы объяснили это тем, что нормальный для кетонов эффект >C=O ослабляется (но не погашается)

конкурирующим мезомерным эффектом $\text{CH}_2=\text{C}=\ddot{\text{O}}$. Спектральные исследования кетена³⁹ указывают на наличие избыточного отрицательного заряда на β -углеродном атоме.

Наличием повышенной электронной плотности на β -углеродном атоме при двойной связи, т. е. наличием нуклеофильного центра, α , β -ненасыщенные эфиры и их аналоги отличаются от других типов ненасыщенных соединений, в которых заместители при двойной связи имеют электроноакцепторный характер. Если сравнивать α , β -ненасыщенные эфиры с галоидвинилами, в которых также возможно $p\text{-}\pi$ -сопряжение, то в последних оно, очевидно, не проявляется в такой степени и не преобладает над более значительным индукционным эффектом.

Нуклеофильность двойной связи α , β -ненасыщенных эфиров объясняет их высокую реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам и инертность к действию нуклеофильных реагентов.

3. Механизм диеновых конденсаций

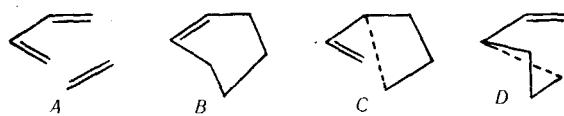
В настоящее время становится очевидным, что многочисленным реакциям диенового синтеза, которые объединяет общая схема присоединения диенофилла в положение 1,4 к диеновой системе, нельзя приписать какой-либо единый механизм как с точки зрения порядка соединения реагентов (одно- или двухстадийное), так и с точки зрения типа переноса электронов (гомолитического или гетеролитического)^{40, 41}. В пользу одностадийного механизма ряда диеновых конденсаций говорят низкие значения предэкспоненциальных множителей в уравнениях для констант скорости реакций, примерно в 10^5 — 10^6 раз меньшие, чем в случае обычных скоростей соударения при газовых реакциях. Иначе говоря, для реакций характерно высокое отрицательное значение энтропии активации, свидетельствующее о том, что для осуществления реакций необходима чрезвычайно специфическая ориентация реагирующих молекул, например соударение в двух точках.

В полном согласии с одностадийным механизмом находятся данные⁴², показывающие, что нециклические диены (бутадиен) способны участвовать в диеновой конденсации лишь после изомеризации в цис-идную конформацию. Соблюдение в диеновых конденсациях принципа *цис*-присоединения реагентов также более понятно при одностадийном превращении. Механизмы двухстадийного образования аддуктов должны предусматривать дополнительно факторы, исключающие возможность вращения в продукте первой стадии присоединения⁴³.

В то же время имеются отдельные случаи диеновых конденсаций, в отношении которых установлен двухстадийный механизм. Например, определение изменения объема при образовании переходного состояния

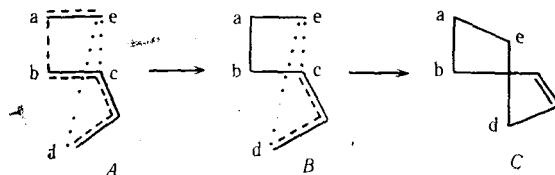
(Δv^*) реакции димеризации изопрена⁴⁴ и диеновой конденсации 2,3-диметилбутадиена с бутилакрилатом⁴⁵ привело к выводу, что эти реакции двухстадийны. Оказалось, что переходное состояние характеризуется значительно большим объемом, чем продукты реакции. Для димеризации цикlopентадиена этим же методом был подтвержден одностадийный механизм^{45, 46}.

По современным представлениям диеновые конденсации, протекающие стереоспецифично, осуществляются путем сближения молекул диена и диенофилла, находящихся в параллельных плоскостях. Образование новых связей начинается с перекрывания орбит π -электронов. Для одностадийного диенового синтеза переходное состояние по Вассерману⁴⁷ выражается набором резонансных структур. Например, структуры A, B, C, D представляют переходное состояние для реакции бутадиена с этиленом.



В случае более сложных молекул, содержащих полярные заместители, в переходное состояние входят и структуры, учитывающие взаимодействие указанных заместителей с ненасыщенными системами.

Для двухстадийного стероспецифического диенового синтеза переходное состояние по Вудворду и Кацу⁴³ изображается следующим образом:



Данная схема представляет двухступенчатый механизм, когда превращение $B \rightarrow C$ требует энергии активации. В этом случае связи ed и ec образуются вторичными силами — электростатическими, электродинамическими и частично обменными силами. В том случае, когда стадия превращения $B \rightarrow C$ не требует энергии активации связи, ed и ec являются парциальными и данный механизм становится фактически неразличимым с четырехцентровым.

Для нестереоспецифического диенового синтеза возможны переходные состояния типа биполярного иона или бирадикала:



В отношении типа электронного переноса в реакциях диенового синтеза также имеются противоречивые данные и мнения. Реакции классического диенового синтеза (с углеводородными диеновыми системами и диенофилами) по внешним признакам нельзя, по-видимому, отнести к гетеролитическим, так как было показано, что значения констант скоростей и параметров в уравнениях Аррениуса почти одинаковы как в газовой фазе, так и в неполярных растворителях^{40, 41}. Кроме того, представления о гетеролитических процессах не согласуются во многих случаях со структурной направленностью этих реакций⁴⁸. Однако их нельзя

отнести и к радикальным реакциям, поскольку было найдено, что они не катализируются перекисями^{40, 41}.

Вассерман⁴⁷ указывает, что, поскольку электроны неразличимы, нет смысла говорить о гетеролитическом или гомолитическом переносе электронов в случае четырехцентрового механизма.

В механизме Вудворда и Каца⁴³ предусматривается, что спины всех электронов, включенных в процесс, остаются все время спаренными. Возникновение триплетного состояния в условиях стереоспецифического диенового синтеза мало вероятно⁴⁹.

Однако следует отметить, что имеющиеся данные по механизму диенового синтеза относятся почти исключительно к углеводородным диенам и диенофилам. Для гетеродиенов и гетеродиенофилов не исключены и иные типы превращений, в частности через биполярные или бирадикальные переходные состояния. Так, японские исследователи⁵⁰ для реакции винилоктилового эфира с замещенными коричными альдегидами приводят переходное состояние в виде биполярного мезомерного иона. Хенека⁵¹ указывает, что образование аскаридола из α -терпинена и кислорода является радикальной реакцией. Некоторые авторы считают, что диеновые конденсации могут осуществляться путем переноса электронов в неплоском шестичленном комплексе, как гетеролитического^{52, 53}, так и гомолитического⁵¹. Отметим, что Ингольд⁴⁰ по поводу реакций диенового синтеза с углеводородными диенами и диенофилами пишет, что они протекают преимущественно гомолитически.

Несомненно, что для стереоспецифического диенового синтеза с участием α , β -ненасыщенных эфиров должна быть более характерна тенденция к гетеролитическому переносу электронов, учитывая однозначную структурную направленность этих реакций и общую нехарактерность гомолитических превращений для этого рода диенофилов. Например, конденсации кислородсодержащих гетеродиенов, таких как α , β -ненасыщенные альдегиды, с простыми виниловыми эфирами всегда проходят структурно однозначно в соответствии с полярностью реагентов^{54, 55}. Эти реакции, кроме того, характеризуются большой легкостью протекания и очень высокими выходами аддуктов (до 85%). С диенами, склонными скорее реагировать по гомолитическому механизму (такими как циклопентадиен), винилалкиловые эфиры реагируют с большим трудом⁵⁶. В свою очередь указанные кислородные гетеродиены образуют с диенофилами, содержащими при двойной связи электроноакцепторные заместители и склонными к радикальным превращениям (такими как винилацетат, метилакрилат, металлиловый спирт и т. д.), аддукты с очень низкими выходами (3—9%)⁵⁷. Кроме того, эти конденсации структурно идут вопреки полярности реагентов. Так, конденсация акролеина с метилакрилатом приводит не к 3-карбометоксидигидропирану, как можно было бы ожидать, исходя из полярности реагентов, а к 2-карбометоксидигидропирану. Такой ход реакции объясняется принципом накопления атомов кислорода при образовании переходного состояния.

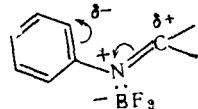
Как известно, в тех случаях, когда возможно образование пространственных изомеров, диеновые конденсации протекают стереоспецифично с преимущественным образованием эндо-аддуктов. Это было показано на примере конденсации циклопентадиена с малеиновым ангидридом^{58, 59}. Для объяснения преимущественного образования эндо-аддукта был выдвинут принцип накопления кратных связей при ориентации реагентов в переходном состоянии. Само существование этого принципа, которому в работах Муссерона с сотрудниками⁶⁰ было придано количественное выражение, наряду с принципом накопления атомов кислорода (или, в более общем виде, принципом накопления неподеленных

пар электронов), свидетельствует о том, что существуют иные факторы, чем полярность реагентов, способствующие образованию переходного состояния. Рассмотрение многочисленных данных по диеновым конденсациям приводит к выводу, что таким фактором может быть и общая заряженность диеновой системы и двойной связи диенофилла. Действие этого фактора способствует сближению реагентов, но не определяет структурной и пространственной ориентации компонентов.

Так, во многих реакциях классического диенового синтеза диен, не содержащий электроноакцепторных заместителей, является по отношению к диенофилу электронодонорным компонентом, в то время как диенофил служит акцептором электронов. В последнее время это подтверждается специальными исследованиями.

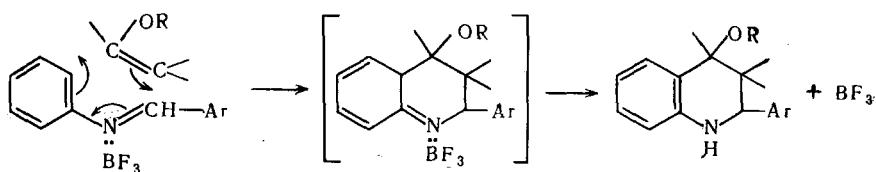
Например, в работе Коновалова⁶¹ была изучена реакционная способность ряда винильных и изопропенильных диенофилов, содержащих электроноакцепторные заместители, в реакциях диенового синтеза с 2,3-диметилбутадиеном и циклопентадиеном. При этом было установлено, что с уменьшением электронной плотности на двойной связи этих диенофилов, которая определялась как функция химического сдвига δ -протонов в ЯМР спектре, реакционная способность диенофилов возрастала.

Однако, как было недавно показано⁶², существуют диеновые конденсации с «обращением» электронных свойств компонентов, т. е. когда диен служит электроноакцепторным компонентом, а диенофил — электронодонорным. Именно с этой точки зрения интересно поведение винилалкиловых эфиров в диеновом синтезе. Поскольку двойная связь простых виниловых эфиров обладает ярко выраженной нуклеофильностью, что особенно четко проявляется в случае винилалкиловых эфиров, реакции их с диенами должны протекать тем легче, чем более электроноакцепторной является диеновая система, и, наоборот, будут затруднены в случае электронодонорных диеновых систем. Как будет видно из дальнейшего, это положение соблюдается для всех известных примеров диеновых конденсаций с участием винилалкиловых эфиров. Вместе с тем, такой подход дает возможность понять катализ кислотами Льюиса диеновых конденсаций ненасыщенных эфиров и их аналогов с шиффовыми основаниями^{17–19}. Как было показано, шиффовы основания в отсутствие катализатора не реагируют с ненасыщенными эфирами. И это понятно, поскольку квазидиеновая система, образуемая в данном случае двойной связью бензольного кольца и азометиновой группой, является, благодаря наличию атома азота, электронодонорной. В то же время имеются данные⁶³, что диеновые системы $C=C-N=C$ в оксазолах способны реагировать с такими электроноакцепторными диенофилами, как малеиновый ангидрид. В присутствии кислот Льюиса происходит образование иминиевых солей, что было показано¹⁸ на примере комплекса бензилиденанилина с BF_3 . Можно полагать, что при этом происходит сильная поляризация двойных связей.



Однако, кроме указанной поляризации связей, определяющей структурную ориентацию компонентов, важным фактором является то, что указанная диеновая система приобретает в высокой степени электрофильные свойства. Благодаря этому нуклеофильные ненасыщенные эфиры и их аналоги с большой легкостью реагируют с такими системами.

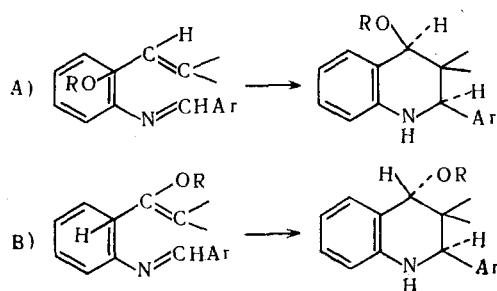
Реакции начинаются при комнатной температуре и протекают со значительным выделением тепла, давая высокие выходы аддуктов:



Кроме придания диеновой системе электроноакцепторных свойств, катализатор играет еще одну важную роль. Известно, что для осуществления диеновой конденсации диеновая система должна иметь планарную конфигурацию³⁶. Между тем установлено^{64, 65}, что в шиффовых основаниях аминное кольцо повернуто по отношению к плоскости остальной части молекулы на угол $\sim 60^\circ$. Это объясняется конкурирующим взаимодействием π -электронов азометиновой группы (π - π -сопряжение) и неподеленной пары электронов атома азота (p - π -сопряжение) с π -электронами ароматического аминного кольца. При кватернизации шиффового основания неподеленная электронная пара блокируется, в результате чего возникает возможность реализации плоской конфигурации молекулы, необходимой для протекания реакции.

В результате конденсации образуется, как правило, лишь один аддукт, либо преимущественно один. Из этого можно сделать вывод о стереоспецифичности данной реакции.

Структурная направленность реакции во всех случаях однозначно определяется полярностью реагентов. Возможность пространственной изомерии в условиях одностадийного диенового синтеза связана с различного типа ориентацией реагентов в переходном состоянии (*A* или *B*).



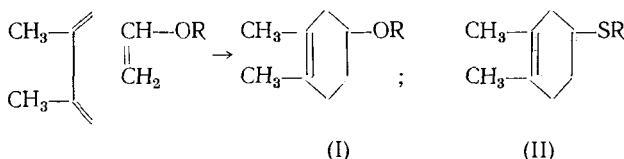
Если принять, что преимущественной является ориентация *A*, соответствующая принципу накопления ненасыщенности и неподеленных пар электронов, то преимущественно образующиеся аддукты следует считать *цис*-изомерами. Это согласуется и с наблюдавшейся зависимостью соотношения изомеров от температуры реакции¹⁹.

Таким образом, реакция ненасыщенных эфиров с шиффовыми основаниями, являющаяся новым типом диеновых конденсаций, представляет собой один из крайних случаев сочетания электронных свойств диенофил и диена, а именно случай, когда диенофил обладает ярко выраженным нуклеофильными свойствами, а диеновая система является в высокой степени электроноакцепторной.

4. Реакции с углеводородными диенами

Диеновые системы, не содержащие электроноакцепторных заместителей, обладают повышенными электронодонорными свойствами, о чем свидетельствуют многочисленные примеры реакций диенового синтеза, где они выступают как электронодонорные компоненты. Реакции с подобными диенами имеют, по-видимому, преимущественно гомолитический характер, что в первую очередь относится к диенам, не содержащим сильно поляризующих двойные связи заместителей электронодонорного характера. Такие диены, как бутадиен, изопрен, 2,3-диметилбутадиен и др. легко образуют аддукты с диенофилами, содержащими электроноакцепторные заместители, двойная связь в которых имеет пониженную электронную плотность. Так, бутадиен и 2,3-диметилбутадиен с малеиновым ангидридом уже при комнатной температуре образуют аддукты с количественными выходами⁶⁶.

Примеры реакций простых виниловых эфиров с указанными углеводородными диенами очень немногочисленны. По-видимому, со многими из них винилалкиловые эфиры вообще не способны давать аддуктов. Об этом можно судить уже по тому, что в тех случаях, когда аддукты были получены, применялись очень жесткие условия, а выходы аддуктов были низкие. Так, Шостаковским с сотрудниками⁶⁷ был осуществлен диеновый синтез винил-*n*-гексилового, винилциклогексилового и винилфенилового эфиров с 2,3-диметилбутадиеном-1,3. Нагреванием реагентов при 220—235° в течение 10—12 час. получены аддукты — производные 3,4-диметилциклогексена-1 (I):



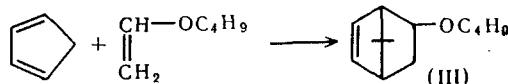
где (I) $R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; C_6H_{11} ; C_6H_5 ; (II); $R = \text{C}_2\text{H}_5$; C_6H_5 .

В случае винил-*n*-гексилового эфира выход аддукта составил 33,3%. Несколько более активными оказались винилциклогексиловый эфир (выход аддукта 43,3%) и винилфениловый эфир (выход аддукта 47%). *n*-Децилвиниловый эфир аддукта не дал. С винилэтилсульфидом и винилфенилсульфидом были получены аналогичные аддукты (II) в более мягких условиях (175°, 12 час. и 180—185°, 15 час.) с выходами 38,2 и 27,4% соответственно.

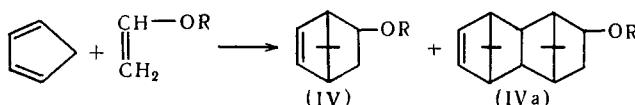
Одним из наиболее активных диенов в реакциях классического диенового синтеза является цикlopентадиен, строение молекулы которого благоприятствует образованию переходного состояния. В реакциях диенового синтеза цикlopентадиен выступает как донор электронов. Этим можно объяснить чрезвычайную легкость протекания реакции с диенофилами, обладающими электроноакцепторнойвойной связью. Например, метилвинилкетон конденсируется с цикlopентадиеном с выделением тепла, образуя аддукт с количественным выходом⁶⁸. Винилалкиловые эфиры как нуклеофильные диенофилы, наоборот, проявляют по отношению к цикlopентадиену очень слабую активность. Реакции протекают в жестких условиях и дают незначительные выходы аддуктов; в ряде случаев аддукты вообще не образуются.

Платэ и Меерович⁶⁸ впервые осуществили конденсацию винилбутилового эфира с цикlopентадиеном путем нагревания смеси реагентов при 200° в течение 15 час. При этом был получен 5-бутокси- Δ^2 -бицикло-

[1, 2, 2] гептен (III) с выходом лишь 10%:

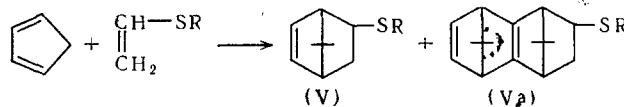


В дальнейшем Шостаковский с сотрудниками^{53, 69-71} изучили конденсацию ряда простых виниловых эфиров с циклопентадиеном. Как было показано, с винилалкиловыми эфирами реакция протекает с большим трудом, требует нагревания при 180—195° в течение 15 час. В этих условиях винилэтиловый эфир совсем не дал аддукта, а с винилбутиловым и винилциклогексиловым эфирами были получены аддукты с небольшими выходами. Винилариловые эфиры образуют в несколько более мягких условиях (нагревание при 160—170° в течение 13 час.) аддукты с высокими выходами. Как было установлено, при реакции, наряду с моноаддуктами — простыми эфирами 5-окси- Δ^2 -бицикло [1, 2, 2]-гептена (IV), происходит образование в незначительном количестве бис-аддуктов (IVa):



где R = C₄H₉; C₆H₁₁; C₁₀H₁₇ (β); C₆H₅; C₆H₄C₄H₉-трет.; C₁₀H₁₇ (β).

В случае винилариловых эфиров общий выход моно- и бис-аддуктов достигал 95%. Также легче, чем винилалкиловые эфиры, дают аддукты винилсульфиды^{53, 72}, при этом образуются производные 5-мерканто- Δ^2 -бицикло [1, 2, 2] гептена (V), наряду с бис-аддуктами (Va):



где R = C₂H₅; C₄H₉; C₆H₅.

Нагревание при 160—165° в течение 12 час. приводит к образованию смеси моно- и бис-аддуктов с общим выходом 72—80%.

Ранее Альдер⁷³ получил аддукт циклопентадиена с винил-*p*-толилсульфидом. В работе Прилежаевой, Цимбал и Шостаковского⁷⁴ указано, что винилэтилсульфид при 110° не давал аддукта с циклопентадиеном.

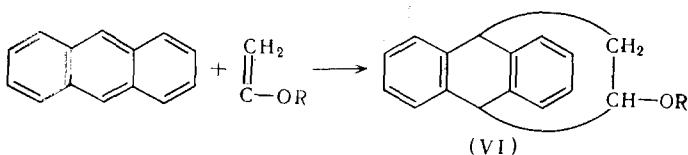
Имеется сообщение⁶², что циклический ненасыщенный эфир 2,3-дигидрофuran не образует аддуктов с циклопентадиеном и 9,10-диметилантраценом.

Шостаковский с сотрудниками⁷¹ показали, что реакции простых виниловых эфиров протекают стереоспецифично. В ряде случаев были выделены по два изомерных аддукта, отвечающие, по-видимому, эндо- и экзо-ориентации реагирующих компонентов, и показано, что их соотношение меняется в зависимости от температуры.

Довольно легко реагирует с электроноакцепторными диенофилами антрацен, центральное кольцо которого содержит активную диеновую систему. Так, при кипячении антрацена с малеиновым ангидридом в бензole в течение 3 час. был получен аддукт с выходом 96%⁶⁶.

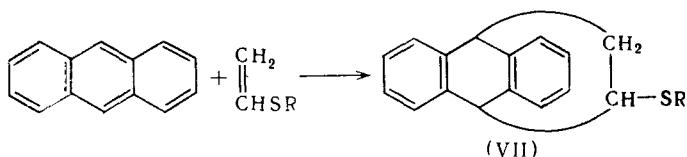
Шостаковский, Богданова и Волков⁷⁵ изучили реакцию ряда простых виниловых эфиров и сульфидов с антраценом. Реакции с виниловым

эфиром проводили при 220—240° в течение 13—15 час. Наиболее активным оказался винилфениловый эфир. При более высоких температурах наблюдалось осмоловение продуктов реакции, при более низких температурах — реакция замедлялась. В этих условиях были получены аддукты (VI) с выходами от 66 до 90% на вошедший в реакцию антрацен:



где R = C₄H₉; C₆H₁₃; C₆H₁₁; C₆H₅; C₆H₄CH₃-m; C₁₀H₂₁; C₁₀H₁₇ (β); C₁₀H₇ (β).

Конденсацию антрацена с винилсульфидами проводили в аналогичных условиях при 180°, причем были получены аддукты (VII) с выходами ~65% на вошедший в реакцию антрацен:

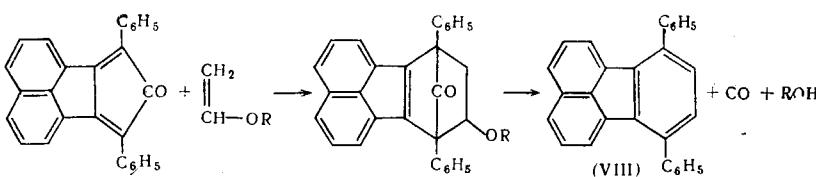


где R = C₂H₅; C₆H₅.

Таким образом, и в данном случае электронодонорные свойства простых виниловых эфиров и сульфидов затрудняют реакцию диенового синтеза. Следует отметить, что авторы приводят выходы аддуктов (VI) и (VII) на вступивший в реакцию антрацен. По-видимому, выходы от теоретического значительно ниже. Например, для винил-*n*-гексилового эфира выход аддукта от теоретического составляет, по данным эксперимента, 46%, в то время как выход на вступивший в реакцию антрацен был 77,6%.

5. Реакции с замещенными углеводородными диенами

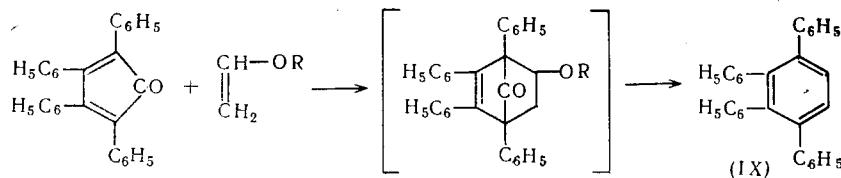
Абрамов с сотрудниками^{76—78} изучили реакции ряда простых виниловых эфиров с разнообразными циклонами. Циклоны представляют собой диены, содержащие электроноакцепторный заместитель (группу C=O). Наличие этой группы должно уменьшать нуклеофильность диеновой системы, возможно, придавать ей в какой-то мере электрофильный характер. Действительно, с электрофильными диенофилами, такими как малеиновый ангидрид, циклоны реагируют не так легко, как цикlopентадиен. Реакция цикlopентадиена с малеиновым ангидрилом начинается при комнатной температуре и протекает с выделением тепла^{79, 80}. С циклоном требуется довольно длительное нагревание смеси реагентов⁸¹. Наоборот, с простыми виниловыми эфирами реакция циклонов протекает легче, чем с цикlopентадиеном, давая в аналогичных условиях высокие выходы аддуктов. Так, в случае винилэтилового эфира, который с цикlopентадиеном не дал аддукта, с ацетиклоном⁷⁶ был получен аддукт (VIII) с выходом 77%. Аналогичные аддукты были получены с винилбутиловым и винилфениловым эфирами.



где R = C₂H₅; C₄H₉; C₆H₅.

Реакции протекают при нагревании реагентов в запаянных трубках при 180—200° в течение 10—15 час. и сопровождаются отщеплением эндо-карбонильного мостика и спирта. В работе⁷⁶ показано, что производные аллила и бромистый винил реагируют с ацециклоном с большим трудом.

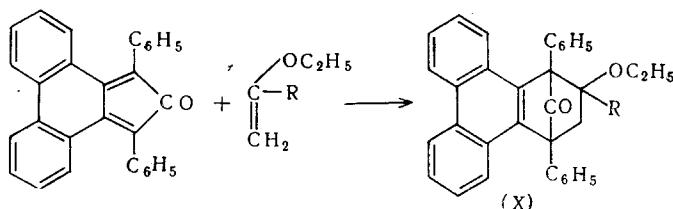
В реакцию с тетрациклоном, проводившуюся в аналогичных условиях⁷⁷, были взяты простые виниловые эфиры: винилбутиловый, винилизоамиловый, винилфениловый, тривинилглицинериновый. Эти реакции протекают по уравнению:



Во всех реакциях 1, 2, 3, 4-тетрафенилбензол (IX) был получен с хорошим выходом (74—86%).

Были получены аддукты тетрафенилциклона и ацециклона с α-метил- и α-фенилвинилэтиловым эфиром⁷⁸. Эти конденсации требовали более длительного нагревания (до 75 час.).

Фенилциклон легче других циклонов реагирует с α-замещенными простыми виниловыми эфирами⁷⁸, давая аддукты с эндо-карбонильным мостиком (X):

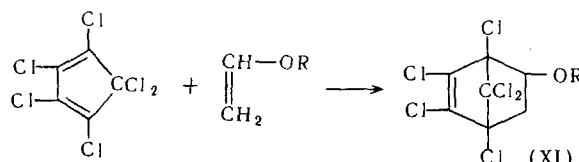


где R = CH₃; C₆H₅.

Из других диенов с электроноакцепторными заместителями в реакциях с простыми виниловыми эфирами и сульфидами исследованы лишь хлорзамещенные диены, главным образом гексахлорцикlopентадиен. Опубликовано лишь одно сообщение о конденсации хлоропрена с винилэтиловым эфиром⁸². Однако выделить аддукт из продуктов реакции в этом случае не удалось.

Гексахлорцикlopентадиен благодаря наличию электроотрицательных атомов хлора имеет диеновую систему, обедненную электронами, и поэтому способную проявлять электроноакцепторные свойства. Этим можно объяснить значительно большую легкость протекания диеновых конденсаций с нуклеофильными диенофилами⁶², в том числе и с простыми виниловыми эфирами. Например, с винилэтиловым эфиром⁸³ гексахлор-

цикlopентадиен дал аддукт — 2-этоксигексахлорбицикло [2, 2, 1] гептен-2 (XI) с 36%-ным выходом нагреванием в течение 6 час. при 80—90°. В аналогичных условиях получен аддукт и с винилизобутиловым эфиром.



Аналогичные аддукты были получены с циклогексенилэтиловым эфиром⁸⁴ нагреванием при 160° в течение 8 час. в запаянной трубке.

Нагреванием при 120—130° в течение 2 час. смеси винилфенилового эфира с гексахлорцикlopентадиеном с 72%-ным выходом был получен 2-феноксигексахлорбицикло [2, 2, 1] гептен-2⁶⁹.

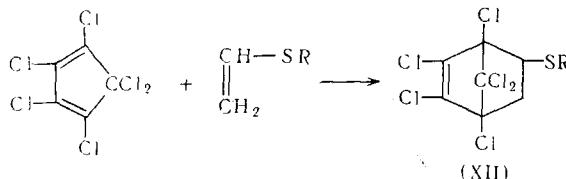
Были получены аддукты и с другими винилариловыми эфирами, в том числе с винил-β-нафтиловым, винил-*p*-трет.-бутилфениловым⁷⁰.

Калабина с сотрудниками⁸⁵ изучили реакцию виниловых эфиров *o*-, *m*- и *p*-нитрофенолов с гексахлорцикlopентадиеном. Эти конденсации идут в более жестких условиях по сравнению с винилфениловым эфиром (кипячение в ксиоле 6,5 час.) и дают меньшие выходы аддуктов (11—15%).

Конденсация дивинилового эфира с гексахлорцикlopентадиеном проходит⁸⁶ при 120° и приводит к гексахлорбицикло [2, 2, 1]-гептен-2-ил-5-виниловому эфиру.

С гексахлорцикlopентадиеном с заметной скоростью реагирует 2,3-дигидрофuran⁶², причем намного быстрее, чем малеиновый ангидрид.

Ряд аддуктов получен с винилсульфидами. Так, этилвенилсульфид⁷⁴, который с цикlopентадиеном не давал аддукта при 110°, с гексахлорцикlopентадиеном при комнатной температуре за 36 дней дал аддукт — 5-этилмеркаптогексахлорбицикло [2, 2, 1] гептен-2 с 71%-ным выходом. В другой работе⁷² эту реакцию проводили при 100—105° (3,5 часа), и при этом аддукт (XII) был получен с 83%-ным выходом:



где R=C₂H₅; C₆H₅.

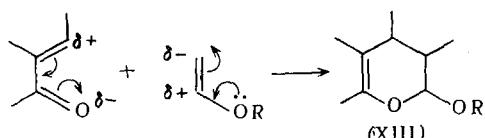
В этой же работе был получен аддукт гексахлорцикlopентадиена с винилфенилсульфидом (120°, 3 часа) с выходом 71,5%.

В противоположность электроноакцепторным заместителям, электронодонорные заместители диеновой системы затрудняют диеновый синтез с простыми виниловыми эфирами. Так, фуран и 2-метилфуран, которые с малеиновым ангидридом образуют аддукты при комнатной температуре с количественными выходами⁶⁶, с винилалкиловыми эфирами не дали аддуктов даже при многочасовом нагревании до 280°⁸⁷.

6. Реакции с гетеродиенами

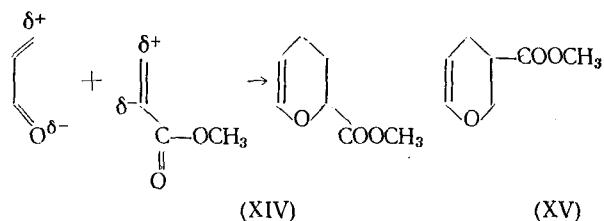
А. Реакции с кислородными гетеродиенами

В 1950 г. Лонглей и Эмерсон⁸⁸ нашли, что акролеин и другие α - β -ненасыщенные альдегиды и кетоны, реагируя как диены, легко присоединяют простые виниловые эфиры в положение 1,4, причем образуются аддукты (XIII), в соответствии с полярностью реагентов. Например, в случае акролеина были получены 2-алкоксипроизводные дигидропирана:



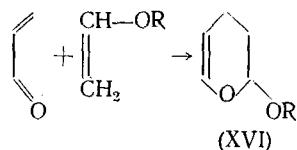
Реакции проводили путем нагревания смеси компонентов в бомбе в присутствии небольшого количества гидрохинона при 135—200° в течение 12—30 час. Выходы аддуктов составляли 50—85 %.

Диеновые системы этого типа содержат электроотрицательный атом кислорода, обуславливающий поляризацию двойных связей и придающий системе в целом электроноакцепторный характер. Этим можно объяснить ту относительную легкость, с которой осуществляются конденсации подобных диенов с простыми виниловыми эфирами. Эти диены реагируют и с электроноакцепторными диенофилами, например с метилакрилатом⁵⁴. Как уже сказано выше, в этом случае реакция протекает вопреки полярности реагентов и в качестве аддукта образуется 2-карбометоксидигидропиран (XIV), а не 3-карбометоксидигидропиран (XV):



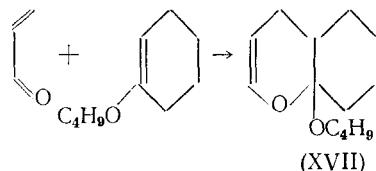
Таким образом, хотя наличие атома кислорода и придает диеновой системе электроноакцепторные свойства, эта система способна реагировать и как электронодонорная с диенами, обладающими сильными электроноакцепторными свойствами.

Диеновые конденсации между α , β -ненасыщенными альдегидами или кетонами и простыми виниловыми эфирами изучены на многих примерах⁸⁸⁻⁹¹. В упомянутой работе⁸⁸ было показано, что акролеин, реагируя с различными винилалкиловыми эфирами, образует с выходом до 84% 2-алкокс-3,4-дигидро-2Н-пираны (XVI):

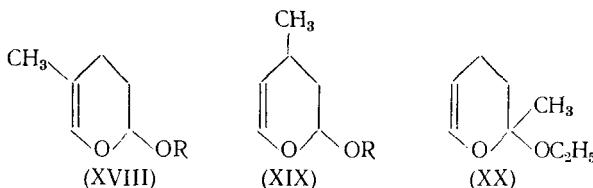


где $R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_4\text{H}_9$; изо- C_4H_9 .

При реакции с циклогексенилбутиловым эфиrom в качестве аддукта был получен 1-бутокси-2-оксабицикло [4, 4, 0] децен-3 (XVII):



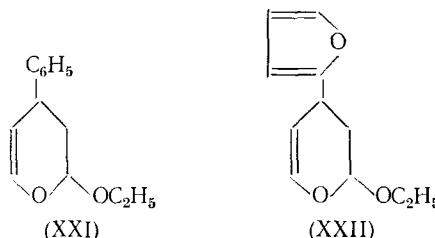
При конденсации метакрилового и кротонового альдегидов с виниловыми эфирами с выходом до 87 % образуются 2-алкокси-5-метил-(XVIII) и 2-алкокси-5-метил-3,4-дигидро-2 Н-пираны (XIX):



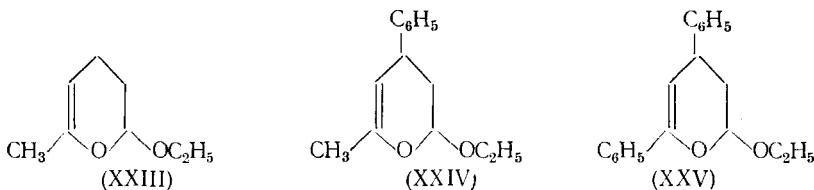
где $R = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; C_4H_9 изо- C_4H_9 .

Низкий выход (25%) был получен лишь при конденсации метакролеина с метилвиниловым эфиром. 2-Этокси-2-метил-3,4-дигидро-*H*-пиран (XX) был получен при конденсации акролеина с изопропенилэтиловым эфиrom⁸⁸.

Коричный альдегид и α -фурфурилакролеин при конденсации с этиловиниловым эфиrom с выходом 60—85% дают аддукты (XXI) и (XXII):

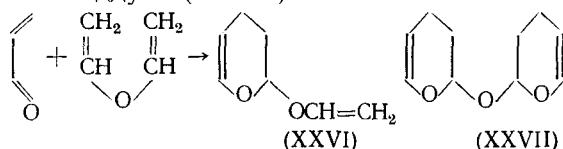


При нагревании метилвинилкетона, бензальцетона и бензальцетофенона с винилэтиловым эфиром при 140—200° в течение 13—16 час. получены производные дигидропирана (XXIII), (XXIV) и (XXV) с выходами до 75%:

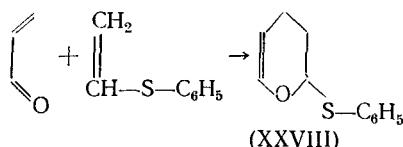


Независимо от Лонглея и Эмерсона ряд подобных конденсаций осуществили Смит, Нортон и Баллард⁸⁹, но в несколько отличных условиях — они проводили реакции при более высоких температурах и в более короткое время, в основном путем нагревания смеси компонентов без растворителя при 180° в течение 1 часа. Выходы аддуктов были столь же высокие. Авторы, кроме того, изучили реакцию акролеина с дивиниловым эфиром и показали, что при этом образуются два аддукта —

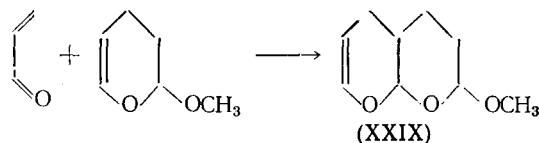
моно- (XXVI) и бис-аддукт (XXVII):



Кроме того, были получены аддукты акролеина с винилфениловым эфирем и винилфенилсульфидом. Последний дал аддукт (XXVIII) с выходом 77%:

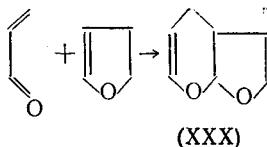


Было показано, что аддукт акролеина с метилвиниловым эфиром — 2-метокси-3,4-дигидро-2Н-пиран способен конденсироваться со второй молекулой акролеина, давая аддукт (XXIX):

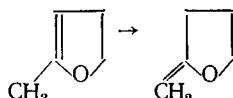


Структура аддуктов была доказана гидролизом до соответствующих глутаровых альдегидов, а также гидрированием с последующим гидролизом тетрагидропиранов до δ -оксивалерианового альдегида и его производных.

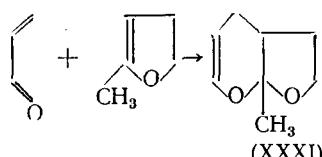
Циклические α,β -ненасыщенные эфиры типа 4,5-дигидрофурана и 5,6-дигидропирана⁹² в аналогичных условиях легко конденсируются с α, β -ненасыщенными карбонильными соединениями. Так, при нагревании в автоклаве (140°, 16 час.) смеси 4,5-дигидрофурана и акролеина образуется 1,7-диокса-4,7,8,9-тетрагидроиндан (XXX):

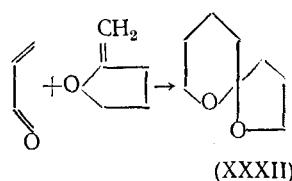


Конденсация 2-метил-4,5-дигидрофурана с акролеином в тех же условиях осложняется изомеризацией ненасыщенного эфира в 2-метилентетрагидрофуран:



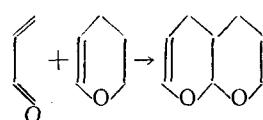
Это приводит к образованию двух аддуктов — (XXXI) и (XXXII) в отношении 7 : 3, с общим выходом 39%:





Аддукт (XXXII) образуется с выходом 60% при конденсации акролеина с чистым 2-метилентетрагидрофураном. Строение аддуктов доказывалось гидрированием и последующим гидролизом с выходом к описанным соединениям.

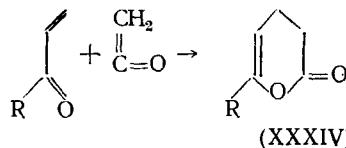
Менее активным был дигидропиран. При нагревании его с акролеином при 140° в течение 15 час. был получен 1,8-диокса- Δ^2 -октагидронаталин (XXXIII) с выходом лишь 15%:



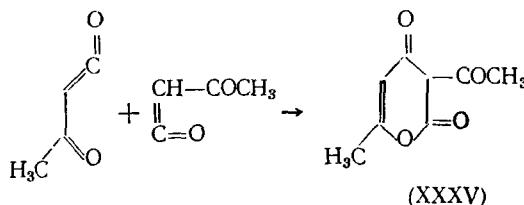
(XXXIII)

Гидролиз аддукта (XXXIII) привел к α -(γ -оксипропил)глутаровому альдегиду.

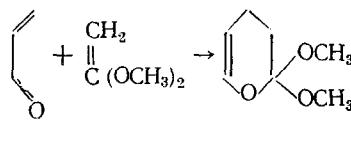
В работе⁹³ описаны конденсации ряда α , β -ненасыщенных карбонильных соединений с кетеном, которые протекают аналогично реакциям винилалкиловых эфиров, приводя к δ -лактонам (XXXIV):



По схеме диенового синтеза происходит димеризация дикетена⁹⁴ с образованием аддукта (XXXV):

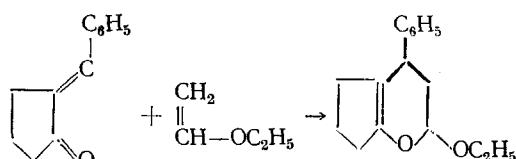


Описаны конденсации⁹⁵ ряда α , β -ненасыщенных альдегидов и кетонов с диметилкеталем кетена. С акролеином при 100° с выходом 70% был получен диметилкеталь 5,6-дигидропиранона-6 (XXXVI):

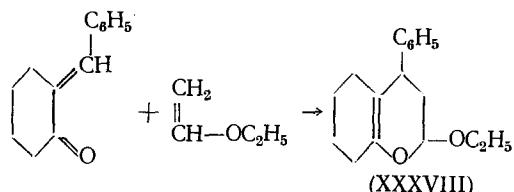


Конденсации коричного альдегида и бензальцетона с диметилкеталем кетена проходят при более высокой температуре ($150\text{--}200^\circ$), давая соответствующие аддукты с выходами 30—60%.

К реакциям диенового синтеза с винилэтиловым эфиром оказались способны и такие гетеродиены, как циклические *o*-метиленкетоны. Было показано⁹⁶, что 2-бензилиденциклопентанон и 2-бензилиденциклогексанон с винилэтиловым эфиром при $160\text{--}168^\circ$ с выходами 38—52% образуют соответствующие аддукты (XXXVII) и (XXXVIII):

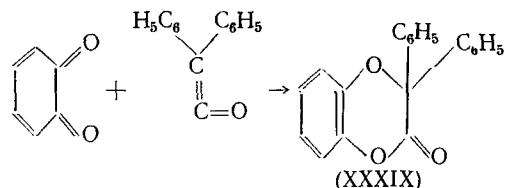


(XXXVII)



Строение указанных аддуктов доказано превращением XXXVIII в 4-фенилхинолин. Аналогично конденсируются с винилэтиловым эфиром 2-арилидениндандионы-1,3, образуя аддукты с выходами 43—49%.

Дифенилкетен оказался способным⁹⁷ конденсироваться с *o*-бензохиноном, диеновая система которого содержит 2 атома кислорода:

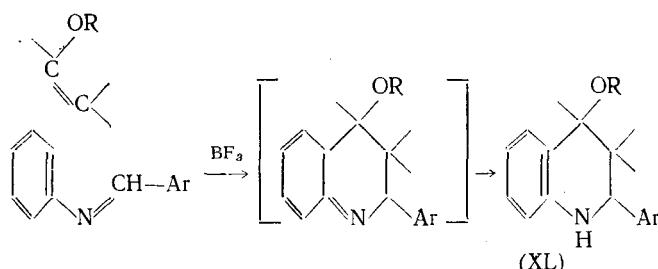


Б. Реакции с азотистыми гетеродиенами

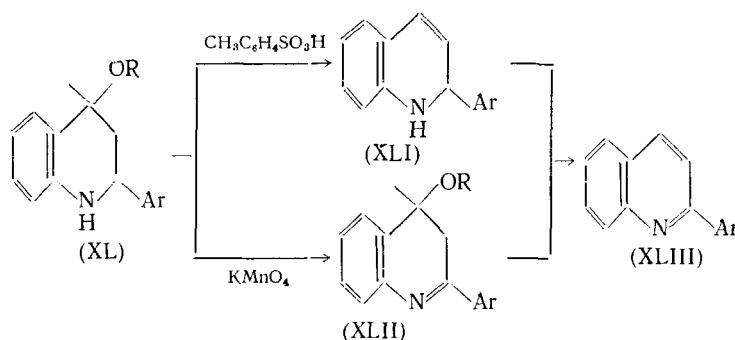
Диеновые конденсации α , β -ненасыщенных эфиров с азотистыми гетеродиенами почти полностью исчерпываются реакциями с шиффовыми основаниями. В 1962 г. Поваров и Михайлов^{17, 98} нашли, что шиффовы основания в присутствии фтористого бора легко реагируют с винилалкиловыми эфирами, образуя аддукты по схеме диенового синтеза. В дальнейшем было показано, что в качестве диенофилов в реакции с шиффовыми основаниями могут быть использованы этоксиацетилен и кетен¹⁸, винилсульфиды^{18, 99}, циклические эфиры — 2-метил-4,5-дигидрофуран и дигидропиран^{100, 101}, циклогексенилэтиловый эфир¹⁰². В качестве диенов были использованы самые разнообразные шиффовы основания, содержащие различные заместители^{101, 103, 104}. Было показано, что анилы неароматических альдегидов также способны участвовать

в реакции. Так, например, были получены аддукты с анилами коричного альдегида, цитраля и циклогексанона¹⁰¹. Анилы алифатических альдегидов, отличающиеся склонностью к полимеризации, также способны конденсироваться с винилалкиловыми эфирами в момент образования¹⁰⁵. В качестве катализаторов, кроме BF_3 , используют также AlCl_3 и AlBr_3 ^{19, 101}. Реакция диенового синтеза шиффовых оснований с винилалкиловыми эфирами протекает в среде уксусной кислоты, которая в данном случае служит катализатором¹⁰⁶. Реакции проводили в таких растворителях, как эфир, бензол, этилацетат.

При реакции шиффовых оснований с винилалкиловыми эфирами^{17, 107} образуются производные 4-алкокси-2-арил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (XL):

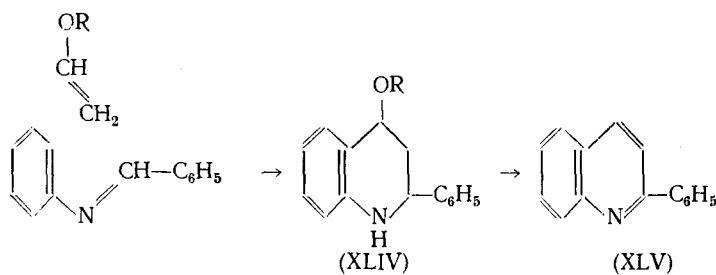


Эти соединения обладают весьма слабыми основными свойствами; они не дают пикратов и не растворяются в разбавленных минеральных кислотах. При нагревании с *p*-толуолсульфокислотой или при действии окислителей они превращаются в соответствующие производные хинолина (XLIII). В первом случае вначале отщепляется спирт с образованием 1,2-дигидрохинолинов (XL) и далее происходит дегидрирование. При этом акцептором водорода служит часть молекул 1,2-дигидрохинолина. Кроме того, в этом случае наблюдается образование полимера в результате полимеризации 1,2-дигидрохинолинов (XL). Выходы хинолинов при этом не превышают 50%. При действии окислителя (KMnO_4 в ацетоне) вначале окисляются атомы водорода в положениях 1 и 2 с образованием 4-алкокси-3,4-дигидрохинолинов (XLII), затем легко происходит отщепление спирта, и хинолины (XLIII) образуются с выходом до 90%:



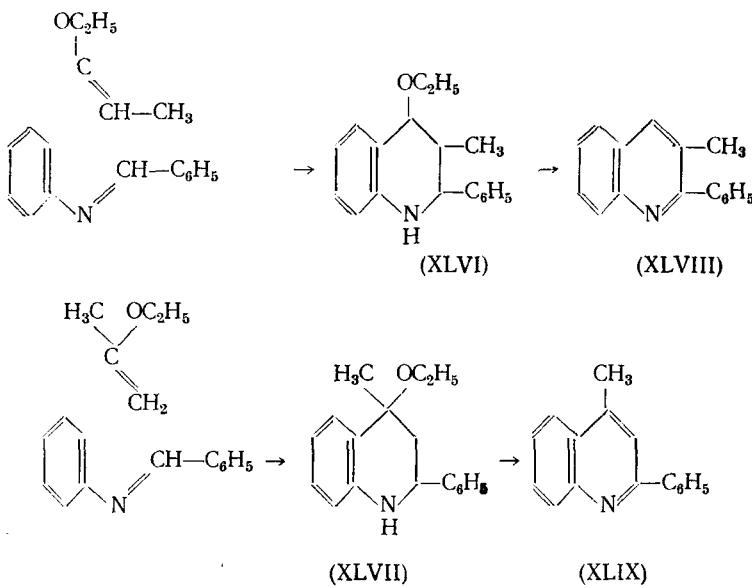
Частично отщепление спирта от аддуктов (XL) наблюдается в ходе реакции и при фракционировании, чем объясняется образование в ряде случаев значительного полимерного остатка и снижение выхода аддуктов.

При конденсации бензилиденанилина с винилэтиловым, винилизопропиловым и винилбутиловым эфирами были получены 4-алкокси-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолины (XLIV) с выходами до 60 %. Строение аддуктов было доказано превращением в 2-фенилхинолины (XLV):



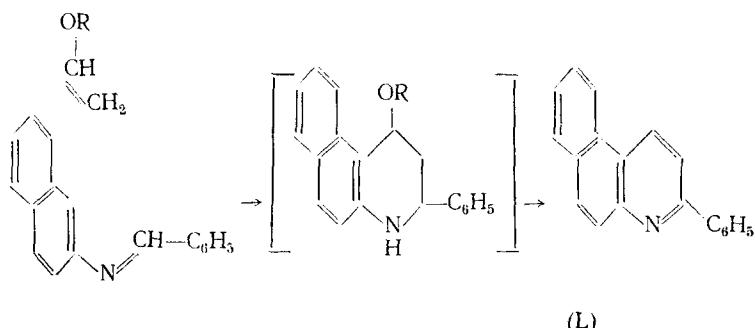
где R = C₂H₅, CH(CH₃)₂, C₄H₉.

С пропенилэтиловым и изопропенилэтиловым эфирами были получены, соответственно, 3-метил- (XLVI) и 4-метил-2-фенилтетрагидрохинолины (XLVII), превращенные далее в 3-метил- (XLVIII) и 4-метил-2-фенилхинолин (XLIX):

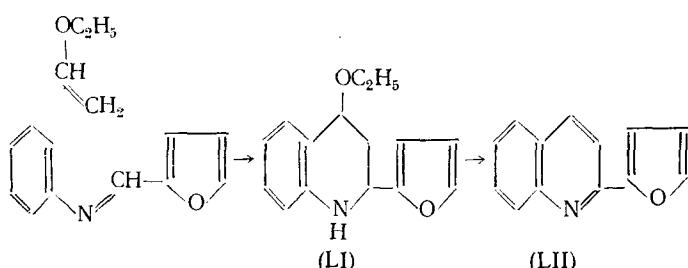


Выход аддукта (XLVII) был низким ввиду неустойчивости алкохильной группы у третичного углеродного атома. На примере этих конденсаций была доказана структурная направленность реакции. Были получены аддукты винилалкиловых эфиров с рядом замещенных бензилиденанилинов: салицилиденанилином, о-нитробензилиденанилином, бензилиден-p-броманилином и бензилиден-p-iodанилином, бензилиден-p-анизидином и бензилиден-p-фенетидином, N-бензилиденантралиловой кислотой и т. д. В ряде случаев промежуточные тетрагидрохинолины (XL) не были выделены, а сразу получались соответствующие хинолины (XLIII). Например, в случае бензилиден-β-нафтиламина из

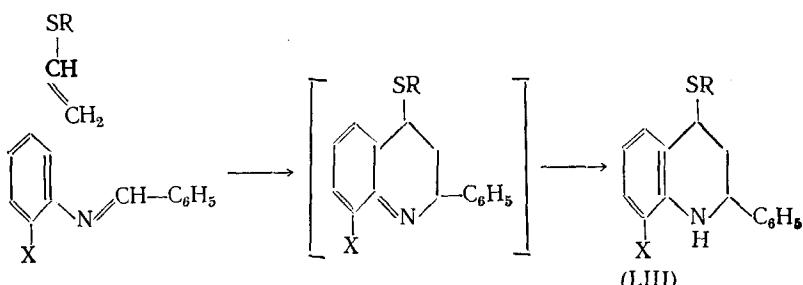
реакционной смеси сразу кристаллизуется 2-фенил-5,6-бензхинолин (L):



Конденсация фурфурилиденанилина с винилэтиловым эфиром привела к 4-этокси-2-фурил-1,2,3,4-тетрагидрохинолину (LI), из которого был получен с выходом 36% 2-фурилхинолин (LII):



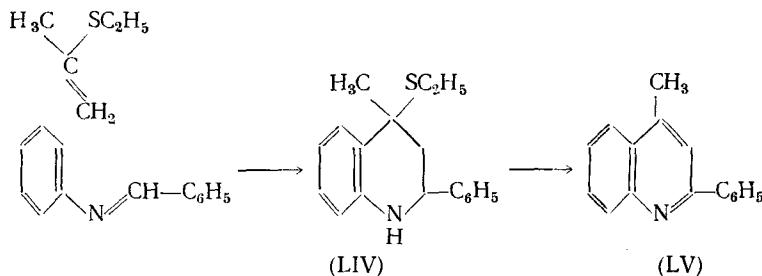
Не менее энергично, чем винилалкиловые эфиры, реагируют с шиффовыми основаниями винилалкилсульфиды^{18, 99}. В этом случае в качестве аддуктов образуются 4-алкилмеркапто-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолины (LIII) с выходами 40—60%:



где R=C₂H₅, C₄H₉; X=H, CH₃, COOH.

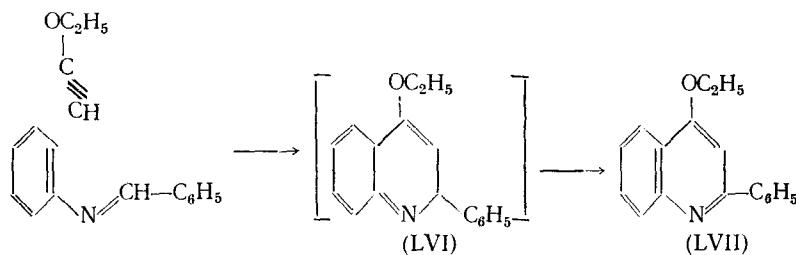
Строение аддуктов доказано превращением в соответствующие хинолины, которое осуществлялось нагреванием с *p*-толуолсульфокислотой. При этом происходило отщепление меркаптана и водорода. Структурная направленность реакции была доказана на примере конденсации бензилиденанилина с изопропенилэтилсульфидом. Полученный при этом 4-этилмеркапто-4-метил-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин

(LIV) при действии *p*-толуолсульфокислоты дал 4-метил-2-фенилхинолин (LV):

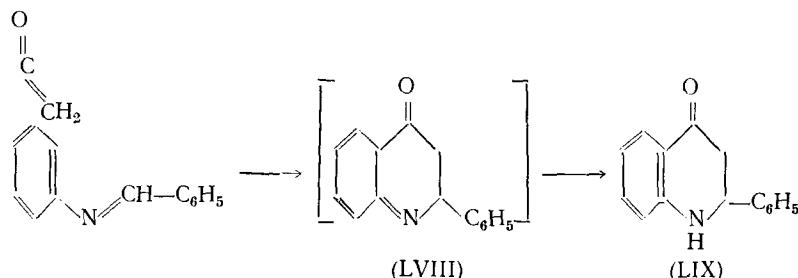


Было показано, что чем слабее основность шиффовых оснований, тем легче они реагируют с винилалкилсульфидами. Так, конденсация бензилиден-*p*-анизидина и бензилиден-*p*-фенетицина, основные свойства которых повышены по сравнению с бензилиденанилином, протекала с трудом. В качестве аддуктов были выделены лишь 6-метокси- и 6-этокси-2-фенилхинолины с выходами 6,6 и 34,7% соответственно.

Реакция этокси-2-фенилхисиолина с выходами 5,5 и 54,7% соответственно.

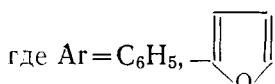
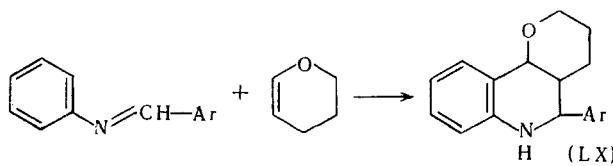


При реакции бензилиденанилина с кетеном¹⁸ первоначально образующийся аддукт (LVIII) изомеризуется в 2-фенил-2,3-дигидрохинолон-4 (LIX):

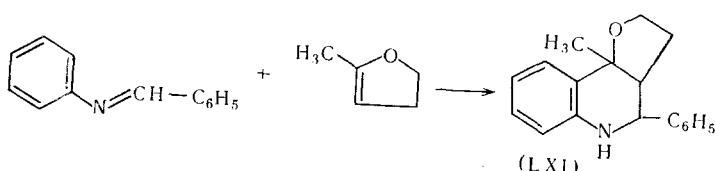


Циклические эфиры, такие как дигидропиран и дигидросильван, также способны конденсироваться с шиффовыми основаниями. С дигидропираном¹⁰⁰ были получены 2-арил-3,4:3',2'-тетрагидропирано-1,2,3,4-

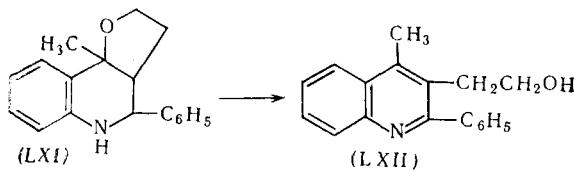
тетрагидрохинолины (LX):



Особенно активным диенофилом по отношению к шиффовым основаниям оказался дигидросильван, с которым было получено большое количество аддуктов, причем выходы во многих случаях достигали 70—80%. Как правило, аддукты представляют собой стабильные кристаллические вещества. Так, с бензилиденанилином¹⁰⁰ при выходе 81,3% был получен 4-метил-2-фенил-3,4 : 3',2'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (LXI):

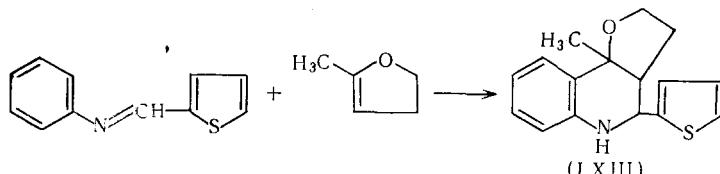


При действии KMnO_4 в ацетоне¹⁰⁸ на аддукт (LXI) легко происходит окисление атомов водорода в положении 1,2 и раскрытие фуранового цикла с образованием 3-(2-оксиэтил)-4-метил-2-фенилхинолина (LXII):

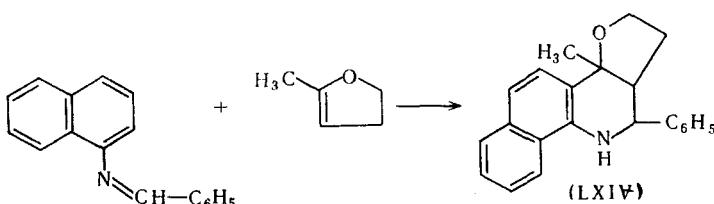


Были получены аддукты дигидросильвана с разнообразными замещенными шиффовыми основаниями^{100, 101, 103, 104}.

Конденсацией дигидросильвана с тиенилиденанилином¹⁰⁰ был получен 4-метил-2-(α -тиенил)-3,4 : 3',2'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-,тетрагидрохинолин (LXIII):

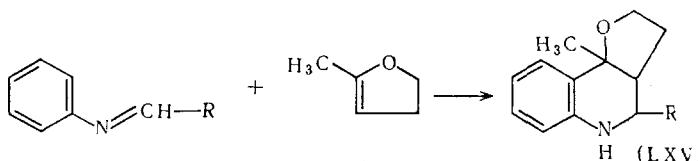


С бензилиден- α -нафтиламином¹⁰⁰ был получен аддукт (LXIV):



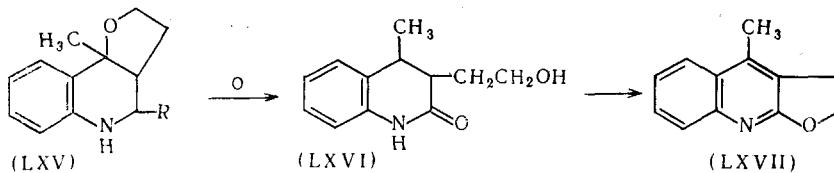
Реакции ненасыщенных эфиров с шиффовыми основаниями протекают стереоспецифично с образованием одного аддукта. Лишь в нескольких случаях были выделены в незначительном количестве низкоплавкие изомеры, ИК спектры которых были идентичны спектрам высокоплавких аддуктов¹⁰⁴. Соотношение изомеров зависит от температуры реакции. При повышении температуры количество низкоплавкого изомера может стать преобладающим, как это было показано на примере реакции бензилиден-*p*-карбометоксианилина с дигидросильваном¹⁹.

С анилом коричного альдегида и цитраля были получены аддукты (LXV), содержащие в положении 2 винильную группировку¹⁰¹:



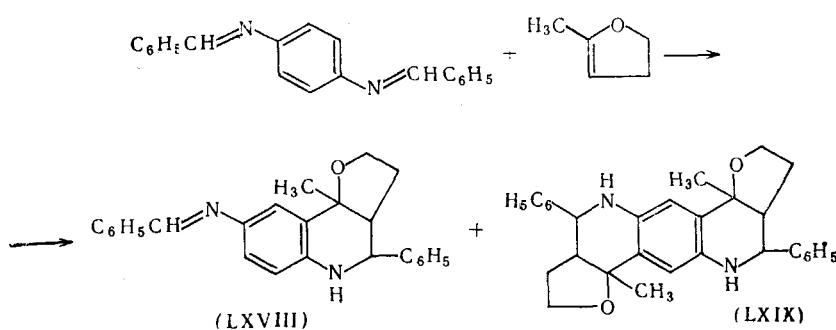
где R = —CH=CH—C₆H₅; —CH=C(CH₃)CH₂CH₂CH=(CH₃)₂.

При окислении аддуктов (LXV) KMnO_4 в обоих случаях был получен 108 3-(2-оксиэтил)-4-метилхинолон-2 (LVI), легко циклизирующийся при действии полифосфорной кислоты в 4-метил-2,3 : 2',3'-дигидрофуранохинолин (LVII):

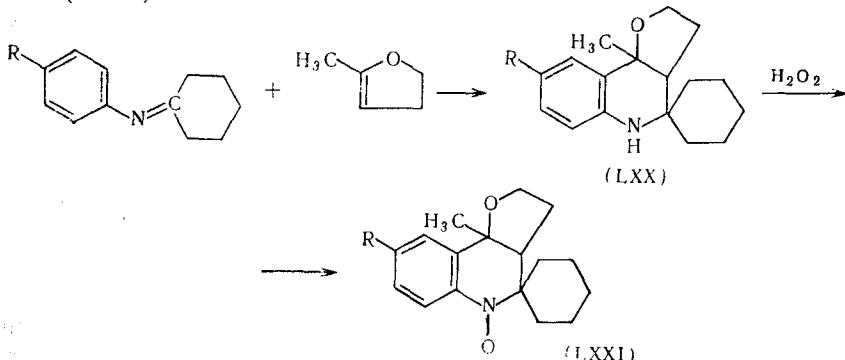


Этими превращениями доказывается строение аддуктов (LXV), которое было подтверждено также ИК спектрами.

При реакции дигидросильвана с бис-*N*-бензилиден-*p*-фенилендиамином¹⁹ в зависимости от соотношения реагентов может быть получен моно- (LXVIII) или бис-аддукт (LXIX):



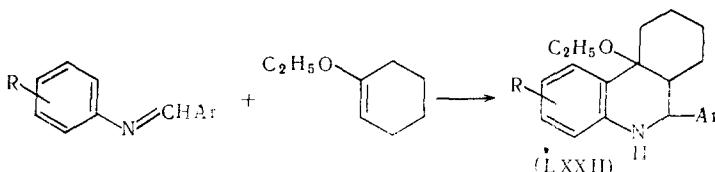
Реакция дигидросильвана с анилами циклогексанона^{101, 109, 110} приводит к аддуктам (LXX), содержащим в положении 2 спироциклогексильный заместитель. Окислением их перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия были получены^{109–111} стабильные азотокисные радикалы (LXXI):



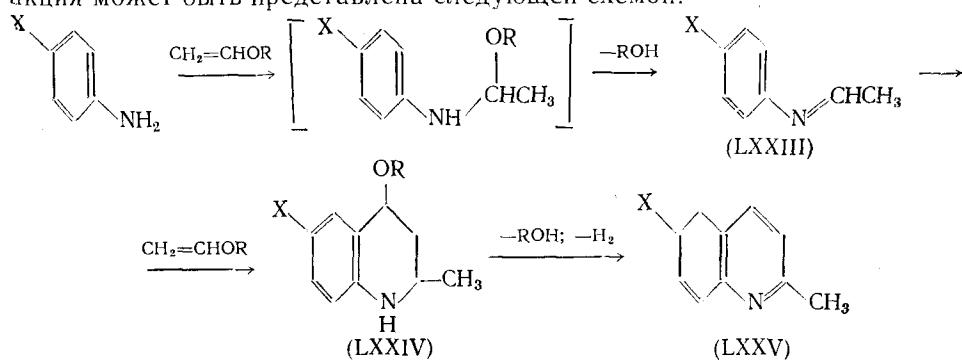
где $R=H, OCH_3$.

Реакцией циклогексилиден- α - и циклогексилиден- β -нафтиламина с дигидросильваном¹⁰⁹ были синтезированы 7,8- и 5,6-бензопроизводные хинолина типа (LXX), из которых также были получены стабильные азотокисные радикалы.

Особое место занимают реакции шиффовых оснований с циклогексенил- I -этиловым эфиром¹⁰², так как в этом случае в качестве аддуктов образуются гидрированные 9-арилфenantридины (LXXII).



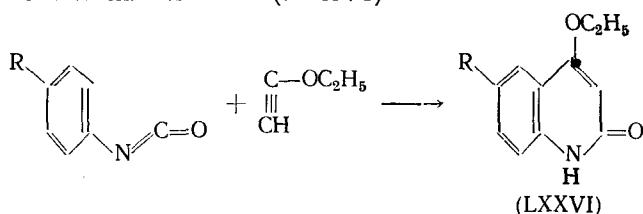
Поваров и Михайлов¹⁰⁵ показали, что анилы алифатических альдегидов способны к диеновым конденсациям с винилалкиловыми эфирами. Условия реакции были таковы, что анилы ацетальдегида (LXXIII) реагировали с винилалкиловыми эфирами в момент образования. Это имело место при реакции ароматических аминов с винилалкиловыми эфирами в присутствии фтористого бора. При этом образовались 4-алокси-1,2,3,4-тетрагидрохинальдины (LXXIV), которые при действии p -толуолсульфокислоты превращались в соответствующие хинальдины (LXXV). Реакция может быть представлена следующей схемой:



где $X=H, OCH_3, Br; R=C_2H_5, C_4H_9$.

Реакция обычно начинается при 30—35° и далее протекает с выделением тепла. Выходы тетрагидрохинальдинов (LXXIV) составляют 30—50%. При конденсации β -нафтиламина с винилбутиловым эфиrom был сразу получен 5,6-бензхинальдин.

Из других реакций азотистых гетеродиенов с ненасыщенными эфирами в литературе описано лишь несколько примеров конденсации этоксиацетилена с арилизоцианатами^{112, 113}, в результате которых были получены 4-этоксихинолоны-2 (LXXVI):



Эта реакция осуществлена с фенил-, *p*-толил-, *a*-нафтил- и *p*-нитрофенилизоцианатами. При комнатной температуре за 6 месяцев аддукт фенилизоцианата с этоксиацетиленом был получен с выходом 42%. При более высоких температурах идет осмолование.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, Mckinby, Ind. Eng. Chem., **39**, 180 (1947).
3. C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert, A. O. Zoss, Там же, **40**, 2104 (1948).
4. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, F. Grosser, Там же, **41**, 2891 (1949).
5. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, ЖФХ, **28**, 498 (1954).
6. W. Flraig, Ann., **568**, 1 (1950).
7. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 919.
8. H. C. Volger, J. E. Arends, Fec. trav. chim., **77**, 1170 (1958).
9. L. Wainberg, Chemical products, **26**, 23 (1963).
10. F. Bohmапп, Angew. Chem., **69**, 82 (1957).
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Высокомол. соед., **1**, 582 (1958).
12. C. Price, J. Zomprileg, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4747 (1953).
13. Р. Н. Лейси, Успехи органической химии, т. 2, «Мир», М., 1964, стр. 204.
14. M. Müller-Supradji, K. Pieroh, Ам. пат. 2165962 (1939); C. A., **33**, 8210 (1939).
15. Л. С. Поваров, Усп. химии, **34**, 1489 (1965).
16. Л. А. Яновская, Реакции и методы исследования органических соединений, кн. II, Госхимиздат, М., 1962, стр. 231.
17. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 955.
18. Л. С. Поваров, В. И. Григос, Б. М. Михайлов, Там же, **1963**, 2039.
19. Л. С. Поваров, Докторская диссерт. ИОХ АН СССР, М., 1966 г.
20. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 52.
21. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, М., 1950.
22. Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1949.
23. C. N. Bawell, N. Sheppard, J. J. Tugleg, Spectrochim. acta, **16**, 794 (1960).
24. W. Brugel, T. Ankel, F. Kruckergerg, Ztschr. Electrochem., **64**, 1121 (1960).
25. R. T. Hobgood, G. S. Reddy, J. H. Goldstein, J. Phys. Chem., **67**, 110 (1963).
26. G. S. Reddy, J. H. Goldstein, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2045 (1961).
27. G. S. Reddy, C. E. Rozer, J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., **34**, 700 (1961).
28. Е. М. Попов, Н. С. Андреев, Г. И. Каган, Оптика и спектроск., **12**, 37 (1962).
29. Е. М. Попов, Г. И. Каган, Там же, **12**, 194 (1962).
30. N. L. Owen, N. Sheppard, Proc. Chem. Soc., **1963**, 264.
31. N. L. Owen, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., **60**, (496), 634 (1964).
32. П. П. Шорыгин, Т. Н. Шкурина, М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Изв. АН СССР. ОХН, **1961**, 1011.

33. П. П. Шорыгин, М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, А. П. Генич, Там же, 1961, 1571.
34. M. A. Doliver, T. L. Greshman, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 60, 440 (1938).
35. G. Pilcher, H. A. Skinner, A. S. Pell, A. E. Pope, Trans. Faraday Soc., 59, 316 (1963).
36. C. P. Smyth, Dielectric behavior and structure, N. Y.—London, 1955, стр. 298.
37. K. Ingold, Chem. Revs, 15, 225 (1934).
38. C. L. Angyal, G. A. Barclay, A. A. Hukins, R. J. W. Le Févre, J. Chem. Soc., 1951, 2583.
39. C. B. Moore, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., 38, 2816 (1963).
40. К. К. Ингольд, см.²⁰, стр. 568.
41. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 62—75.
42. B. Eissler, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 1953, 979.
43. R. B. Woodward, J. J. Katz, Tetrahedron, 5, 70 (1959).
44. C. Walling, J. Reisach, J. Am. Chem. Soc., 70, 5819 (1958).
45. C. Walling, H. J. Schugard, Там же, 85, 607 (1963).
46. М. Г. Гоникберг, ЖФХ, 34, 225 (1960).
47. A. Wassermann, Diels-Alder Reactions, Amsterdam, London, N. Y., 1965.
48. Ю. А. Титов, Усп. химии, 31, 529 (1962).
49. J. A. Berelson, A. Remanick, J. Am. Chem. Soc., 83, 4947 (1961).
50. M. Mizuta, Y. Ichii, Kogyo Kogakury Zasshi, 66, 1442 (1963).
51. Н. Непеска, Naturforsch., 46, 15 (1949).
52. Ж. Матье, Ж. Воль, Усп. химии, 28, 1216 (1959).
53. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Там же, 27, 1321 (1958).
54. R. I. Longley, W. S. Emerson, J. Am. Chem. Soc., 72, 3079 (1950).
55. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., 73, 5267 (1951).
56. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Б. В. Лопатин, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 120.
57. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., 73, 5270 (1951).
58. K. Alder, G. Stein, Angew. Chem., 50, 510 (1937).
59. H. Stockmann, J. Organ. Chem., 26, 2025 (1961).
60. M. Mousseron, F. Winteritz, G. Rouzier, С. г., 237, 1529 (1953); 238, 166 (1954).
61. А. И. Коновалов, ДАН, 162, 343 (1965).
62. J. Saeger, H. Wiest, Angew. Chem., 74, 353 (1962).
63. Г. Я. Кондратьева, Хуан Чжи-хэн, ДАН, 131, 94 (1960).
64. P. Rocklehurst, Tetrahedron, 18, 299 (1962).
65. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцев, ДАН, 159, 1330 (1964).
66. Органические реакции, сб. 4, ИЛ., М., 1951, стр. 7—85.
67. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, А. Н. Волков, ЖОХ, 31, 2096 (1961).
68. А. Ф. Платэ, Т. А. Меерович, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 219.
69. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Там же, 1957, 1245.
70. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Там же, 1960, 1286.
71. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Б. В. Лопатин, ДАН, 132, 1118 (1960).
72. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, ДАН, 118, 520 (1958).
73. K. Alder, H. F. Rickert, E. Windemuth, Berg., 71, 2451 (1938).
74. Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цимбал, М. Ф. Шостаковский, ДАН, 138, 1112 (1961).
75. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, А. Н. Волков, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2072.
76. В. С. Абрамов, Н. П. Цыпленкова, Там же, 1944, 60.
77. В. С. Абрамов, Там же, 1945, 330.
78. В. С. Абрамов, А. П. Пахомова, ЖОХ, 24, 1198 (1954).
79. O. Diels, K. Alder, Ann., 460, 98 (1928).
80. I. G. Farbenindustrie, A.—G. Франц. пат. 663564 (1928); С., 2, 2502 (1929).
81. W. Dilthey, Ам. пат. 2097854 (1937); С. А., 32, 367 (1938).
82. J. S. Meek, W. B. Tappar, J. Am. Chem. Soc., 74, 2686 (1952).
83. С. С. Кукаленко, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 28, 157 (1958).
84. V. Mark, Ам. пат. 2799614 (1957); С. А., 51, 15879B (1957).
85. А. В. Калабина, Д. Е. Степанова, Л. В. Васильева, И. Ф. Филатов, Изв. СО АН СССР, 1964, № 7, вып. 2, 106.

86. A. Goldmann, Ам. пат. 2795619 (1957); С. А., 52, 1685в (1958).
87. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2224.
88. R. I. Longley, W. S. Emerson, J. Am. Chem. Soc., 72, 3079 (1950).
89. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, Там же, 73, 5267 (1951).
90. W. E. Hahn, Wiadomosci Chem., 9, 616 (1955).
91. H. A. Stansbury, H. R. Guest, Ам. пат. 2931837 (1960); РЖХим, 1961, 17Л65.
92. R. Paul, S. Tchelitcheff, Bull. Soc. chim., 1954, 672.
93. H. Hopff, W. Rapp, Ам. пат. 2265165 (1941); С. А., 36, 1615 (1942).
94. A. B. Boese, Ind. Eng. Chem., 32, 16 (1940).
95. S. M. McElvain, E. R. Degginger, J. D. Behn, J. Am. Chem. Soc., 76, 5736 (1954).
96. W. S. Emerson, G. H. Birum, R. I. Longley, Там же, 75, 1312 (1953).
97. J. L. Ericson, J. M. Dechagut, Там же, 74, 2644 (1962).
98. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, 2-я Межвузовская научно-техн. конфер. по химии, технологии и применению производных хинолина и пиридина, г. Черновцы, 1962, стр. 10.
99. Л. С. Поваров, В. И. Григос, С. М. Шостаковский, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1892.
100. Л. С. Поваров, В. И. Григос, Р. А. Караканов, Б. М. Михайлов, Там же, 1964, 179.
101. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, В. И. Григос, Р. А. Караканов, Там же, 1964, 1963.
102. Л. С. Поваров, Там же, 1966, 337.
103. Л. С. Поваров, В. И. Григос, Р. А. Караканов, Б. М. Михайлов, Там же, 1965, 365.
104. Л. С. Поваров, В. И. Григос, Б. М. Михайлов, Там же, 1966, 144.
105. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Там же, 1964, 2221.
106. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Там же, 1964, 1910.
107. В. И. Григос, Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, Там же, 1965, 2163.
108. Л. С. Поваров, В. И. Григос, И. П. Яковлев, Б. М. Михайлов, Там же, 1966, 146.
109. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. С. Поваров, В. И. Григос, Там же, 1965, 1102.
110. Л. С. Поваров, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Там же, 1966, 339.
111. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. С. Поваров, В. И. Григос, Там же, 1964, 1725.
112. Д. Ф. Арендс, Успехи органической химии, «Мир», М., 1964, стр. 113.
113. J. Nieuwenhuis, J. F. Agens, Rec. trav. chim., 76, 999 (1957).

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