

УДК 547.361.3

 **$\alpha$ ,  $\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЭФИРЫ И ИХ АНАЛОГИ В РЕАКЦИЯХ ДИЕНОвого СИНТЕЗА****Л. С. Поваров**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1533
2. Строение $\alpha$ , $\beta$ -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**

$\alpha$ , $\beta$ -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 —  $\alpha$ , $\beta$ -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 ( $-\text{OR}$  или  $-\text{SR}$ ), обуславливающего 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, галогеноводородов и галогенов, 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 металлами<sup>1</sup>. 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 полимеризации<sup>2-5</sup>. Шилдкнехт и сотрудники<sup>4</sup>, 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 — Крафта 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 Изоамилен α-Метилстирол α-Изопропенилтолуол Винилалкиловые эфиры  Метилвый эфир винилкси- уксусной кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	Стирол Бутадиен Дивиниловый эфир Метилвинилкетон N-Винилпирролидон  N-Винилкарбазол	Этилен Галондвинилы $\text{CH}_2=\text{CHX}$  Винилиденгалонды $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ Сложные виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ Акриловые эфиры  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, галонид 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 алкоксидиены, способные как к ионной, так и к радикальной полимеризации<sup>6, 7</sup>, которым, однако, присущи все ионные реакции винилалкиловых эфиров. 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<sup>8, 9</sup>. Это можно объяснить, по-видимому, нарушением симметрии электронного облака атома углерода при образовании тройной связи и обнажением положительного ядра, что создает возможность для нуклеофильной атаки<sup>10</sup>.

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 механизму<sup>11</sup>. Кроме того, винилсульфиды вообще проявляют значительную активность в радикальных реакциях<sup>12</sup>. Многочисленные ионные реакции кетена по своему характеру чрезвычайно близки к реакциям винилалкиловых эфиров<sup>13</sup>.

Особенно специфичной для α,β-ненасыщенных эфиров и сульфидов оказалась протекающая по ионному механизму реакция с ацетальми, открытая Мюллером-Кунради и Пьеро<sup>14</sup>. В настоящее время эта реакция хорошо изучена<sup>15, 16</sup>. Показано, что в реакцию с ацетальми вступа-

ют самые разнообразные  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенные эфиры и сульфиды, а также кетен<sup>13</sup>. 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 ацетальными.

Большая специфика имеется в поведении  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных эфиров в реакциях диенового синтеза. Наиболее резко это проявилось в диеновых конденсациях с шиффовыми основаниями<sup>17-19</sup>. Эти реакции служат еще одним признаком для выделения  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных эфиров и сульфидов в особую группу соединений. Рассмотрение поведения  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных эфиров в диеновых конденсациях с различного типа диенофилами позволяет сделать некоторые выводы относительно механизма диенового синтеза вообще.

В основе специфики химических свойств  $\alpha$ , $\beta$ -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 $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных эфиров и их аналогов

Особенностью строения  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных эфиров и их сернистых аналогов является наличие группы —OR или —SR при двойной связи. Согласно теории электронных смещений<sup>20, 21</sup> группы —OR и —SR обладают отрицательным индукционным эффектом ( $-I_s$ ), однако меньшим, чем, например, атомы галогенов. Это наглядно видно из табл. 2, в которой приведены данные<sup>22</sup> по константам диссоциации замещенных уксусных кислот.

ТАБЛИЦА 2

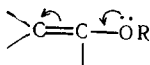
Константы диссоциации замещенных уксусных кислот

Кислота	$K$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,855 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,92 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$2,94 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$

С другой стороны, группы —OR и —SR обладают положительным мезомерным эффектом ( $+M$ ), большим, чем атомы галогенов. При этом группа —SR обладает мезомерным эффектом, меньшим, чем группа —OR, в соответствии с правилом<sup>20, 21</sup>, со-

гласно которому в пределах данной группы периодической системы Менделеева элементы с большим атомным номером проявляют меньшую способность к двоевязности. 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  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенным эфирам приводит к выводу о наличии избыточного отрицательного заряда на  $\beta$ -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.

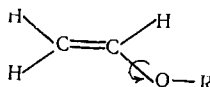


Проведенные в последние годы исследования спектров ЯМР ряда ненасыщенных эфиров позволили получить прямые доказательства наличия на  $\beta$ -углеродных атомах повышенной электронной плотности за счет мезомерного эффекта группы  $—OR$ , выражающемся в сопряжении неподеленной электронной пары атома кислорода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

В спектрах ЯМР винилалкиловых эфиров<sup>23–25</sup> наблюдался чрезвычайно высокий химический сдвиг для  $\beta$ -протонов в сторону высокого поля (75–85  $\text{гц}$ ) по сравнению с этиленом<sup>26</sup>. Показано<sup>25</sup>, 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  $\beta$ -протонов значительно меньше (14–28  $\text{гц}$ ). Если бы химический сдвиг протонов возникал как следствие индуктивного эффекта атомов кислорода и серы, то картина должна была бы быть обратной. Наблюдаемое различие в химическом сдвиге  $\beta$ -протонов объясняется различием в степени  $p$ - $\pi$ -сопряжения атомов кислорода и серы, которое более значительно для кислорода. Для  $\alpha$ -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  $\beta$ -сдвиг и, по-видимому, не изменяет степени  $p$ - $\pi$ -сопряжения кислорода. Атом кислорода действует как буфер между группой  $R$  и двойной связью. В изопропенилметиловом эфире метильная группа уменьшает общий сдвиг двух  $\beta$ -протонов на 16  $\text{гц}$ , что значительно ниже эффекта метильной группы в пропилене, где происходит общий сдвиг  $\beta$ -протонов на 30  $\text{гц}$  по сравнению с этиленом.

Интересные результаты<sup>27</sup> были получены при исследовании спектров ЯМР для серии замещенных этиленов  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ , где  $X=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CN}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Было показано наличие линейного соотношения между химическим сдвигом  $\beta$ -протонов и групповыми дипольными моментами заместителей  $X$ . При этом были получены параллельные кривые для *цис*- и *транс*- $\beta$ -протонов. Данные для винилметилового эфира ( $X=\text{OCH}_3$ ) укладываются в эту зависимость, если принять, что группа  $\text{OCH}_3$  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  $\text{OCH}_3$  складываются.

Исследование колебательных спектров (ИК и КРС) винилалкиловых эфиров показало, что они имеют ряд особенностей, связанных с непосредственной близостью эфирного кислорода к двойной связи<sup>28–31</sup>. В области валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  в спектрах винилалкиловых эфиров отмечено наличие трех полос поглощения, в то время как в спектрах алкенов в этой области имеется лишь одна полоса 1642  $\text{см}^{-1}$ . На основании рассмотрения литературных данных и дополнительных экспериментальных исследований показано<sup>28, 29</sup>, 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 эфира<sup>29</sup>. 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 спектрах<sup>32</sup> батохромный сдвиг полосы поглощения двойной связи винилалкиловых эфиров (полоса поглощения в области 1900—2000 Å) по сравнению с двойной связью алкенов (полоса поглощения при 1800 Å) может быть объяснен конъюгацией. Данные по исследованию спектров винилсульфидов<sup>33</sup> также свидетельствуют о наличии взаимодействия атома серы с двойной связью.

ТАБЛИЦА 3

Теплоты гидрирования ненасыщенных соединений


Соединение + xH <sub>2</sub>	Теплота гидрирования ΔH 355° К, ккал/моль
CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub> + 1H <sub>2</sub>	-25,101 ± 100
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 + 1\text{H}_2 \end{array}$	-24,797 ± 200
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 1\text{H}_2 \end{array}$	-26,740 ± 60
CH <sub>2</sub> =CH-O-CH=CH <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>	-57,236 ± 100
	-36,630 ± 120
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> OH + 1H <sub>2</sub>	-31,45 ± 300

ТАБЛИЦА 4

Дипольные моменты (×10<sup>18</sup>) эфиров и их аналогов

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

Кистяковский и сотрудники<sup>34</sup> 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 работы<sup>34</sup> в последнее время были подтверждены расчетом теплот гидрирования на основании определенных теплот сгорания<sup>35</sup>. Теплоты сгорания винилэтилового и дивинилового эфиров в сравнении с теплотой сгорания диэтилового эфира имели следующие значения:

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

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

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

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

Дипольные моменты виниловых эфиров<sup>36</sup> (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  $\pi$ -электронами двойной связи, на что впервые указал Ингольд<sup>37</sup>. Определение дипольных моментов перехода в кетенах показало, что они значительно (на 30—40%) ниже, чем в соответствующих кетонах<sup>38</sup>. Авторы объяснили это тем, что нормальный

для кетонов эффект  $>\text{C}=\ddot{\text{O}}$  ослабляется (но не погашается)

конкурирующим мезомерным эффектом  $\text{C}=\ddot{\text{O}} \rightleftharpoons \text{C}^+=\ddot{\text{O}}^-$ . Спектральные

исследования кетена<sup>39</sup> указывают на наличие избыточного отрицательного заряда на  $\beta$ -углеродном атоме.

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

Нуклеофильность двойной связи  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных эфиров объясняет их высокую реакционную способность по отношению к электрофильным реагентам и инертность к действию нуклеофильных реагентов.

### 3. Механизм диеновых конденсаций

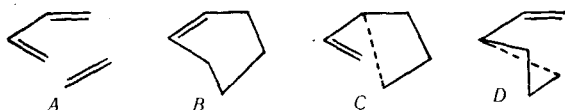
В настоящее время становится очевидным, что многочисленным реакциям диенового синтеза, которые объединяет общая схема присоединения диенофила в положение 1,4 к диеновой системе, нельзя приписать какой-либо единый механизм как с точки зрения порядка соединения реагентов (одно- или двухстадийное), так и с точки зрения типа переноса электронов (гомолитического или гетеролитического)<sup>40, 41</sup>. 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 данные<sup>42</sup>, 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, исключаяющие возможность вращения в продукте первой стадии присоединения<sup>43</sup>.

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

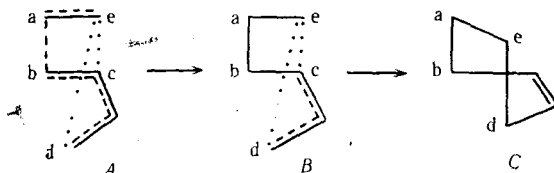
(Δ<sup>σ\*</sup>) реакции димеризации изопрена<sup>44</sup> и диеновой конденсации 2,3-диметилбутадиена с бутилакрилатом<sup>45</sup> привело к выводу, что эти реакции двухстадийны. Оказалось, что переходное состояние характеризуется значительно бóльшим объемом, чем продукты реакции. Для димеризации цикlopentадиена этим же методом был подтвержден одностадийный механизм<sup>45, 46</sup>.

По современным представлениям диеновые конденсации, протекающие стереоспецифично, осуществляются путем сближения молекул диена и диенофила, находящихся в параллельных плоскостях. Образование новых связей начинается с перекрывания орбит π-электронов. Для одностадийного диенового синтеза переходное состояние по Вассерману<sup>47</sup> выражается набором резонансных структур. Например, структуры A, B, C, D представляют переходное состояние для реакции бутадиена с этиленом.



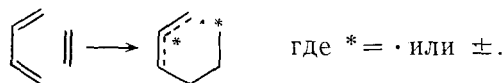
В случае более сложных молекул, содержащих полярные заместители, в переходное состояние входят и структуры, учитывающие взаимодействие указанных заместителей с ненасыщенными системами.

Для двухстадийного стереоспецифического диенового синтеза переходное состояние по Вудворду и Кацу<sup>43</sup> изображается следующим образом:



Данная схема представляет двухступенчатый механизм, когда превращение B → 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 → 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<sup>40, 41</sup>. Кроме того, представления о гетеролитических процессах не согласуются во многих случаях со структурной направленностью этих реакций<sup>48</sup>. Однако их нельзя

отнести и к радикальным реакциям, поскольку было найдено, что они не катализируются перекисями<sup>40, 41</sup>.

Вассерман<sup>47</sup> указывает, что, поскольку электроны неразличимы, нет смысла говорить о гетеролитическом или гомолитическом переносе электронов в случае четырехцентрового механизма.

В механизме Вудворда и Каца<sup>43</sup> предусматривается, что спины всех электронов, включенных в процесс, остаются все время спаренными. Возникновение триплетного состояния в условиях стереоспецифического диенового синтеза мало вероятно<sup>49</sup>.

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 исследователи<sup>50</sup> для реакции винилоктилового эфира с замещенными коричневыми альдегидами приводят переходное состояние в виде биполярного мезомерного иона. Хенека<sup>51</sup> указывает, что образование аскаридола из  $\alpha$ -терпинена и кислорода является радикальной реакцией. Некоторые авторы считают, что диеновые конденсации могут осуществляться путем переноса электронов в неплоском шестичленном комплексе, как гетеролитическое<sup>52, 53</sup>, так и гомолитическое<sup>51</sup>. Отметим, что Ингольд<sup>40</sup> по поводу реакций диенового синтеза с углеводородными диенами и диенофилами пишет, что они протекают преимущественно гомолитически.

Несомненно, что для стереоспецифического диенового синтеза с участием  $\alpha$ ,  $\beta$ -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  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные альдегиды, с простыми виниловыми эфирами всегда проходят структурно однозначно в соответствии с полярностью реагентов<sup>54, 55</sup>. 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 трудом<sup>56</sup>. В свою очередь указанные кислородные гетеродиены образуют с диенофилами, содержащими при двойной связи электроноакцепторные заместители и склонными к радикальным превращениям (такими как винилацетат, метилакрилат, метиллиловый спирт и т. д.), аддукты с очень низкими выходами (3—9%)<sup>57</sup>. 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 малениновым ангидридом<sup>58, 59</sup>. 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 сотрудниками<sup>60</sup> было придано количественное выражение, наряду с принципом накопления атомов кислорода (или, в более общем виде, принципом накопления неподеленных

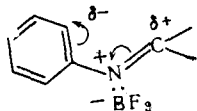


пар электронов), свидетельствует о том, что существуют иные факторы, чем полярность реагентов, способствующие образованию переходного состояния. Рассмотрение многочисленных данных по диеновым конденсациям приводит к выводу, что таким фактором может быть и общая заряженность диеновой системы и двойной связи диенофила. 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.

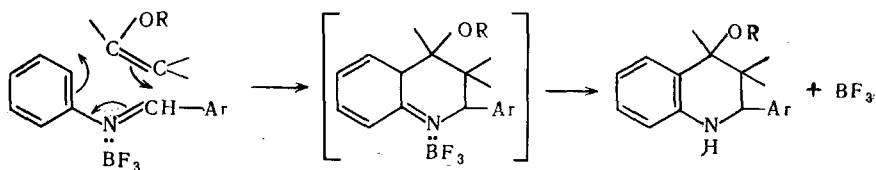
Например, в работе Коновалова<sup>61</sup> была изучена реакционная способность ряда винильных и изопропенильных диенофилов, содержащих электроноакцепторные заместители, в реакциях диенового синтеза с 2,3-диметилбутадиеном и циклопентадиеном. При этом было установлено, что с уменьшением электронной плотности на двойной связи этих диенофилов, которая определялась как функция химического сдвига  $\beta$ -протонов в ЯМР спектре, реакционная способность диенофилов возрастала.

Однако, как было недавно показано<sup>62</sup>, 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<sup>17-19</sup>. 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 данные<sup>63</sup>, 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 показано<sup>18</sup> 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.

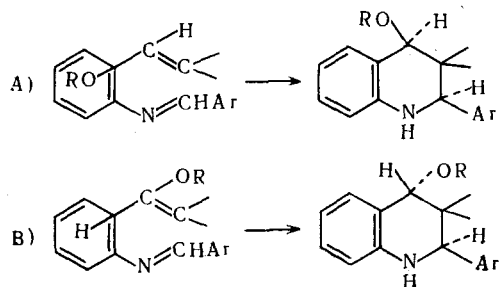
Реакции начинаются при комнатной температуре и протекают со значительным выделением тепла, давая высокие выходы аддуктов:



Кроме придания диеновой системе электроноакцепторных свойств, катализатор играет еще одну важную роль. Известно, что для осуществления диеновой конденсации диеновая система должна иметь планарную конфигурацию<sup>36</sup>. Между тем установлено<sup>64, 65</sup>, что в шиффовых основаниях аминное кольцо повернуто по отношению к плоскости остальной части молекулы на угол  $\sim 60^\circ$ . Это объясняется конкурирующим взаимодействием  $\pi$ -электронов азометиновой группы ( $\pi$ - $\pi$ -сопряжение) и неподеленной пары электронов атома азота ( $p$ - $\pi$ -сопряжение) с  $\pi$ -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 (А или В).

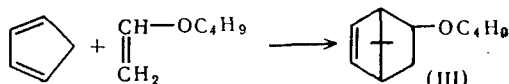


Если принять, что преимущественной является ориентация А, соответствующая принципу накопления ненасыщенности и неподеленных пар электронов, то преимущественно образующиеся аддукты следует считать *цис*-изомерами. Это согласуется и с наблюдавшейся зависимостью соотношения изомеров от температуры реакции<sup>19</sup>.

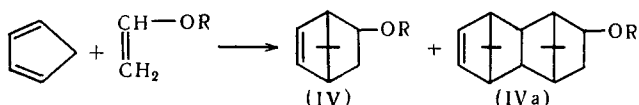
Таким образом, реакция ненасыщенных эфиров с шиффовыми основаниями, являющаяся новым типом диеновых конденсаций, представляет собой один из крайних случаев сочетания электронных свойств диенофила и диена, а именно случай, когда диенофил обладает ярко выраженными нуклеофильными свойствами, а диеновая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



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

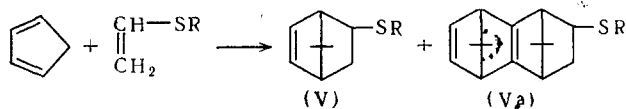


В дальнейшем Шостаковский с сотрудниками<sup>53, 69–71</sup> изучили конденсацию ряда простых виниловых эфиров с цикlopentadiеном. Как было показано, с винилалкиловыми эфирами реакция протекает с большим трудом, требует нагревания при 180–195° в течение 15 час. В этих условиях винилэтиловый эфир совсем не дал аддукта, а с винилбутиловым и винилциклогексилловым эфирами были получены аддукты с небольшими выходами. Виниларилловые 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<sup>2</sup>-бицикло [1, 2, 2]-гептена (IV), происходит образование в незначительном количестве бис-аддуктов (IVa):



где R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; C<sub>10</sub>H<sub>17</sub> (β); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-трет.; C<sub>10</sub>H<sub>17</sub> (β).

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



где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

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

Ранее Альдер<sup>73</sup> получил аддукт цикlopentadiена с винил-*p*-толилсульфидом. В работе Прилежаевой, Цимбал и Шостаковского<sup>74</sup> указано, что винилэтилсульфид при 110° не давал аддукта с цикlopentadiеном.

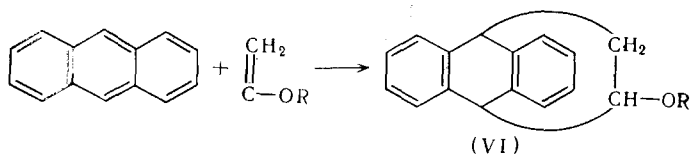
Имеется сообщение<sup>62</sup>, что циклический ненасыщенный эфир 2,3-дигидрофуран не образует аддуктов с цикlopentadiеном и 9,10-диметилантраценом.

Шостаковский с сотрудниками<sup>71</sup> 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 маленновым ангидридом в бензоле в течение 3 час. был получен аддукт с выходом 96%<sup>66</sup>.

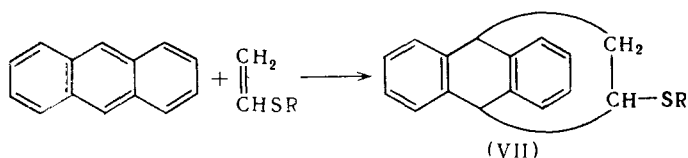
Шостаковский, Богданова и Волков<sup>75</sup> изучили реакцию ряда простых виниловых эфиров и сульфидов с антраценом. Реакции с виниловым

эфиром проводили при 220—240° в течение 13—15 час. Наиболее активным оказался винилфениловый эфир. При более высоких температурах наблюдалось осмоление 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  $R = C_4H_9$ ;  $C_6H_{13}$ ;  $C_6H_{11}$ ;  $C_6H_5$ ;  $C_6H_4CH_3-m$ ;  $C_{10}H_{21}$ ;  $C_{10}H_{17}$  ( $\beta$ );  $C_{10}H_7$  ( $\beta$ ).

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

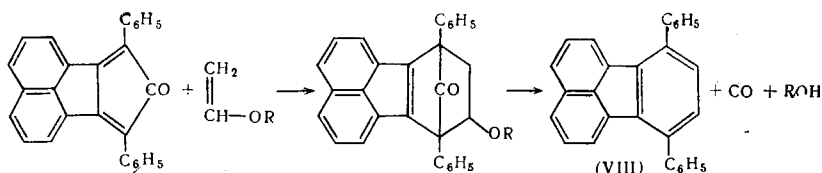


где  $R = C_2H_5$ ;  $C_6H_5$ .

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

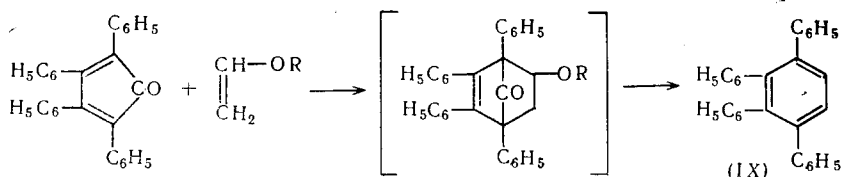
Абрамов с сотрудниками<sup>76-78</sup> изучили реакции ряда простых виниловых эфиров с разнообразными циклонами. Циклоны представляют собой диены, содержащие электроноакцепторный заместитель (группу  $C=O$ ). Наличие этой группы должно уменьшать нуклеофильность диеновой системы, возможно, придавать ей в какой-то мере электрофильный характер. Действительно, с электрофильными диенофилами, такими как малеиновый ангидрид, циклоны реагируют не так легко, как циклопентадиен. Реакция циклопентадиена с малеиновым ангидридом начинается при комнатной температуре и протекает с выделением тепла<sup>79, 80</sup>. С циклоном требуется довольно длительное нагревание смеси реагентов<sup>81</sup>. Наоборот, с простыми виниловыми эфирами реакция циклонов протекает легче, чем с циклопентадиеном, давая в аналогичных условиях высокие выходы аддуктов. Так, в случае винилэтилового эфира, который с циклопентадиеном не дал аддукта, с ацикклоном<sup>76</sup> был получен аддукт (VIII) с выходом 77%. Аналогичные аддукты были получены с винилбутиловым и винилфениловым эфирами.



где  $R = C_2H_5$ ;  $C_4H_9$ ;  $C_6H_5$ .

Реакции протекают при нагревании реагентов в запаянных трубках при  $180-200^\circ$  в течение 10—15 час. и сопровождаются отщеплением *эндо*-карбонильного мостика и спирта. В работе <sup>76</sup> показано, что производные аллила и бромистый винил реагируют с ацециклоном с большим трудом.

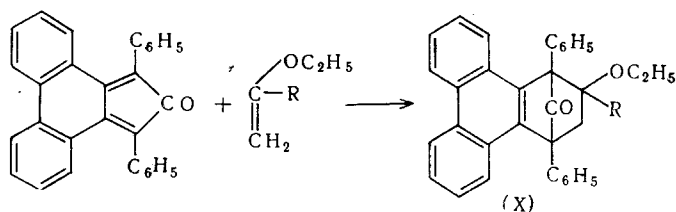
В реакцию с тетрациклоном, проводившуюся в аналогичных условиях <sup>77</sup>, были взяты простые виниловые эфиры: винилбутиловый, винилизоамиловый, винилфениловый, тривинилглицериновый. Эти реакции протекают по уравнению:



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

Были получены аддукты тетрафенилциклона и ацециклона с  $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилвинилэтиловым эфиром <sup>78</sup>. Эти конденсации требовали более длительного нагревания (до 75 час.).

Фенилциклон легче других циклонов реагирует с  $\alpha$ -замещенными простыми виниловыми эфирами <sup>78</sup>, давая аддукты с *эндо*-карбонильным мостиком (X):

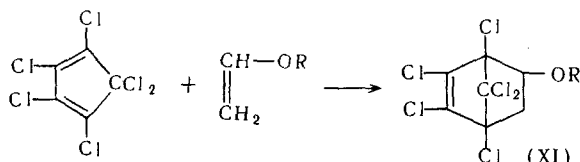


где  $R = CH_3$ ;  $C_6H_5$ .

Из других диенов с электроакцепторными заместителями в реакциях с простыми виниловыми эфирами и сульфидами исследованы лишь хлорзамещенные диены, главным образом гексахлорциклопентадиен. Опубликовано лишь одно сообщение о конденсации хлоропрена с винилэтиловым эфиром <sup>82</sup>. Однако выделить аддукт из продуктов реакции в этом случае не удалось.

Гексахлорциклопентадиен благодаря наличию электроотрицательных атомов хлора имеет диеновую систему, обедненную электронами, и поэтому способную проявлять электроакцепторные свойства. Этим можно объяснить значительно большую легкость протекания диеновых конденсаций с нуклеофильными диенофилами <sup>62</sup>, в том числе и с простыми виниловыми эфирами. Например, с винилэтиловым эфиром <sup>83</sup> гексахлор-

циклопентадиен 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 эфиром<sup>84</sup> нагреванием при 160° в течение 8 час. в запаянной трубке.

Нагреванием при 120—130° в течение 2 час. смеси винилфенилового эфира с гексахлорциклопентадиеном с 72%-ным выходом был получен 2-феноксигексахлорбицикло [2, 2, 1] гептен-2<sup>69</sup>.

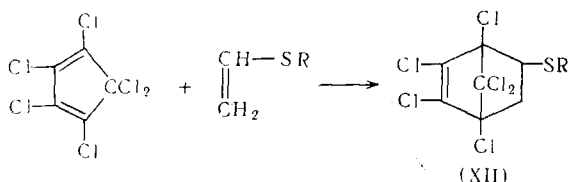
Были получены аддукты и с другими виниларилowymi эфирами, в том числе с винил-β-нафтиловым, винил-*p*-трет.-бутилфениловым<sup>70</sup>.

Калабина с сотрудняками<sup>85</sup> изучили реакцию виниловых эфиров *o*-, *m*- и *p*-нитрофенолов с гексахлорциклопентадиеном. Эти конденсации идут в более жестких условиях по сравнению с винилфениловым эфиром (кипячение в ксилоле 6,5 час.) и дают меньшие выходы аддуктов (11—15%).

Конденсация дивинилового эфира с гексахлорциклопентадиеном проходит<sup>86</sup> при 120° и приводит к гексахлорбицикло [2, 2, 1]-гептен-2-ил-5-виниловому эфиру.

С гексахлорциклопентадиеном с заметной скоростью реагирует 2,3-дигидрофуран<sup>62</sup>, причем намного быстрее, чем малеиновый ангидрид.

Ряд аддуктов получен с винилсульфидами. Так, этилвинилсульфид<sup>74</sup>, который с циклопентадиеном не давал аддукта при 110°, с гексахлорциклопентадиеном при комнатной температуре за 36 дней дал аддукт — 5-этилмеркаптогексахлорбицикло [2, 2, 1] гептен-2 с 71%-ным выходом. В другой работе<sup>72</sup> эту реакцию проводили при 100—105° (3,5 часа), и при этом аддукт (XII) был получен с 83%-ным выходом:



где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

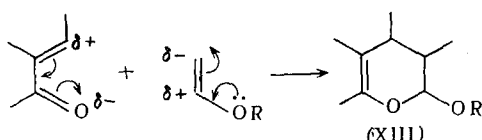
В этой же работе был получен аддукт гексахлорциклопентадиена с винилфенилсульфидом (120°, 3 часа) с выходом 71,5%.

В противоположность электроакцепторным 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 выходами<sup>66</sup>, с винилалкиловыми эфирами не дали аддуктов даже при многочасовом нагревании до 280°<sup>87</sup>.

## 6. Реакции с гетеродиенами

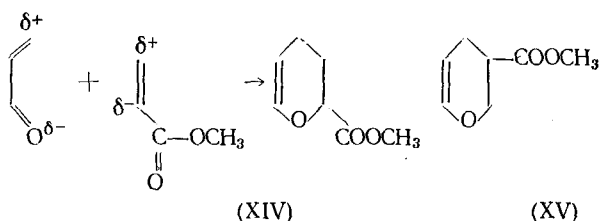
### А. Реакции с кислородными гетеродиенами

В 1950 г. Лонглей и Эмерсон<sup>88</sup> нашли, что акролеин и другие  $\alpha,\beta$ -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:



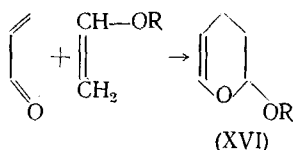
Реакции проводили путем нагревания смеси компонентов в бомбе в присутствии небольшого количества гидрохинона при 135—200° в течение 12—30 час. Выходы аддуктов составляли 50—85%.

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 метилакрилатом<sup>54</sup>. 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.

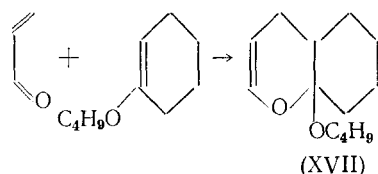
Диеновые конденсации между  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными альдегидами или кетонами и простыми виниловыми эфирами изучены на многих примерах<sup>88-91</sup>. В упомянутой работе<sup>88</sup> было показано, что акролеин, реагируя с различными винилалкиловыми эфирами, образует с выходом до 84% 2-алкокси-3,4-дигидро-2H-пираны (XVI):



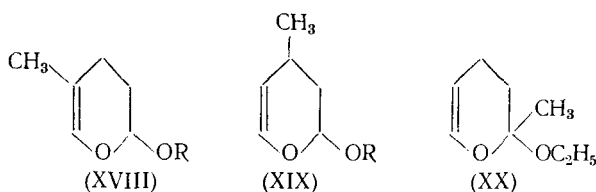
где  $R = \text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_4\text{H}_9$ ; изо- $\text{C}_4\text{H}_9$ .



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



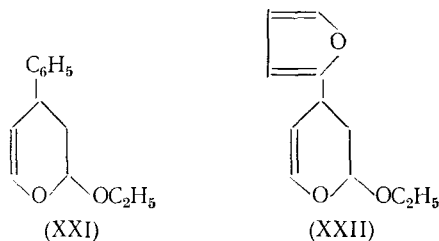
При конденсации метакрилового и кротонового альдегидов с виниловыми эфирами с выходом до 87 % образуются 2-алкокси-5-метил-(XVIII) и 2-алкокси-5-метил-3,4-дигидро-2 H-пираны (XIX):



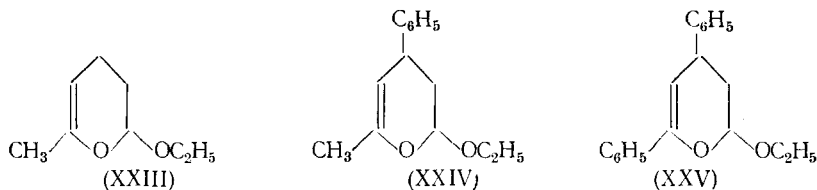
где  $R = \text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_4\text{H}_9$  изо- $\text{C}_4\text{H}_9$ .

Низкий выход (25 %) был получен лишь при конденсации метакролеина с метилвиниловым эфиром. 2-Этоксид-2-метил-3,4-дигидро-2 H-пиран (XX) был получен при конденсации акролеина с изопропенилэтиловым эфиром<sup>88</sup>.

Коричный альдегид и  $\alpha$ -фурфурилакroleин при конденсации с этилвиниловым эфиром с выходом 60—85 % дают аддукты (XXI) и (XXII):

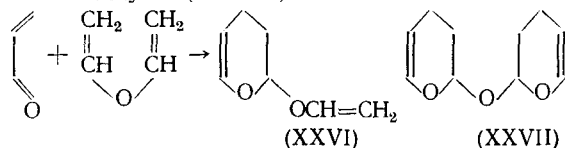


При нагревании метилвинилкетона, бензальацетона и бензальацетофенона с винилэтиловым эфиром при 140—200° в течение 13—16 час. получены производные дигидропирана (XXIII), (XXIV) и (XXV) с выходами до 75 %:

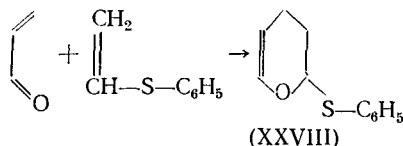


Независимо от Лонглей и Эмерсона ряд подобных конденсаций осуществили Смит, Нортон и Баллард<sup>89</sup>, но в несколько отличных условиях — они проводили реакции при более высоких температурах и в более короткое время, в основном путем нагревания смеси компонентов без растворителя при 180° в течение 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 —

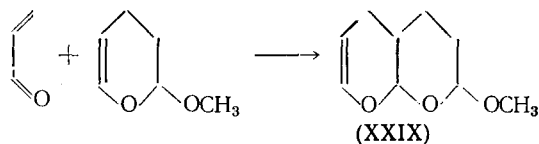
моно- (XXVI) и бис-аддукт (XXVII):



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

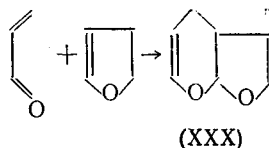


Было показано, что аддукт акroleина с метилвиниловым эфиром — 2-метокси-3,4-дигидро-2H-пиран способен конденсироваться со второй молекулой акroleина, давая аддукт (XXIX):

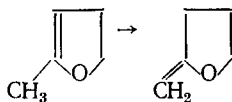


Структура аддуктов была доказана гидролизом до соответствующих глutarовых альдегидов, а также гидрированием с последующим гидролизом тетрагидропиранов до  $\delta$ -оксивалерианового альдегида и его производных.

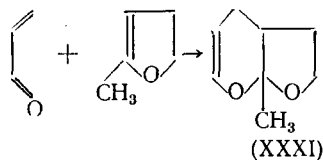
Циклические  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные эфиры типа 4,5-дигидрофурана и 5,6-дигидропирана<sup>92</sup> в аналогичных условиях легко конденсируются с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными карбонильными соединениями. Так, при нагревании в автоклаве (140°, 16 час.) смеси 4,5-дигидрофурана и акroleина образуется 1,7-диокса-4,7,8,9-тетрагидроиндан (XXX):

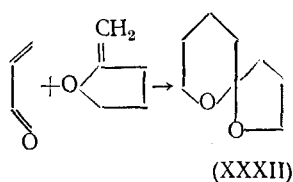


Конденсация 2-метил-4,5-дигидрофурана с акroleином в тех же условиях осложняется изомеризацией ненасыщенного эфира в 2-метилтетрагидрофуран:



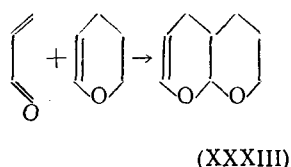
Это приводит к образованию двух аддуктов — (XXXI) и (XXXII) в отношении 7:3, с общим выходом 39%:





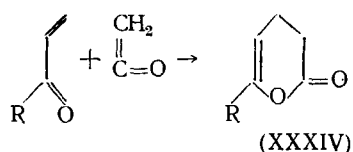
Аддукт (XXXII) образуется с выходом 60% при конденсации акролеина с чистым 2-метилтетрагидрофураном. Строение аддуктов доказывалось гидрированием и последующим гидролизом с выходом к описанным соединениям.

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

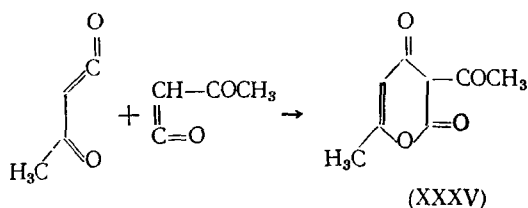


Гидролиз аддукта (XXXIII) привел к α-(γ-оксипропил)глутаровому альдегиду.

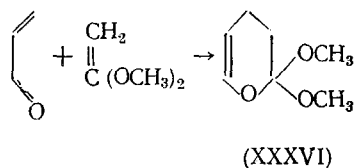
В работе<sup>93</sup> описаны конденсации ряда α, β-ненасыщенных карбонильных соединений с кетеном, которые протекают аналогично реакциям винилалкиловых эфиров, приводя к δ-лактонам (XXXIV):



По схеме диенового синтеза происходит димеризация дикетена<sup>94</sup> с образованием аддукта (XXXV):

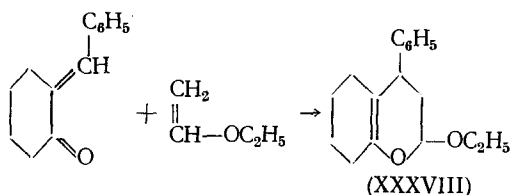
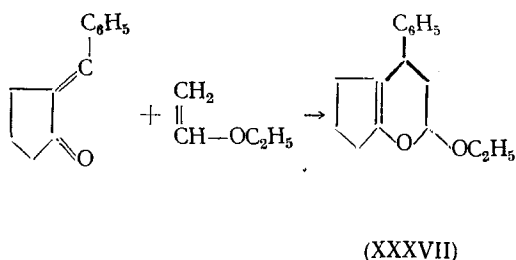


Описаны конденсации<sup>95</sup> ряда α, β-ненасыщенных альдегидов и кетон с диметилкеталь кетена. С акролеином при 100° с выходом 70% был получен диметилкеталь 5,6-дигидропиранона-6 (XXXVI):



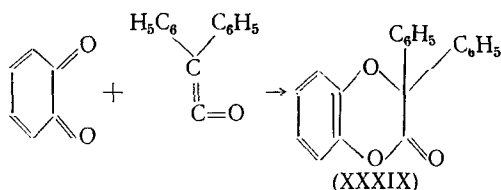
Конденсации коричневого альдегида и бензальацетона с диметилкеталем кетена проходят при более высокой температуре (150—200°), давая соответствующие аддукты с выходами 30—60%.

К реакциям диенового синтеза с винилэтиловым эфиром оказались способны и такие гетеродиены, как циклические *о*-метиленкетоны. Было показано<sup>96</sup>, что 2-бензилиденциклопентанон и 2-бензилиденциклогексанон с винилэтиловым эфиром при 160—168° с выходами 38—52% образуют соответствующие аддукты (XXXVII) и (XXXVIII):



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 способным<sup>97</sup> конденсироваться с *о*-бензохиноном, диеновая система которого содержит 2 атома кислорода:

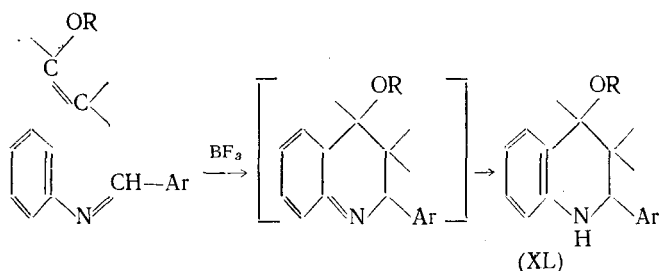


### Б. Реакции с азотистыми гетеродиенами

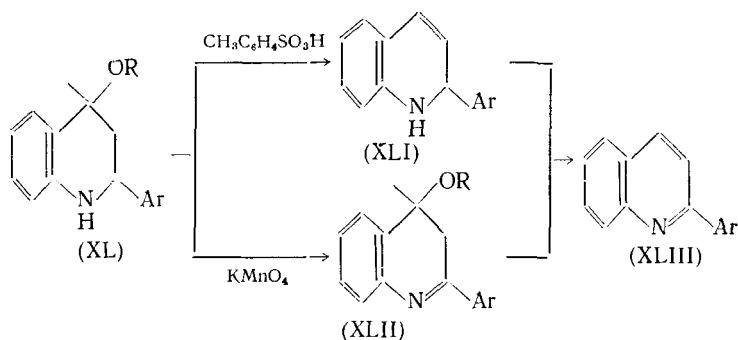
Диеновые конденсации  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных эфиров с азотистыми гетеродиенами почти полностью исчерпываются реакциями с шиффовыми основаниями. В 1962 г. Поваров и Михайлов<sup>17, 98</sup> нашли, что шиффовы основания в присутствии фтористого бора легко реагируют с винилалкиловыми эфирами, образуя аддукты по схеме диенового синтеза. В дальнейшем было показано, что в качестве диенофилов в реакции с шиффовыми основаниями могут быть использованы этоксиацетилен и кетен<sup>18</sup>, винилсульфиды<sup>18, 99</sup>, циклические эфиры — 2-метил-4,5-дигидрофуран и дигидропиран<sup>100, 101</sup>, циклогексенилэтиловый эфир<sup>102</sup>. В качестве диенов были использованы самые разнообразные шиффовы основания, содержащие различные заместители<sup>101, 103, 104</sup>. Было показано, что анилы неароматических альдегидов также способны участвовать

в реакции. Так, например, были получены аддукты с анилами коричневого альдегида, цитраля и циклогексанона<sup>101</sup>. Анилы алифатических альдегидов, отличающиеся склонностью к полимеризации, также способны конденсироваться с винилалкиловыми эфирами в момент образования<sup>105</sup>. В качестве катализаторов, кроме  $\text{BF}_3$ , используют также  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$ <sup>19, 101</sup>. Реакция диенового синтеза шиффовых оснований с винилалкиловыми эфирами протекает в среде уксусной кислоты, которая в данном случае служит катализатором<sup>106</sup>. Реакции проводили в таких растворителях, как эфир, бензол, этилацетат.

При реакции шиффовых оснований с винилалкиловыми эфирами<sup>17, 107</sup> образуются производные 4-алкокси-2-арил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (XL):

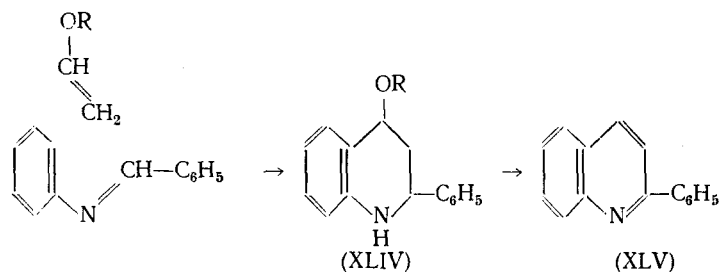


Эти соединения обладают весьма слабыми основными свойствами; они не дают пикратов и не растворяются в разбавленных минеральных кислотах. При нагревании с *p*-толуолсульфокислотой или при действии окислителей они превращаются в соответствующие производные хинолина (XLIII). В первом случае вначале отщепляется спирт с образованием 1,2-дигидрохинолинов (XLI) 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 (XLI). Выходы хинолинов при этом не превышают 50%. При действии окислителя ( $\text{KMnO}_4$  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%:



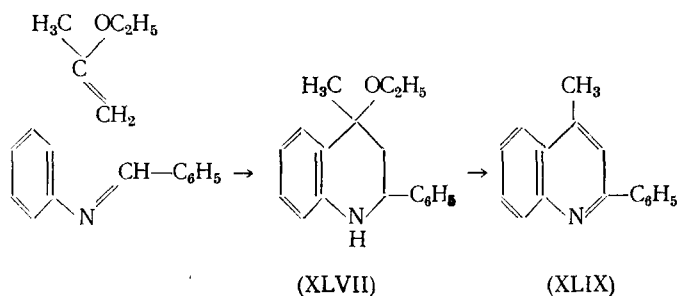
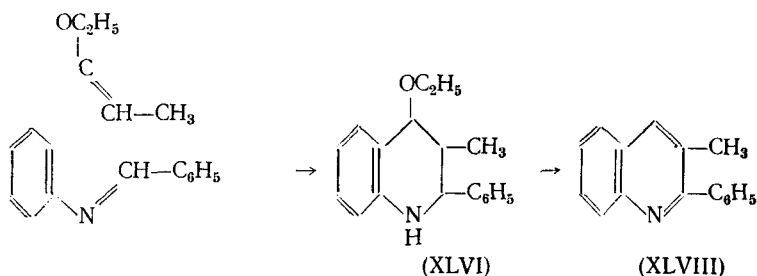
Частично отщепление спирта от аддуктов (XL) наблюдается в ходе реакции и при фракционировании, чем объясняется образование в ряде случаев значительного полимерного остатка и снижение выхода аддуктов.

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):



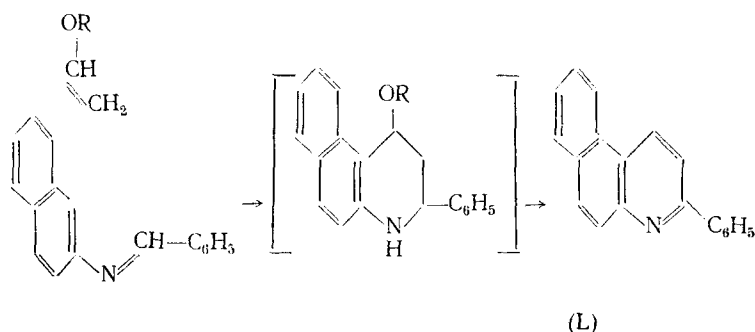
где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ .

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):

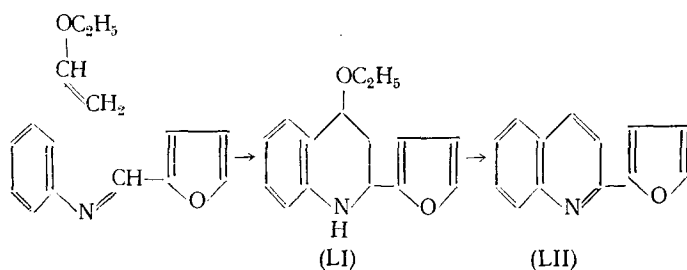


Выход аддукта (XLVII) был низким ввиду неустойчивости алкоксильной группы у третичного углеродного атома. На примере этих конденсаций была доказана структурная направленность реакции. Были получены аддукты винилалкиловых эфиров с рядом замещенных бензилиденанилинов: салицилиденанилином, о-нитробензилиденанилином,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

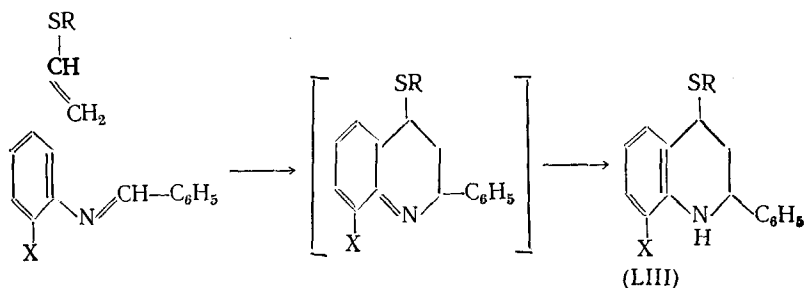
реакционной смеси сразу кристаллизуется 2-фенил-5,6-бензхинолин (L):



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



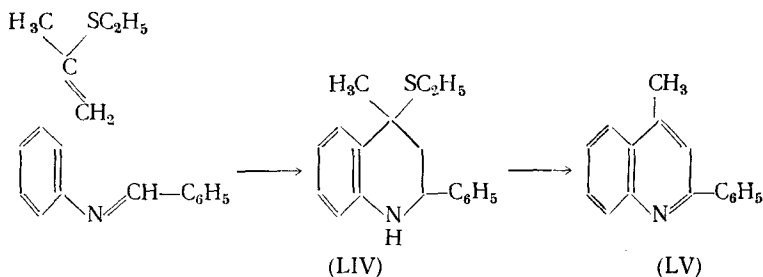
Не менее энергично, чем винилалкиловые эфиры, реагируют с шиффовыми основаниями винилалкилсульфиды<sup>18, 99</sup>. В этом случае в качестве аддуктов образуются 4-алкилмеркапто-2-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолины (LIII) с выходами 40—60%:



где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; X=H, CH<sub>3</sub>, COOH.

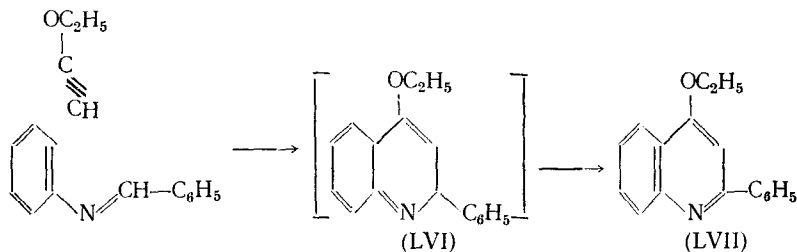
Строение аддуктов доказано превращением в соответствующие хинолины, которое осуществлялось нагреванием с *p*-толуолсульфокислотой. При этом происходило отщепление меркаптана и водорода. Структурная направленность реакции была доказана на примере конденсации бензилиденанилина с изопропенилэтилсульфидом.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

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

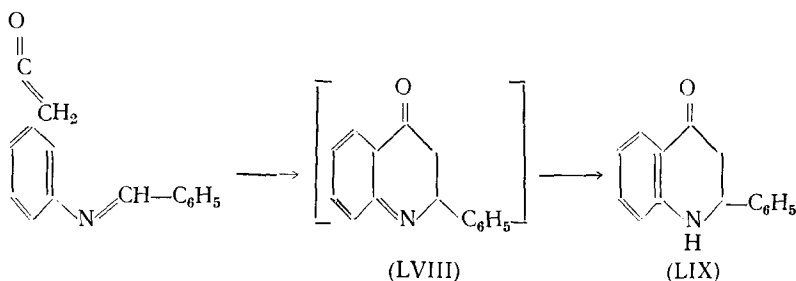


Было показано, что чем слабее основность шиффовых оснований, тем легче они реагируют с винилалкилсульфидами. Так, конденсация бензилиден-*p*-анизидина и бензилиден-*p*-фенетидина, основные свойства которых повышены по сравнению с бензилиденанилином, протекала с трудом. В качестве аддуктов были выделены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

Реакция этоксиацетилена с бензилиденанилином<sup>18</sup> приводит к 4-этокси-2-фенилхинолину (LVII). Возникающий первоначально в соответствии со схемой диенового синтеза аддукт (LVI) неустойчив и, теряя водород, превращается в стабильное соединение (LVII):



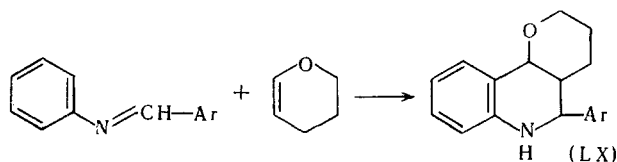
При реакции бензилиденанилина с кетеном<sup>18</sup> первоначально образующийся аддукт (LVIII) изомеризуется в 2-фенил-2,3-дигидрохинолон-4 (LIX):



Циклические эфиры, такие как дигидропиран и дигидросильван, также способны конденсироваться с шиффовыми основаниями. С дигидропираном<sup>100</sup> были получены 2-арил-3,4:3',2'-тетрагидропирано-1,2,3,4-

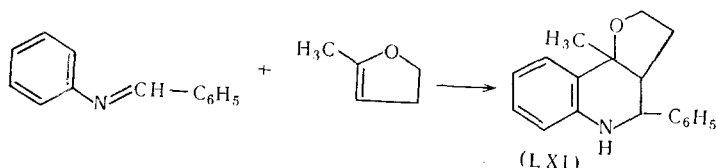


тетрагидрохинолины (LX):

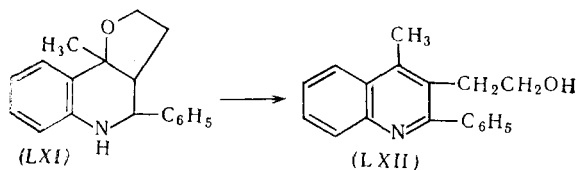


где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,

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 бензилиденанилином<sup>100</sup> при выходе 81,3% был получен 4-метил-2-фенил-3,4 : 3',2'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (LXI):

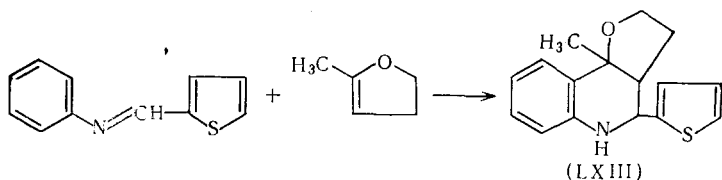


При действии  $\text{KMnO}_4$  в ацетоне<sup>108</sup> на аддукт (LXI) легко происходит окисление атомов водорода в положении 1,2 и раскрытие фуранового цикла с образованием 3-(2-оксиэтил)-4-метил-2-фенилхинолина (LXII):

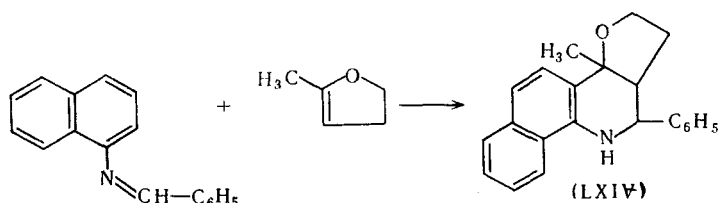


Были получены аддукты дигидросильвана с разнообразными замещенными шиффовыми основаниями<sup>100, 101, 103, 104</sup>.

Конденсацией дигидросильвана с тиенилиденанилином<sup>100</sup> был получен 4-метил-2-(α-тиенил)-3,4 : 3',2'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (LXIII):

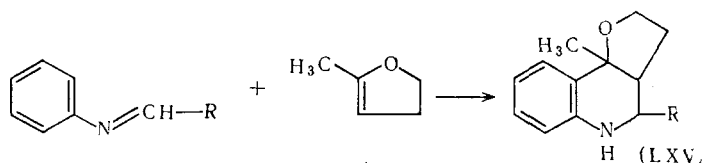


С бензилиден-α-нафтиламином<sup>100</sup> был получен аддукт (LXIV):



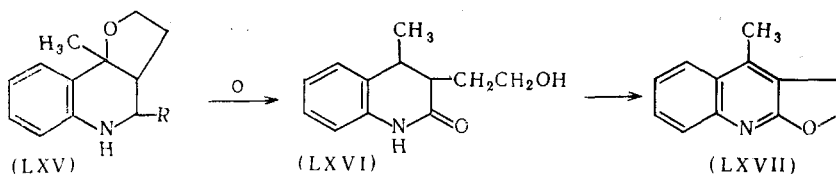
Реакции ненасыщенных эфиров с шиффовыми основаниями протекают стереоспецифично с образованием одного аддукта. Лишь в нескольких случаях были выделены в незначительном количестве низкоплавкие изомеры, ИК спектры которых были идентичны спектрам высокоплавких аддуктов<sup>104</sup>. Соотношение изомеров зависит от температуры реакции. При повышении температуры количество низкоплавкого изомера может стать преобладающим, как это было показано на примере реакции бензилиден-*p*-карбометоксианилина с дигидросильваном<sup>19</sup>.

С анилом коричневого альдегида и цитрала были получены аддукты (LXV), содержащие в положении 2 винильную группировку<sup>101</sup>:



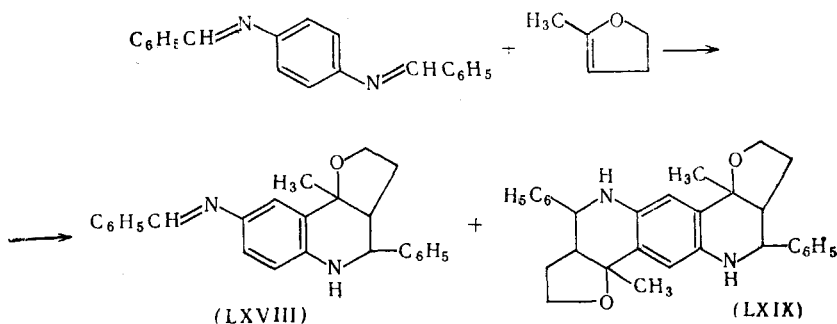
где R = —CH=CH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; —CH=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

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

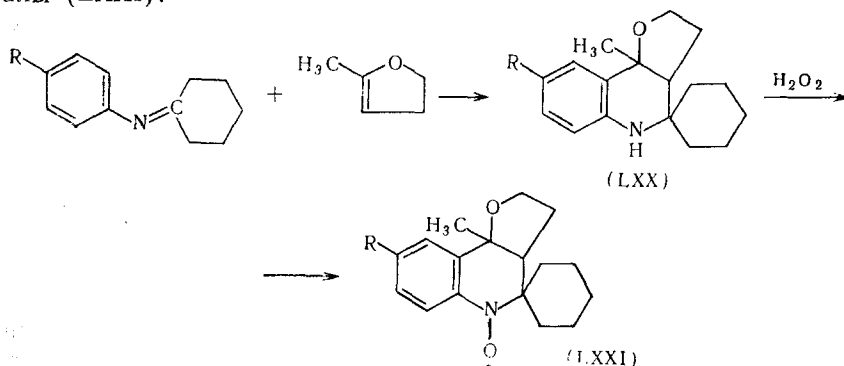


Этими превращениями доказывается строение аддуктов (LXV), которое было подтверждено также ИК спектрами.

При реакции дигидросильвана с бис-*N*-бензилиден-*p*-фенилендиамин<sup>19</sup> в зависимости от соотношения реагентов может быть получен моно- (LXVIII) или бис-аддукт (LXIX):



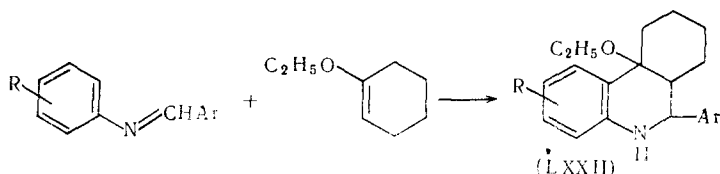
Реакция дигидросильвана с анилами циклогексанона<sup>101, 109, 110</sup> приводит к аддуктам (LXX), содержащим в положении 2 спироциклогексильный заместитель. Окислением их перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия были получены<sup>109-111</sup> стабильные азотокисные радикалы (LXXI):



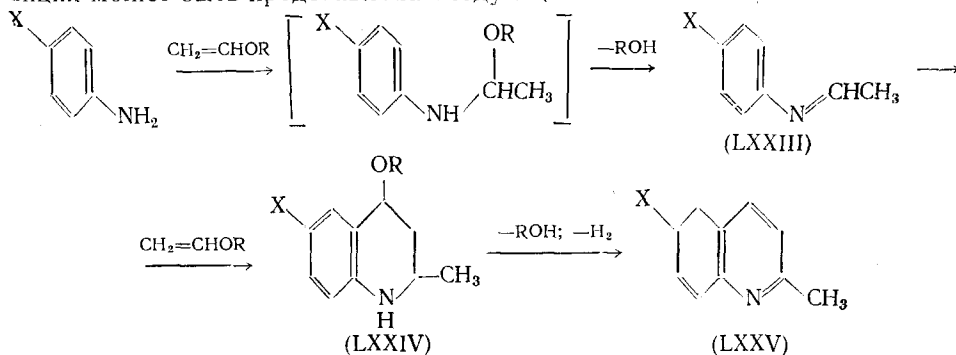
где  $R=H$ ,  $OCH_3$ .

Реакцией циклогексилиден- $\alpha$ - и циклогексилиден- $\beta$ -нафтиламина с дигидросильваном<sup>109</sup> 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 циклогексен-ил- $I$ -этиловым эфиром<sup>102</sup>, так как в этом случае в качестве аддуктов образуются гидрированные 9-арилфенантридины (LXXII).



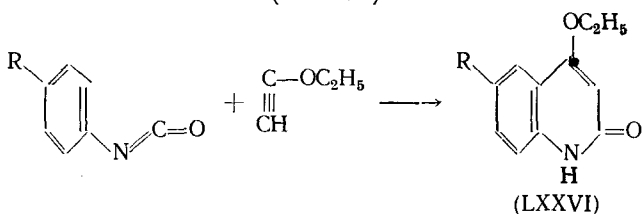
Поваров и Михайлов<sup>105</sup> показали, что анилы алифатических альдегидов способны к диеновым конденсациям с винилалкиловыми эфирами. Условия реакции были таковы, что анилы ацетальдегида (LXXIII) реагировали с винилалкиловыми эфирами в момент образования. Это имело место при реакции ароматических аминов с винилалкиловыми эфирами в присутствии фтористого бора. При этом образовались 4-алкокси-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  $\beta$ -нафтиламина с винилбутиловым эфиром был сразу получен 5,6-бензхинальдин.

Из других реакций азотистых гетеродиенов с ненасыщенными эфирами в литературе описано лишь несколько примеров конденсации этоксиацетилен с арилизоцианатами<sup>112, 113</sup>, в результате которых были получены 4-этоксихинолоны-2 (LXXVI):



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

#### 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. X. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, ЖФХ, **28**, 498 (1954).
6. W. Flaig, Ann., **568**, 1 (1950).
7. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 919.
8. H. C. Volger, J. E. Arens, Rec. trav. chim., **77**, 1170 (1958).
9. L. Wainberg, Chemical products, **26**, 23 (1963).
10. F. Bohlmann, Angew. Chem., **69**, 82 (1957).
11. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Высокомол. соед., **1**, 582 (1958).
12. C. Price, J. Zomprler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4747 (1953).
13. Р. Н. Лейси, Успехи органической химии, т. 2, «Мир», М., 1964, стр. 204.
14. M. Müller-Cunradi, K. Pieroh, Ам. пат. 2165962 (1939); С. А., **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. Banwell, N. Sheppard, J. J. Turner, 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. Геннич, 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 Fèvre, J. Chem. Soc., **1951**, 2583.
39. C. B. Moore, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **38**, 2816 (1963).
40. К. К. Ингольд, см.<sup>20</sup>, стр. 568.
41. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 62—75.
42. B. Eisler, A. Wassermann, J. Chem. Soc., **1953**, 979.
43. R. B. Woodward, J. J. Katz, Tetrahedron, **5**, 70 (1959).
44. C. Walling, J. Reisch, J. Am. Chem. Soc., **70**, 5819 (1958).
45. C. Walling, H. J. Schugar, 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. Berson, A. Remanick, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4947 (1961).
50. M. Mizuta, Y. Ichii, Kogyo Kagaku Zasshi, **66**, 1442 (1963).
51. Н. Непеcka, 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. Winternitz, G. Rouzier, C. r., **237**, 1529 (1953); **238**, 166 (1954).
61. А. И. Коновалов, ДАН, **162**, 343 (1965).
62. J. Sauer, H. Wiest, Angew. Chem., **74**, 353 (1962).
63. Г. Я. Кондратьева, Хуан Чжи-хэн, ДАН, **131**, 94 (1960).
64. P. Brocklehurst, Tetrahedron, **18**, 299 (1962).
65. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. А. Медянцеv, 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, Ber., **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. Trapp, 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**, 15879v (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. Goldman, 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. Stansbary, H. R. Guest, Ам. пат. 2931837 (1960); РЖХим, 1961, 17165.
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. Behun, 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. Decharu, Там же, 74, 2644 (1962).
98. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов, 2-я Межвузовская научно-техн. конференция 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. Караханов, Б. М. Михайлов, Там же, 1964, 179.
101. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, В. И. Григос, Р. А. Караханов, Там же, 1964, 1963.
102. Л. С. Поваров, Там же, 1966, 337.
103. Л. С. Поваров, В. И. Григос, Р. А. Караханов, 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. Аренс, Успехи органической химии, «Мир», М., 1964, стр. 113.
113. J. Nieuwenhuis, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 76, 999 (1957).

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