

УДК 547.314

**ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
С УЧАСТИЕМ π-ЭЛЕКТРОНОВ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ**

*C. A. Варташян и Ш. О. Баданян*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1563
I. Протропные перегруппировки ацетиленовых углеводородов . . . . .	1563
II. Анионотропные перегруппировки ацетиленовых спиртов . . . . .	1566
III. Ацетилен-алленовая перегруппировка . . . . .	1573
IV. Ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка . . . . .	1582
V. Перегруппировки ацетоацетатов и ацетатов ацетиленовых спиртов . . . . .	1582
VII. Перегруппировка ацетиленовых соединений, содержащих другие функциональные группы . . . . .	1583

**1. Введение**

После открытия реакции изомеризации ацетиленовых углеводородов, перегруппировка ацетиленовых соединений, содержащих самые разнообразные функциональные группы, стала предметом многочисленных исследований. Было установлено, что ацетиленовые, винилацетиленовые и диацетиленовые соединения, содержащие гидроксильную группу, галогены, серу, азот, фосфор и др., гладко подвергаются разнообразным перегруппировкам с образованием изомерных соединений. Большинство этих перегруппировок является уникальным, а часто единственным способом синтеза ранее недоступных новых классов непредельных спиртов, альдегидов, кетонов и других соединений.

Обзор достижений в области перегруппировок ацетиленовых соединений до настоящего времени в литературе отсутствует, за исключением статьи Ясиобедского<sup>1</sup>, где автор останавливается только на ацетилен-алленовой перегруппировке.

В предлагаемой статье мы попытались собрать и, по возможности, систематизировать накопленный к настоящему времени очень интересный и богатый материал, относящийся к данному вопросу.

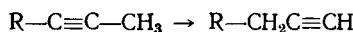
**I. ПРОТОТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В процессе синтеза ацетиленовых углеводородов из дигалоидалкилов Фаворским<sup>2</sup> было установлено, что вместо ожидаемых монозамещенных ацетиленов получаются дизамещенные. Из указанных данных автор пришел к заключению, что в условиях опыта происходит изомеризация тройной связи вдоль цепи. В дальнейшем он с сотрудниками<sup>3-8</sup> установил, что различные алкены-1 при нагревании со спиртовым раствором едкого кали до 170° изомеризуются в соответствующие алкены 2:

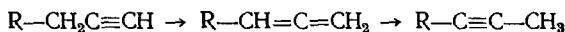


При нагревании дизамещенных ацетиленов с металлическим натрием происходит обратный процесс, то есть они превращаются в монозаме-

щенные ацетилены<sup>9-15</sup>:



Таким образом, Фаворский открыл очень интересную обратимую изомеризацию ацетиленовых углеводородов. Детальное изучение механизма этой реакции привело авторов к заключению, что она протекает через алленовые соединения по схеме:



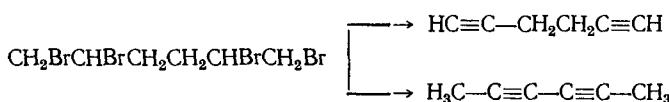
Прямыми подтверждением этого является то, что алленовые углеводороды в аналогичных условиях<sup>2, 10, 16-19</sup> изомеризуются в ацетилены.

В дальнейшем аналогичную перегруппировку наблюдали также при дегидрогалогенировании галогеноводородов амидом натрия<sup>20-23</sup>.

Изомерные превращения ацетиленовых углеводородов стали предметом изучения многочисленных исследователей<sup>24-47</sup>. На разнообразных примерах было показано, что тройная связь может мигрировать как в середину<sup>24-42</sup>, так и в конце цепи<sup>42-47</sup>.

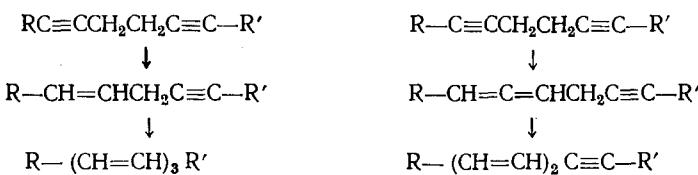
Надо отметить, что при дегидрогалогенировании твердой или расплавленной щелочью без растворителя указанная изомеризация протекает очень слабо или вообще не наблюдается<sup>16</sup>.

Установлено, что в ряде случаев реакция дегидрогалогенирования толигалогенсоединений часто приводит не к ожидаемым изолированным, а к сопряженным диацетиленам<sup>16, 48-52</sup>:



В последнее время рядом авторов<sup>53</sup> изучены также изомерные превращения различных диацетиленовых соединений.

Так, показано, что изолированные диацетилены при нагревании со щелочными агентами (едкое кали, амид натрия и др.) изомеризуются в сопряженные диацетилены<sup>53-55</sup>. При проведении реакции в присутствии третичного бутилата калия как винилацетиленовые, так и диацетиленовые углеводороды превращаются в сопряженные полиены и полиенины соответственно<sup>56, 57</sup>:

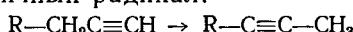


В присутствии *трет.*-бутилата калия различные циклические полиацетилены превращаются в сопряженные енины<sup>58-62</sup> или диены<sup>63</sup>.

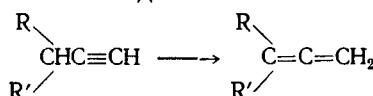
При перегруппировке ацетиленовых углеводородов, кроме указанных катализаторов были применены окиси металлов, флоридин и другие катализаторы<sup>64-80</sup>. Изомеризацию ацетиленовых<sup>7, 8, 81, 82</sup> или винилалкил-ацетиленовых<sup>83</sup> углеводородов наблюдали и при алкилировании их метилиодом в присутствии металлического натрия.

Обычно изомеризация ацетиленовых углеводородов протекает при 160—250°. При более низких температурах изомеризация не идет<sup>34, 84, 85</sup>. Экспериментально показано<sup>86</sup>, что изомеризация идет хорошо, если в монозамещенных ацетиленовых соединениях у ацетиленового углерод-

ногого атома стоит первичный радикал:

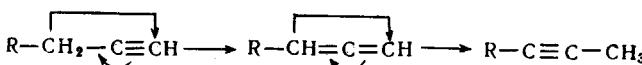


При вторичном заместителе у углеродного атома изомеризация проходит только до алленового соединения:

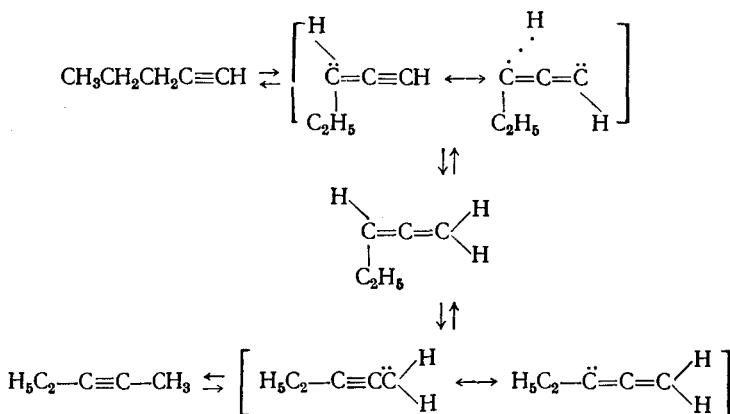


Если заместитель в этих соединениях является третичным радикалом, то изомеризация вообще не протекает.

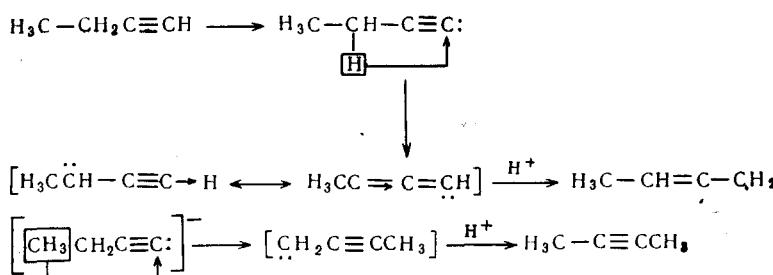
После детального изучения реакции взаимных превращений ацетиленовых соединений, Фаворский<sup>86</sup> пришел к заключению, что реакция изомеризации ацетиленов в спиртовых растворах протекает не путем присоединения и отщепления спирта, как он раньше предполагал<sup>2</sup>, а просто происходит перескок β-водородного атома с одновременным перемещением кратной связи.



По мнению Якобсона с сотрудниками<sup>75</sup> и других авторов<sup>87, 88</sup>, под действием щелочей происходит протонизация одного из подвижных атомов α-водорода ацетиленового или алленового соединения. В дальнейшем образовавшийся промежуточный карбониевый ион перегруппируется по схеме:



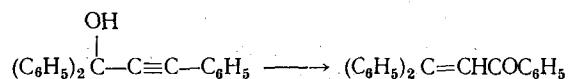
Мюллер<sup>89</sup> предполагает, что при изомеризации ацетиленовых соединений протон отщепляется не от метиленовой, а от метиновой группы; образовавшийся анион подвергается катионотропной или прототропной перегруппировке по схеме:



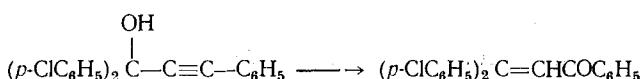
## II. АНИОНОТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

### 1. Перегруппировка ацетиленовых спиртов в $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенные кетоны. Перегруппировка Мейера — Шустера

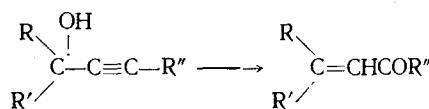
При изучении реакции хлористого ацетила с фенилэтинилдифенилкарбонолом Мейер и Шустер<sup>90</sup> выделили фенилбензальацитофенон:



Авторами было установлено, что при замене хлористого ацетила хлористым тионилом, хлористым водородом, уксусным ангидридом и серной кислотой единственным продуктом реакции является указанный кетон. На примере фенилэтинилди(*p*-хлорфенил)карбинала ими было показано, что в вышеуказанной перегруппировке мигрирует не ароматический радикал, а гидроксильная группа:

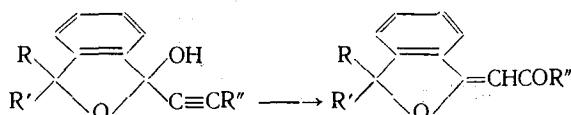


В дальнейшем подобного рода перегруппировке в присутствии различных кислых агентов были подвергнуты различные ацетиленовые спирты с алифатическими, алициклическими и ароматическими заместителями<sup>91—106</sup>:

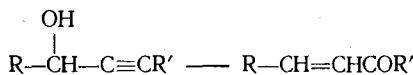


Для достижения лучшего выхода необходимо проводить реакции в растворителях; часто применяют диоксан, ацетон, спирты, эфиры органических кислот. В качестве катализаторов применяли кислоты — серную, муравьиную, сульфокислоты и другие.

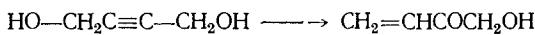
В последнее время Венус-Данилова с сотрудниками показала, что в реакцию Мейера — Шустера вступают и этинилпроизводные оксифиталинов<sup>107, 108</sup>:



Показано, что перегруппировка вторичных ацетиленовых спиртов протекает аналогично<sup>104</sup>:



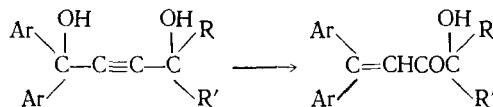
В случае ацетиленовых 1,4-гликолов перегруппировка приводит к получению  $\alpha$ -окси- $\alpha$ , $\beta$ -непредельных кетонов<sup>109—111</sup>:



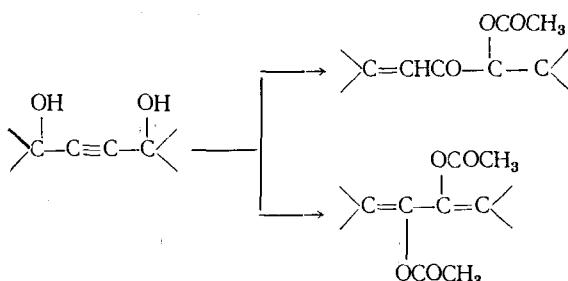
При проведении реакции в спиртовых растворах образуются  $\alpha$ -окси- $\beta$ -алкоксикетоны или фуранидоны<sup>110—117</sup>.

При перегруппировке первично-третичных ацетиленовых гликолов<sup>118—119</sup> в условиях реакции Мейера — Шустера перемещается та гидроксильная группа, которая связана с третичным атомом углерода.

В ацетиленовых гликолях с ароматическими и алифатическими заместителями при перегруппировке мигрирует гидроксильная группа, которая находится у углерода, связанного с ароматическим заместителем<sup>118–122</sup>:

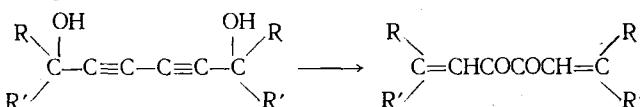


В случае алициклических и ароматических симметричных гликолей мигрируют обе гидроксильные группы с образованием ацетатов кетоспиртов или диацетатов енолов<sup>118, 123, 124</sup>:

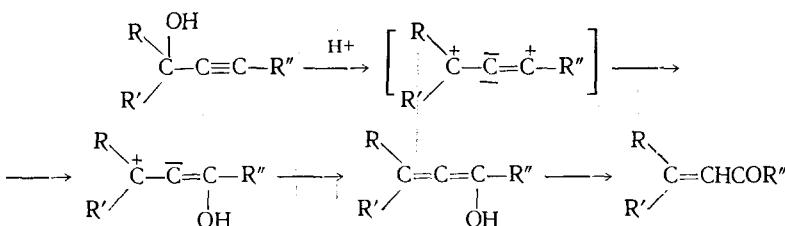


Во всех случаях когда реакция протекает в присутствии хлористого ацетила получаются ацетоксипроизводные полученных кетоспиртов.

Недавно было показано, что при нагревании диацетиленовых гликолей в растворе метанола в присутствии сернокислой ртути они подвергаются перегруппировке с образованием непредельных  $\alpha$ -дикетонов<sup>125</sup>:



Дорнов и Иче<sup>126</sup> предполагают, что перегруппировка Мейера — Шустера протекает по карбокатионному механизму с образованием промежуточного винилового спирта и последующей его изомеризацией в винилкетон:

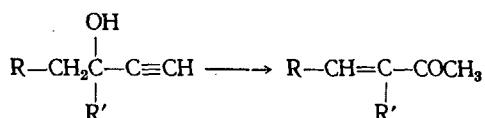


## 2. Перегруппировка ацетиленовых спиртов в $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенные альдегиды и кетоны

Перегруппировку ацетиленовых спиртов с активным ацетиленовым водородом впервые изучили Рупе и сотрудники. Ими было показано, что ацетиленовые спирты при взаимодействии с муравьиной кислотой перегруппируются в  $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенные альдегиды<sup>127–135</sup>:



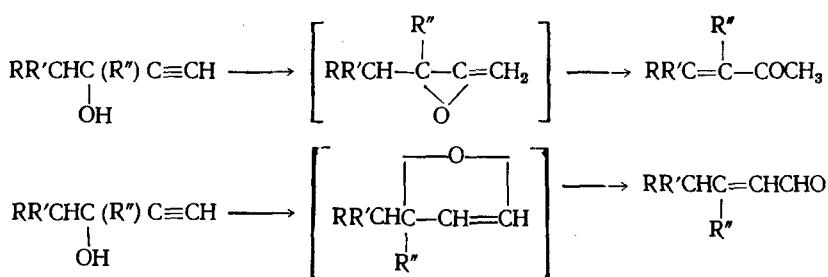
В последующих сообщениях<sup>136–138</sup> данные Рупе с сотрудниками не подтвердились. По сообщению указанных авторов при перегруппировке ацетиленовых спиртов с активным ацетиленовым водородом получаются не альдегиды, а  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны:



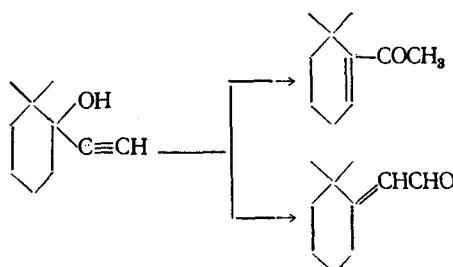
Надо отметить, что в вышеупомянутых работах нет убедительных данных об отсутствии изомерных альдегидов.

В более поздних сообщениях Рупе и сотрудники также упоминают о том, что при этом, наряду с альдегидами, образуются также кетоны<sup>131, 134, 139</sup>.

Для объяснения химизма образования альдегидов и кетонов авторы предлагают механизмы перегруппировки с промежуточным образованием окисных соединений<sup>134</sup>:



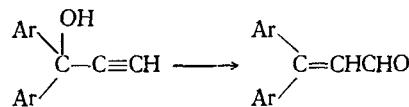
Чанли<sup>140</sup> убедительно показал, что при перегруппировке 1-этинилциклогексанола-1 и его производных, наряду с кетонами, образуются и соответствующие  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды, в частности, из 1-этинилциклогексанола-1 образуется 50% ожидаемого кетона и 0,8% альдегида, а из 2,2-диметил-1-этинил циклогексан-1-ола 56% кетона и 6% альдегида:



Несмотря на это, в ряде работ авторы утверждают, что при перегруппировке ацетиленовых спиртов с алифатическим<sup>141–146</sup>, алициклическим<sup>103, 141, 147–152</sup> и ароматическим<sup>153</sup> заместителями получаются только  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны. В других работах приведены данные о том, что при изомеризации ряда алифатических<sup>154–157</sup>, алициклических<sup>158–159</sup> ацетиленовых спиртов, наряду с кетонами, выделены соответствующие  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды.

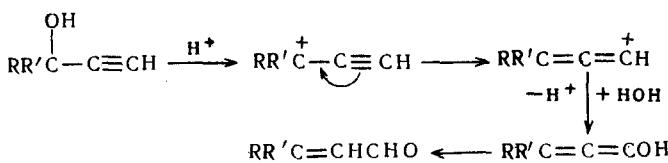
В противоположность вышеуказанным данным, перегруппировка ароматических ацетиленовых спиртов с активным ацетиленовым водородом

приводит к образованию, в основном, ожидаемых альдегидов<sup>104, 160–169</sup>:

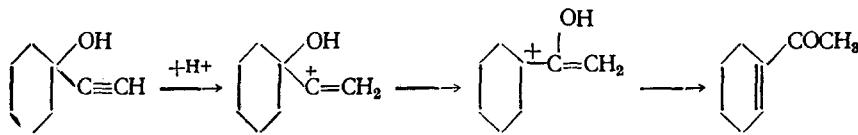


Согласно Бергману<sup>154</sup>, при катализитической изомеризации диметилэтилкарбинола в паровой фазе получается с 30%-ным выходом β-метилкротоновый альдегид. Опубликованы и другие данные о перегруппировке различных ацетиленовых спиртов в альдегиды или кетоны в присутствии разнообразных катализитических агентов<sup>170–176</sup>.

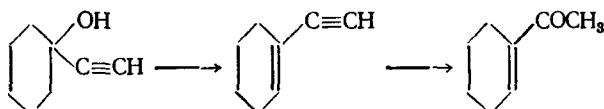
Механизм перегруппировки этинилкарбинолов Генион и сотрудники<sup>144</sup> представляют как аллильную перегруппировку:



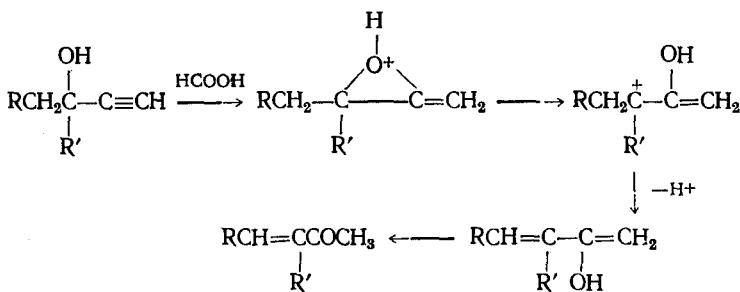
Ньюмен<sup>146, 155</sup> предполагает, что перегруппировка этинилкарбинолов в α,β-ненасыщенные кетоны протекает по карбокатионному механизму:



Другие считают<sup>138, 144, 177</sup>, что в условиях реакции ацетиленовые спирты дегидратируются в еинены, а последующая их гидратация приводит к образованию кетонов.



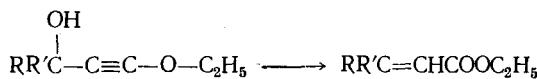
Образование α,β-ненасыщенных кетонов Грам и Гаммонд<sup>178</sup> объясняют следующей схемой:



Из вышеприведенного видно, что химизм образования альдегидов и кетонов из ацетиленовых спиртов не доказан. Для строгого доказательства направленности и механизма этой реакции требуются дополнительные исследования.

### 3. Перегруппировка алcoxиацетиленовых спиртов в эфиры $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кислот

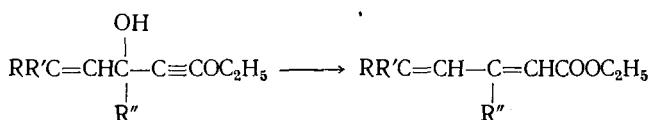
Алcoxиацетиленовые спирты в присутствии серной или соляной кислот претерпевают анионотропную перегруппировку с образованием эфиров  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот<sup>179-182</sup>:



Аренс и сотрудники<sup>183</sup> показали, что алcoxиацетиленовые спирты перегруппировываются также в присутствии слабоосновных аминов, в частности в присутствии нитроанилина.

В указанную реакцию вступают гетероциклические<sup>184</sup>, альдегидо-<sup>185</sup> и кето-<sup>186</sup> алcoxиацетиленовые спирты.

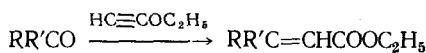
При перегруппировке винилалcoxиацетиленовых спиртов получаются эфиры диеновых кислот<sup>179, 180, 187</sup>:



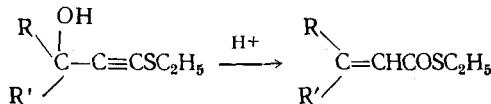
Спирты, у которых двойная связь находится в  $\beta$ ,  $\gamma$ -или более удаленном положении, подвергаются перегруппировке аналогичным образом<sup>187, 189</sup>.

Указанная реакция была применена для синтеза душистых веществ<sup>180, 190</sup>, стероидов<sup>191-196</sup> и терпенов<sup>197</sup>. Имеются и другие данные о перегруппировке различных алcoxи-ацетиленовых спиртов<sup>198, 199</sup>.

Было показано, что при взаимодействии карбонилсодержащих соединений с этоксиацетиленом в присутствии  $\text{BF}_3$ , образуются эфиры  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот<sup>200</sup>:

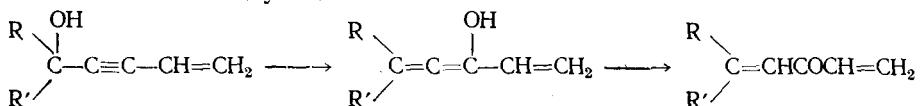


Аналогично в присутствии кислых агентов перегруппировываются и тиоацетиленовые спирты<sup>201, 202</sup>:



### 1. Перегруппировка винилацетиленовых и дивинилацетиленовых спиртов

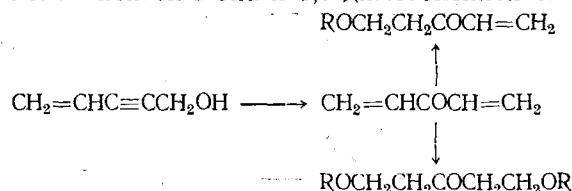
Назаров и сотрудники показали, что винилацетиленовые спирты в растворе ацетона в присутствии сернокислой ртути изомеризуются в дивинилкетоны по следующей схеме<sup>203, 204</sup>:



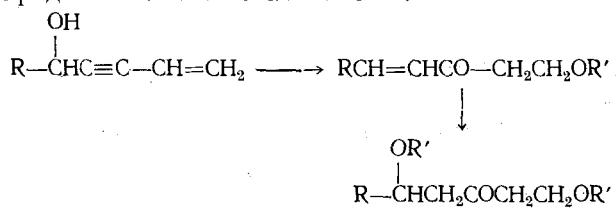
Эта реакция осуществляется с выходом кетона до 40% лишь в случае диметилвинилэтинилкарбинола. При увеличении молекулярного веса карбинола реакция протекает с трудом и выходы дивинилкетонов не превышают 5% вследствие побочных реакций, в частности дегидратации и циклодегидратации карбинола.

Позднее было установлено, что изомеризация винилацетиленовых спиртов исключительно легко протекает в растворе спиртов, способных присоединяться к дивинилкетонам. Катализаторами для этой изомеризации являются  $\text{BF}_3 \cdot \text{HgO}$  или сернокислая ртуть<sup>204, 205</sup>. Легкость изомеризации в указанных условиях (особенно в метаноле) объясняется тем, что образующиеся дивинилкетоны путем присоединения спиртов превращаются в  $\beta$ -алкоксикетоны и выходят из сферы реакции.

Изомеризация первичного винилэтинилкарбинола в указанных условиях приводит к образованию дивинилкетона. К последнему в условиях эксперимента присоединяются одна или две молекулы метанола с образованием 1-метокси-4-пентен-3-она и 1,5-диметоксипентен-3-она<sup>206</sup>:

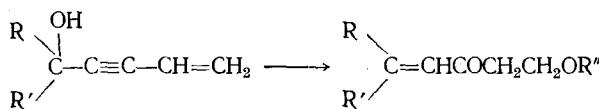


Вторичные винилэтинилкарбинолы в присутствии солей ртути в растворе спиртов изомеризуются в дивинилкетоны, которые легко присоединяют одну молекулу спирта по незамещенной винильной группе с образованием непредельных алкоксикетонов<sup>207</sup>:

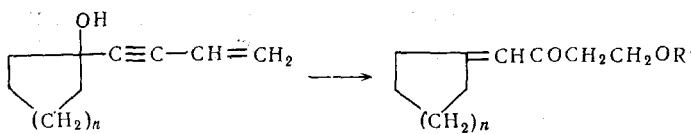


К  $\beta$ -алкоксивинилкетону под влиянием солей ртути может далее присоединиться вторая молекула спирта с образованием диалкоксикетонов.

Еще большая ступенчатость наблюдается в реакциях присоединения спиртов к  $\beta,\beta$ -диалкилдивинилкетонам. Так, при изомеризации третичных винилацетиленовых спиртов к образовавшимся дивинилкетонам обычно присоединяется только одна молекула спирта по незамещенной винильной группе и при этом, в основном, образуются соответствующие непредельные  $\beta$ -алкоксикетоны<sup>204, 205, 208, 209</sup>:



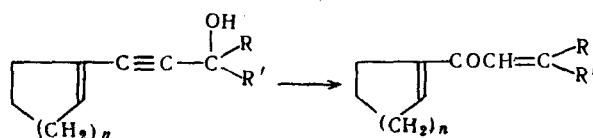
Показано, что алициклические винилацетиленовые спирты также перегруппировываются с образованием смеси соответствующих дивинил- и  $\beta$ -алкоксикетонов<sup>210, 211</sup>:



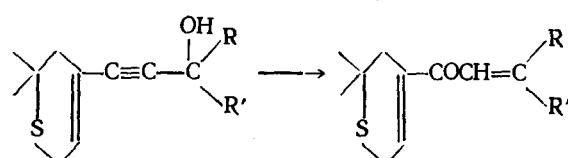
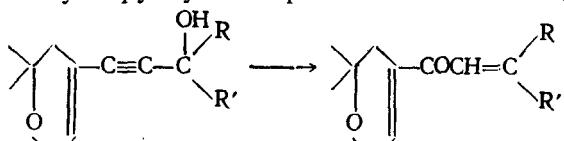
( $n=1,2$ )

Изомеризация  $\Delta'$ -циклогексенилэтинилкарбинолов<sup>212</sup>, а также  $\Delta'$ -цикlopентенилэтинилкарбинолов<sup>213</sup> приводит к образованию дивинилкето-

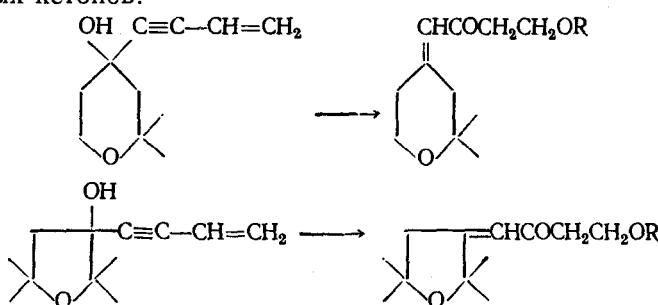
нов:



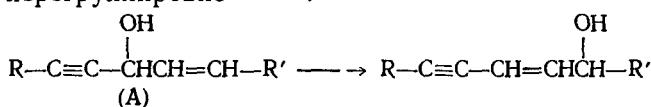
Аналогично протекает изомеризация винилацетиленовых спиртов, содержащих винильную группу в гетероциклическом кольце<sup>214-216</sup>:



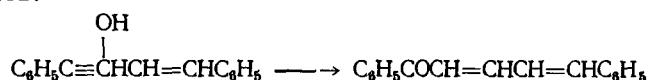
Опубликованы многочисленные данные о перегруппировке винилацетиленовых спиртов, содержащих разные заместители<sup>217-226</sup>. Установлено, что 4-винилэтинилтетрагидропиран-4-олы<sup>226, 227</sup>, а также винилацетиленовые фуранолы<sup>228</sup> подвергаются изомеризации с образованием ожидаемых кетонов:



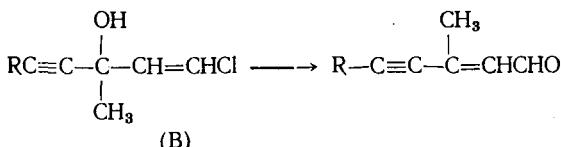
Интересно отметить, что винилацетиленовые спирты (A), в зависимости от характера заместителей, претерпевают или аллильную, или пропаргильную перегруппировку. Так, карбинолы (A) подвергаются аллильной перегруппировке<sup>229-248</sup>:



Если же R и R' являются электроноакцепторными атомами или группами, в частности хлором<sup>102</sup> или фенильными<sup>249</sup> радикалами, такие карбинолы претерпевают пропаргильную перегруппировку с образованием дивинилкетонов:



Пропаргильная перегруппировка наблюдается и в тех случаях, когда в карбинолах (A), где  $R=C_6H_5$ , а  $R'$  метильная<sup>249</sup> группа или водород<sup>169</sup>. Любопытно, что монохлорвинилацетиленовые спирты (B) в аналогичных условиях подвергаются аллильной перегруппировке<sup>250</sup>:



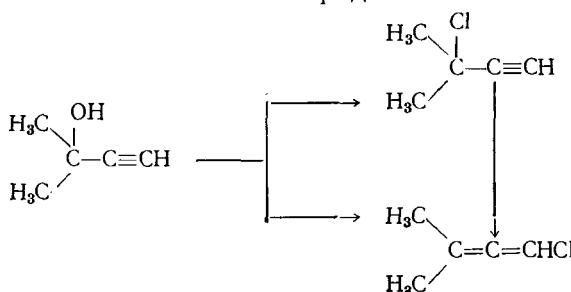
Установлено, что диацетиленовые карбинолы также перегруппированы аналогично<sup>104</sup>:



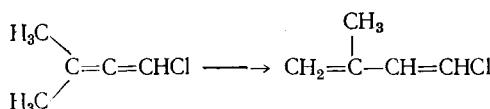
### III. АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

#### 1. Перегруппировка $\alpha$ -галоидацетиленов

Фаворский и Фаворская установили, что при взаимодействии диметилэтинилкарбинола с хлористоводородной кислотой в присутствии хлористой меди и хлористого аммония, наряду с ожидаемым хлорацетиленом, получается также алленовый хлорид<sup>251</sup>.



В дальнейшем было показано, что в указанных условиях действительно хлорацетилен перегруппируется в хлораллен<sup>252</sup>. Последний при длительном стоянии над хлористым аммонием и хлористой медью подвергается аллен-диеновой перегруппировке с образованием диенового хлорида<sup>252</sup>:

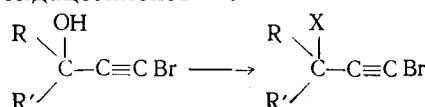


При изучении взаимодействия хлористого водорода с диметилэтинилкарбинолом Генион и сотрудники<sup>253</sup> показали, что если реакцию проводить в присутствии хлористого кальция, с хорошим выходом получается хлорацетилен. Однако при проведении реакции в присутствии хлористой меди и хлористого аммония основным продуктом реакции является аленилхлорид. Аналогичная картина наблюдается и с другими ацетиленовыми спиртами<sup>143, 254, 255</sup>. По данным Фаворской<sup>256-258</sup> и других<sup>143, 259-261</sup>, указанная реакция с бромистым водородом протекает аналогично. Кембел и сотрудники<sup>262</sup> показали, что при взаимодействии хлористого водорода с метилэтинилкарбинолом получаются ожидае-

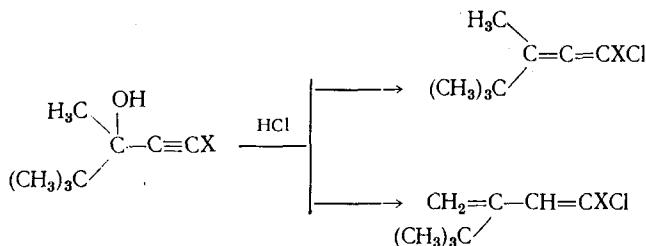
мые хлориды изомерного строения. Фаворская<sup>263</sup> показала, что если эту реакцию проводить в присутствии хлористой меди и хлористого аммония, образовавшийся хлорацетилен медленно перегруппировывается как в алленилхлорид, так и в диеновый хлорид. При проведении этой реакции без катализаторов<sup>143</sup> в основном получается хлорацетилен.

Реакция изомеризации идет еще медленнее с диэтилэтинилхлорметаном; если алленилхлорид все же получается, то он не перегруппированывается в диеновый<sup>264</sup>.

При гидрохлорировании метил-*трет.*-бутилэтинилкарбинола единственным продуктом реакции является алленилхлорид<sup>265</sup>. Диалкилбромэтинилкарбинолы реагируют с галоидводородами с образованием соответствующих галоидацитиленов<sup>266</sup>:



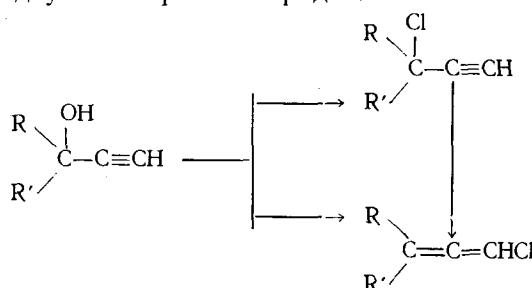
Установлено также, что метил-*трет.*-бутилгалогенэтинилкарбинолы с хлористым водородом дают алленовые хлориды<sup>267</sup>, однако соответствующие бромкарбинолы дают в основном диеновые бромиды:



Диалкилэтинилкарбинолы реагируют с хлористводородной кислотой<sup>268, 269</sup> или треххлористым фосфором<sup>270</sup> с образованием хлорацетиленка, однако, по данным других авторов<sup>92</sup>, при действии бромистого водорода на этот карбинол, наряду с бромацетиленами, получаются и алленовые галоидпроизводные.

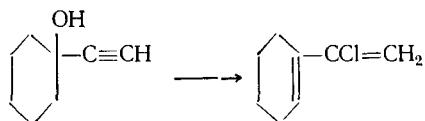
Все попытки осуществить эту реакцию с другими диалкилэтинилкарбинолами не увенчались успехом<sup>271, 272</sup>. Ацетилен-алленовая перегруппировка наблюдалась и при взаимодействии вторичных ацетиленовых спиртов с галогеноводородными кислотами<sup>255, 273</sup>.

Взаимодействие алифатических этинилкарбинолов с тиобилхлоридом<sup>273, 274</sup> или пятихлористым фосфором<sup>275</sup> в растворе эфира приводит к образованию двух изомерных хлоридов:

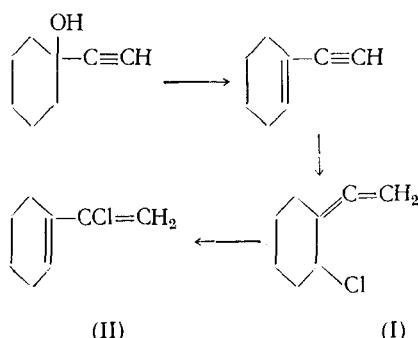


Надо отметить, что если при взаимодействии третичных ацетиленовых спиртов с  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PBr}_2]$  образуется алленовый бромид, то с вторичными и первичными ацетиленовыми спиртами образуются только бром-

ацетилены<sup>261</sup>. Джонс и сотрудники<sup>276</sup> указывают, что при взаимодействии хлористого тионила с этинилциклогексанолом в присутствии пиридина образуется *α*-хлорвинилциклогексен:

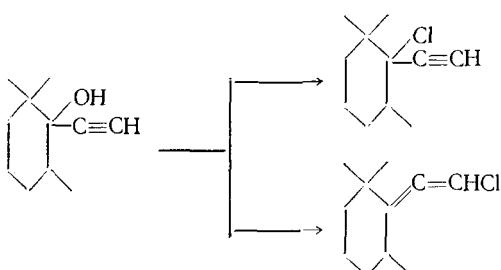


Нам кажется, что диеновый хлорид мог получиться путем дегидратации ацетиленового спирта с последующим присоединением хлористого водорода к образовавшемуся енину в положения 1,4 с образованием алленового хлорида (I). Последний в условиях опыта изомеризуется в диеновый хлорид (II):



Аналогично можно объяснить образование хлоридов в работе Бергмана и других<sup>275</sup>.

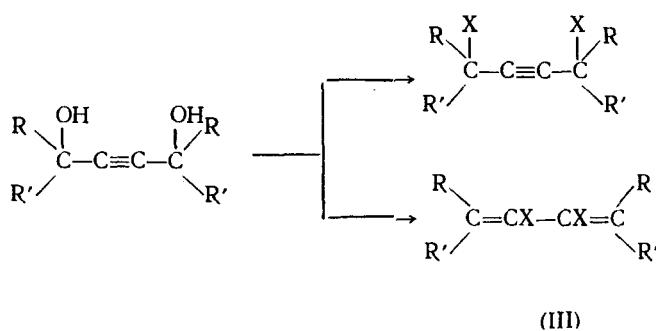
При взаимодействии этинилциклогексанола и других алициклических этинилкарбинолов с хлористым тионилом в присутствии пиридина в различных растворителях образуются как ацетиленовые, так и алленовые хлориды<sup>255, 272</sup>:



Ацетилен-алленовую перегруппировку наблюдали также при взаимодействии тионилхлорида с ароматическими ацетиленовыми спиртами<sup>278</sup>. Показано, что при нагревании пропаргилгалогенидов в присутствии солей меди, они перегруппировываются в галоидаллены<sup>279</sup>, при этом замечена также частичная изомеризация галоидных алленов.

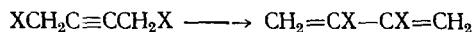
Имеются и другие данные о перегруппировке галоидацетиленов в галоидаллены<sup>280–285</sup>.

Реакция ацетиленовых гликолов с галоидводородными кислотами приводит к образованию диеновых дихлоридов<sup>286–302</sup> (III) по схеме:



Установлено, что при действии галогеноводородов на ацетиленовые 1,4-гликоли происходит замещение гидроксила на галоид и получаются ацетиленовые дигалоидпроизводные. Последние в условиях реакции подвергаются изомеризации в диеновые дигалоидные производные.

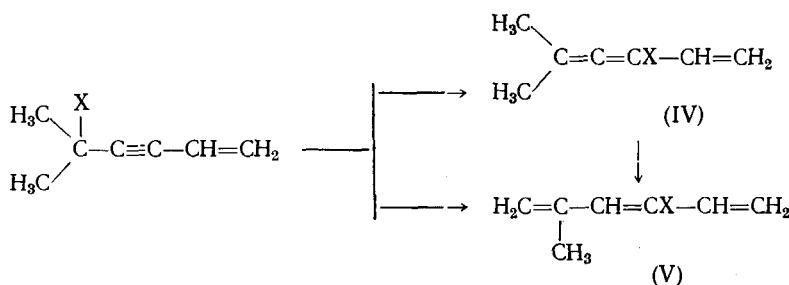
По данным Джонсона<sup>109</sup>, 1,4-диворм- или диодбутин-2 при стоянии превращаются в 2,3-дигалоидбутадиены:



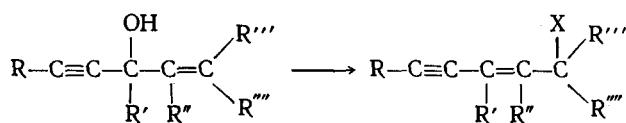
Аналогично перегруппировывается и 1,4-дихлорбутин в присутствии хлористой меди и хлористого аммония<sup>303</sup>.

Назаров и сотрудники<sup>304</sup> показали, что диметилвинилэтинилхлорметан при встряхивании с однохлористой медью и хлористым аммонием при комнатной температуре подвергается перегруппировке с образованием алленового (IV) и триенового (V) хлоридов.

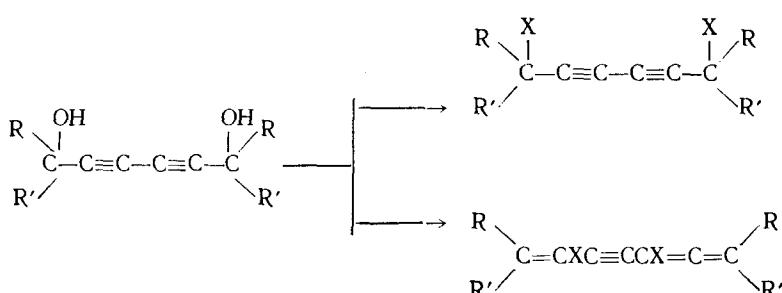
Интересно отметить, что при получении винилацетиленовых бромидов получаются только алленовые (IV) и триеновые (V) бромиды<sup>305</sup>:



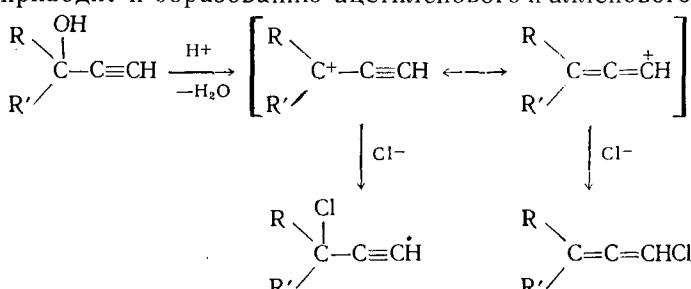
В противоположность этому при взаимодействии нижеприведенных винилацетиленовых карбинолов с хлористым водородом, хлористым тионилом или трехбромистым фосфором реакция протекает через аллильную перегруппировку<sup>236, 249, 306-310</sup>:



Диацетиленовые гликоли реагируют с хлористоводородной кислотой с образованием диацетиленовых и диалленовых хлоридов<sup>311</sup>:

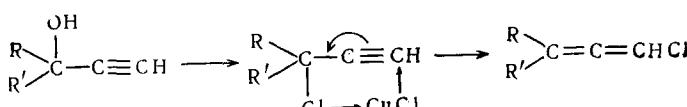


Интересно то, что через перегруппировку протекает и реакция галогеноводородных кислот с диэтилхинолами<sup>312, 313</sup>. Механизм перегруппировки Генион и сотрудники<sup>253, 314-317</sup> представляют следующим образом. Под влиянием протона вначале отщепляется гидроксил от карбокила с образованием карбокатиона; присоединение хлор-аниона к последнему приводит к образованию ацетиленового и алленового хлоридов:

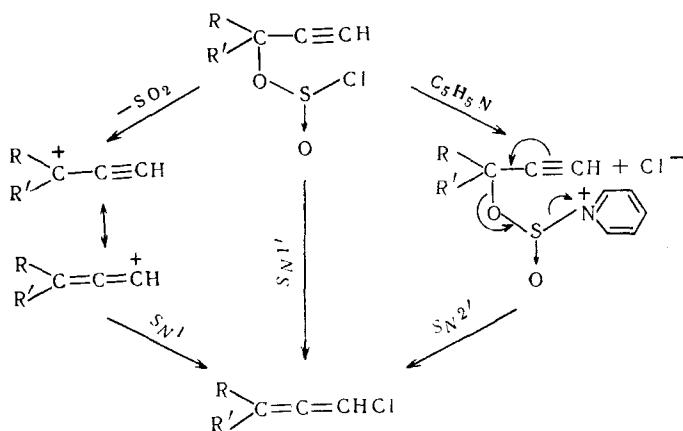


Аналогично рассматривают изомеризацию хлорацетиленов и другие авторы<sup>302, 318, 319</sup>.

Изомеризация хлорацетиленов под влиянием катализаторов по Гениону с сотрудниками<sup>253, 315</sup> мало вероятна, учитывая линейную структуру ацетиленовых соединений:

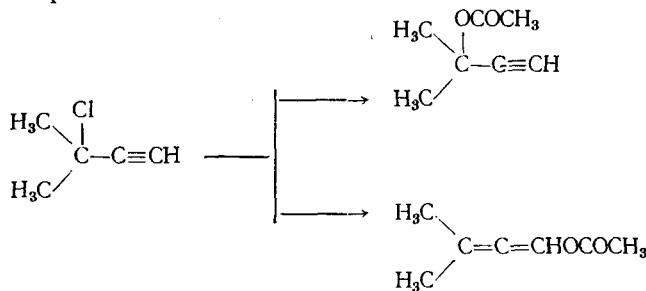


Другие авторы<sup>255, 320</sup> предполагают, что алленовый хлорид может образоваться как по  $S_N1$ -, так и по  $S_N2'$ -механизмам:

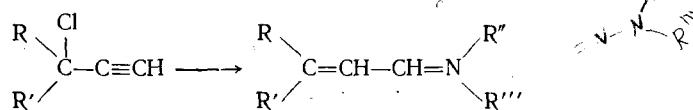


## 2. Перегруппировка при замещении галогена в $\alpha$ -галоидацетиленах

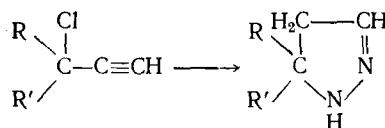
При нуклеофильном замещении хлора в  $\alpha$ -хлорацетиленах конечным продуктом реакции часто являются соответствующие алленовые соединения. Так, при взаимодействии ацетата натрия с диметилэтинилхлорметаном наряду с ацетатным производным ацетиlena, получается ацетат алленового спирта<sup>321</sup>:



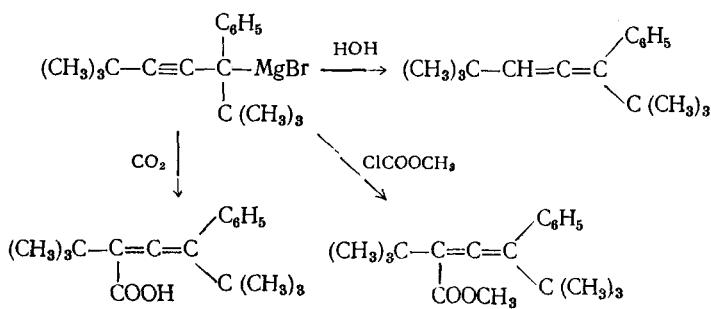
В последнее время было установлено, что ацетиленовые хлориды с замещенными гидразинами образуют гидразоны изомерных альдегидов<sup>322</sup>:



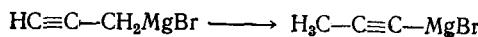
С незамещенным гидразином вместо ацетиленовых гидразинов получены 5,5-диалкил- $\Delta^2$ -пиразолины<sup>323</sup>:



Марвел и сотрудники<sup>92</sup> установили, что при гидролизе комплекса Йоцича, полученного из ацетиленового хлорида, вместо ацетиленового углеводорода получается соответствующий алленовый углеводород. Ацетилен-алленовая перегруппировка наблюдается и при взаимодействии комплекса Йоцича с углекислотой или с метилхлорформиатом<sup>92</sup>:



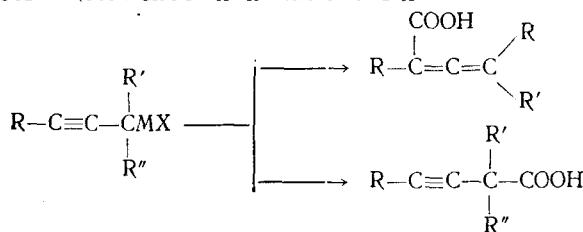
Установлено, что при получении магниевых или натриевых производных из пропаргилбромидов, изомеризация не наблюдается, однако при стоянии магний-пропаргильный комплекс изомеризуется в пропинильный<sup>324</sup>:



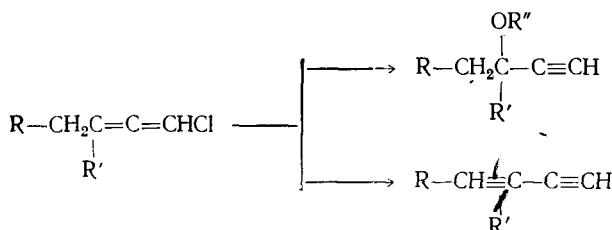
Однако при получении цинкпропаргилбромида образуется смесь ацетиленового и алленового производных, а с алюминием получается только производное алленового строения<sup>324, 325</sup>:



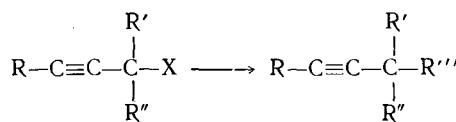
При взаимодействии пропаргильных комплексов Гриньяра с  $\text{CO}_2$  получается смесь ацетиленовых и алленовых кислот<sup>324, 326-331</sup>:



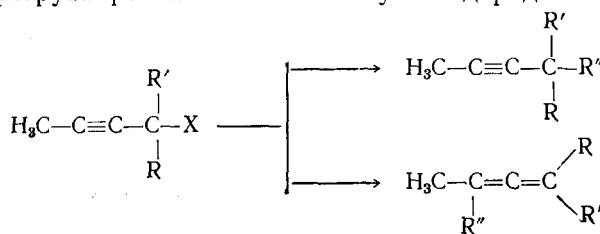
В галоидакетиленах с атомом галоида в  $\beta$ - или других положениях изомеризацию не наблюдали<sup>332</sup>. Надо отметить, что ацетилен-алленовая перегруппировка не происходит при получении простых эфиров из соответствующих ацетиленовых хлоридов и спиртов в присутствии щелочей<sup>314, 333</sup>, а также при замещении галоида в различных пропаргилгалогенидах разнообразными агентами (амины, алкоголиры, соли кислот, натрий-ацетоуксусный и натрий-малоновые эфиры<sup>324</sup>). В противоположность этому, при замещении алленовых хлоридов гидроксильной<sup>252, 255, 333</sup> или алcoxильной<sup>314</sup> группой реакция протекает с перегруппировкой:



Было показано, что при взаимодействии ацетиленовых хлоридов с комплексами Гриньяра получаются нормальные продукты замещения<sup>334-336</sup>:

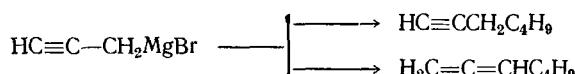


Однако при более детальном изучении указанной реакции, Захарова заметила, что наряду с нормальным продуктом замещения получаются продукты перегруппировки — алленовые углеводороды<sup>337-339</sup>:



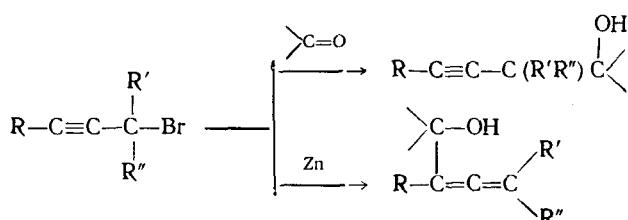
В дальнейшем вышеуказанные данные были подтверждены другими авторами<sup>324, 340–345</sup> на различных примерах с первичными, вторичными и третичными ацетиленовыми хлоридами. При этом в некоторых случаях алленовые углеводороды являются основными продуктами реакции<sup>346</sup>.

Перегруппировка протекает и при взаимодействии пропаргилмагний-бромида с дибутилсульфатом<sup>347</sup>:



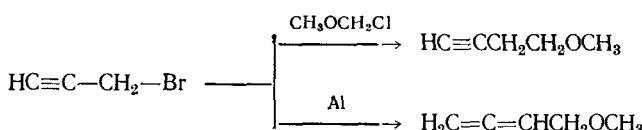
Литий- или натрийацетилениды реагируют с бензилхлоридом с образованием алленовых соединений<sup>348</sup>.

Ацетиленовые галогениды в присутствии цинка конденсируются с альдегидами и кетонами с образованием β-оксиацетиленов или алленов<sup>325, 349–351</sup>:

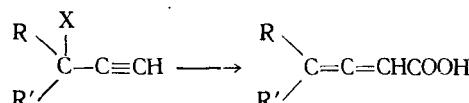


Аналогично реагируют вышеуказанные галогениды с эфирами<sup>352</sup> и амидами<sup>349</sup> кислот в присутствии металлического магния.

Интересно отметить, что алленовые комплексы Гриньяра в указанных условиях образуют в основном ацетиленовые спирты<sup>325, 349, 353, 354</sup>. Комплекс пропаргилбромида с алюминием вступает в реакцию с хлорметиловым эфиром с образованием смеси ацетиленового и алленового эфиров<sup>325</sup>:

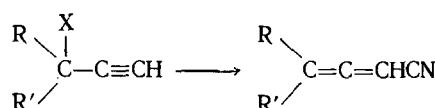


При взаимодействии α-галоидацетиленов с карбонилом никеля в растворе этанола или воды происходит ацетилен-алленовая перегруппировка с образованием соответствующих алленовых кислот или их эфиров<sup>355, 356</sup>:

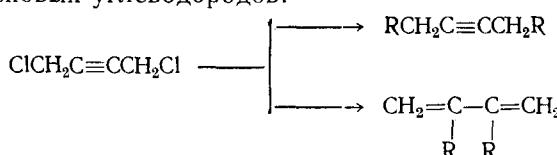


Показано, что в одинаковых условиях хлораллены не вступают в реакцию<sup>355</sup>, следовательно предварительная перегруппировка хлорацетиленов в хлораллены и последующее протекание реакции исключается.

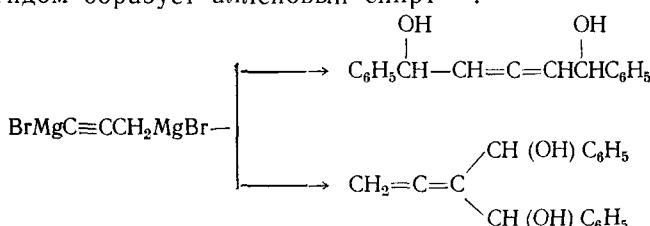
По патентным данным<sup>357</sup> α-галоидацетилены реагируют с цианистым натрием так, что получаются алленовые нитрилы:



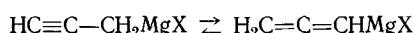
Левина с сотрудниками<sup>358–360</sup> показали, что при взаимодействии 1,4-дихлорбутина с алкилмагнийбромидами получается смесь ацетиленовых и 1,3-диеновых углеводородов:



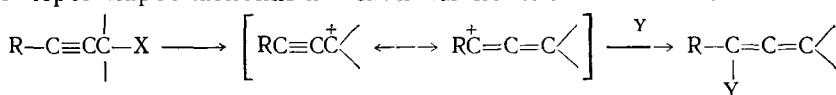
Было установлено также, что димагний-производное пропаргилбромида с бензальдегидом образует алленовый спирт<sup>324</sup>:



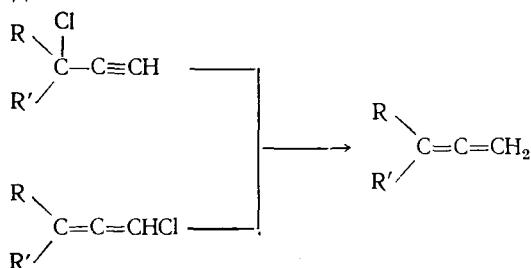
Образование алленовых спиртов из ацетиленовых галогенидов Годмар объясняется прототропной изомеризацией промежуточных комплексов Гриньара<sup>324</sup>:



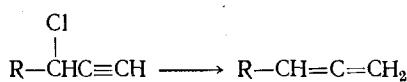
Однако, по мнению многих авторов, указанные перегруппировки протекают через карбокатионный механизм по схеме<sup>302, 324, 361</sup>:



Гинзбургом<sup>362, 363</sup> было показано, что при восстановлении  $\alpha$ -галоид-ацетиленов цинком, вместо ожидаемых ацетиленовых углеводородов, получаются алленовые. Последние получаются также при восстановлении алленовых хлоридов:



Аналогично протекает реакция и с вторичными ацетиленовыми хлоридами<sup>364, 365</sup>:



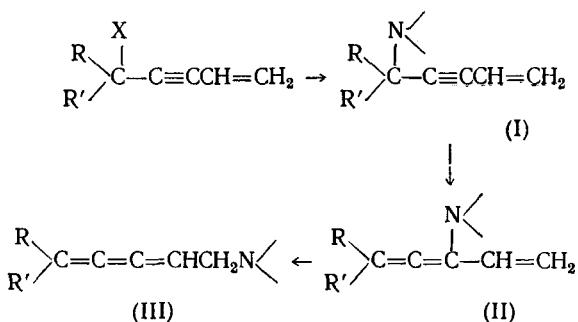
Пропаргилбромид в указанных условиях восстанавливается в смесь аллена и метилацетиlena<sup>273, 366, 367</sup>:



Аналогичная реакция наблюдается при восстановлении хлорацетиленов металлическим цинком, амальгамой магния и серебра, а также литийалюминийгидридом 75, 273, 361, 367–369. Подобным образом восстанавливаются винилацетиленовые и диацетиленовые галогениды<sup>370</sup>. В ряде работ<sup>361, 364</sup> обсуждается механизм восстановления хлорацетиленов вышеуказанными агентами.

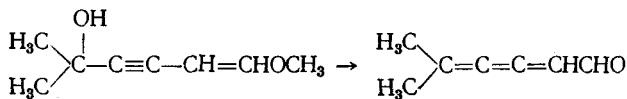
#### IV. АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕН-КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

В последнее время было установлено, что различные винилацетиленовые хлориды при комнатной температуре гладко вступают в реакцию с аминами как в присутствии воды, так и в разных растворителях: при этом получается смесь винилацетиленовых (I), алленовых (II) и кумуленовых (III) аминов<sup>371–374</sup>:



Установлено, что в присутствии эквимолекулярного количества аминов в продуктах реакции увеличивается количество кумуленового амина<sup>372</sup>. Реакция протекает гладко при 20–25° в течение нескольких дней. Показано, что в условиях реакции винилацетиленовые и алленовые амины подвергаются перегруппировке с образованием алленовых и кумуленовых аминов.

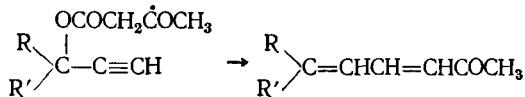
Недавно было установлено, что при медленной перегонке диметилметоксивинилэтинилкарбинола в присутствии бисульфата калия получается кумуленовый альдегид<sup>375, 376</sup>:



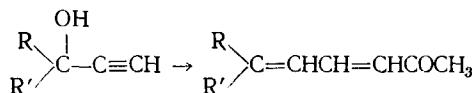
Получение кумуленов из ацетиленовых и диацетиленовых гликолей и дигалоидпроизводных — другой вид перегруппировки с участием π-электронов тройной связи. По этому вопросу имеется обзорная статья<sup>377</sup>, мы на них останавливаться не будем.

#### V. ПЕРЕГРУППИРОВКА АЦЕТОАЦЕТАТОВ И АЦЕТАТОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

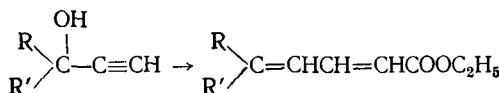
Показано, что ацетоацетаты ацетиленовых спиртов декарбоксируются при нагревании до 160–200° с образованием диеновых кетонов<sup>378, 379</sup>:



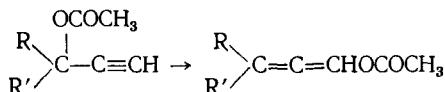
Позже было установлено, что эта реакция протекает также при непосредственном нагревании третичных ацетиленовых спиртов с ацетоуксусным эфиром<sup>380, 381</sup>:



Преображенский и сотрудники<sup>382</sup> показали, что в реакцию с ацетиленовыми спиртами вступает также малоновый эфир, в результате образуются эфиры диеновых кислот:

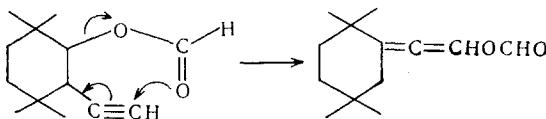


Было показано также, что при пиролизе ацетатов или формиатов<sup>383–386</sup> этинилкарбинолов в токе азота вследствие перегруппировки получаются ацетаты алленовых карбинолов:



В ряде работ обсуждается механизм вышеуказанной реакции. Одни авторы считают, что она протекает без образования промежуточных виниловых эфиров, другие<sup>387–398</sup> объясняют образование конечных продуктов через кляйзеновскую перегруппировку виниловых эфиров.

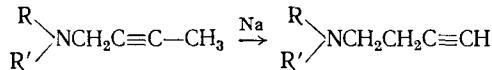
Механизм перегруппировки ацетатов ацетиленовых спиртов Ландор и другие<sup>150</sup> представляют как циклический перенос по схеме:



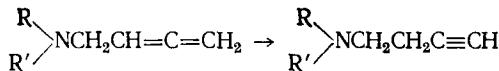
С этим вопросом более подробно можно ознакомиться в работах<sup>389, 390</sup>.

## VI. ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДРУГИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

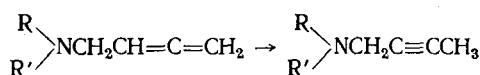
Бабаян с сотрудниками установили, что 1-диалкиламинобутин-2 в растворе эфира в присутствии металлического натрия при комнатной температуре легко изомеризуется в 1-диалкиламинобутин-3<sup>391, 392</sup>.



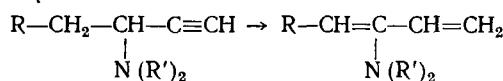
Алленовые амины в вышеуказанных условиях также подвергаются изомеризации с образованием ацетиленовых аминов<sup>393</sup>:



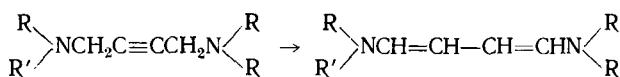
При нагревании алленовых аминов в присутствии оснований изомеризация протекает в обратном направлении<sup>394</sup>:



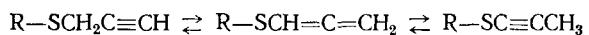
При нагревании 3-диалкиламиноалленов-1 в присутствии окиси алюминия и 1% Fe(OH)<sub>3</sub> они перегруппировываются в соответствующие диеновые амины<sup>394, 395</sup>:



При пропускании 1,4-бис-диалкиламиноалленов-2 над катализатором Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>396</sup> при 320—330°, а также в присутствии металлического натрия<sup>397</sup> происходит изомеризация с образованием диеновых аминов.



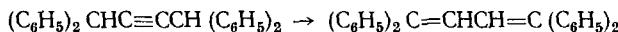
Показано, что ацетиленовые тиоэфиры также подвергаются изомеризации<sup>398</sup> в присутствии оснований:



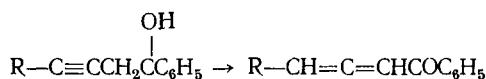
Аналогично перегруппировывается 1,4-дифеноксибутин-2 при нагревании с третичным бутилатом калия<sup>399</sup>:



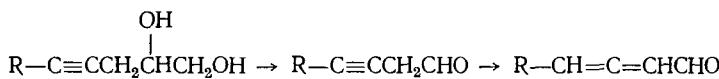
1,1,4,4-Тетрафенилбутин-2 в присутствии этилата натрия изомеризуется в 1,1,4,4-тетрафенил-2,3-бутадиен<sup>400</sup>:



Показано, что при окислении ацетиленовых карбинолов или кетокарбинолов, вместо ожидаемых ацетиленовых кетонов, получаются алленовые кетоны<sup>399, 401</sup>:

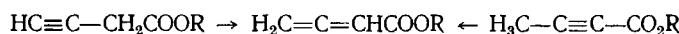


Аналогичное явление наблюдал Винтер<sup>402</sup> при окислении ацетиленовых гликолей натрия:

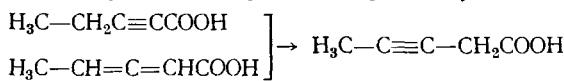


В литературе имеются указания<sup>403</sup> о перегруппировке ацетиленовых альдегидов в алленовые. Однако другие данные<sup>404, 405</sup> отрицают такую изомеризацию.

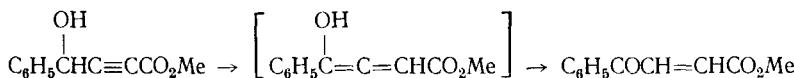
Джонсоном и сотрудниками на многочисленных примерах изучены прототропные превращения ацетиленовых кислот. Было показано, что пропаргилкарбоновая кислота или ее эфиры, а также пропинилкарбоновая кислота в присутствии поташа перегруппировывается в алленкарбоновую кислоту или ее эфиры<sup>406</sup>:



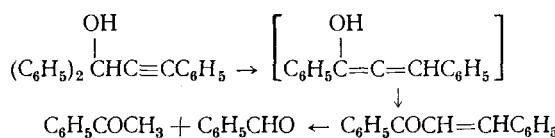
Однако установлено, что бутин-2-карбоновая или бутадиен-2,3-карбоновые кислоты изомеризуются в бутин-3-карбоновую кислоту<sup>407</sup>:



Ацетиленовые оксикислоты в присутствии аминов также перегруппируются в алленовые<sup>408</sup>:

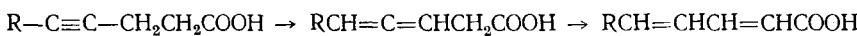


Любопытно, что в присутствии едкого кали ацетиленовые спирты с ароматическим заместителем через прототропную перегруппировку превращаются в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны<sup>409</sup>:

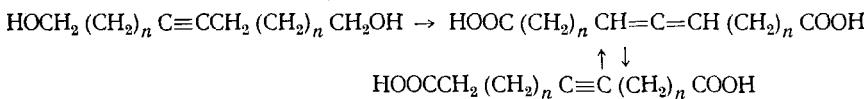


где  $R=P=BrC_6H_4, CH_3OC_6H_4$

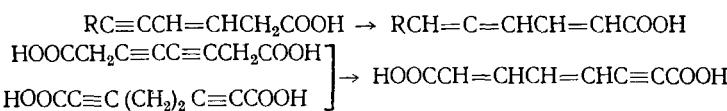
Установлено, что ацетиленовые кислоты, в которых тройная связь более удалена от карбоксильной группы, подвергаются перегруппировке с образованием соответствующих алленовых и диеновых кислот<sup>407</sup>:



При окислении ацетиленовых гликолов с помощью  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Джонс и сотрудники<sup>410</sup> выделили изомерные алленовые кислоты:



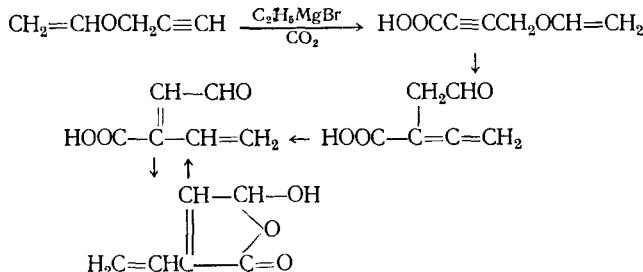
Винилацетиленовые<sup>350</sup> и диацетиленовые<sup>411</sup> кислоты в присутствии оснований через прототропную перегруппировку превращаются в соответствующие алленовые и диеновые кислоты:



Изомеризация сопряженных диацетиленовых кислот приводит к получению полиеновых кислот<sup>411</sup>:

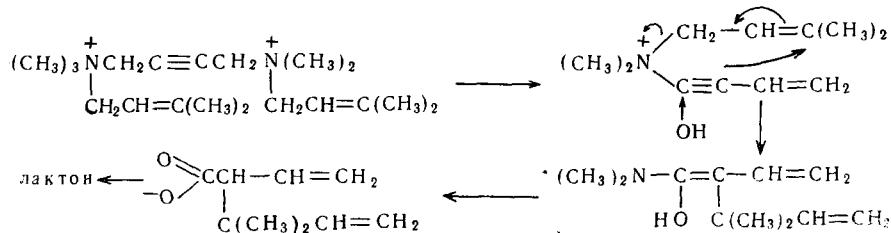


Недавно было показано, что винилпропаргиловые эфиры вступают в реакцию клайзеновской перегруппировки по схеме<sup>412</sup>:

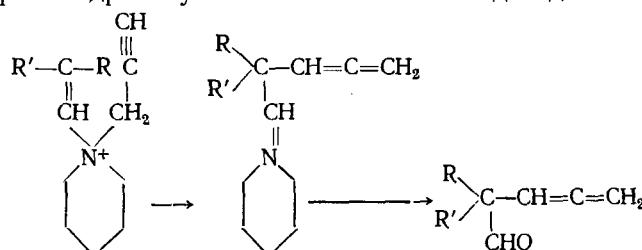


По данным авторов<sup>412, 413</sup> в эту реакцию вступают и другие винил-пропаргиловые эфиры, в частности пропаргилацеталь изомасляного альдегида. Показано также, что 1,4-бис-дифениловые эфиры 2-бутиндионала-1,4 при нагревании в диэтиланилине подвергаются клайзеновской перегруппировке<sup>414</sup>.

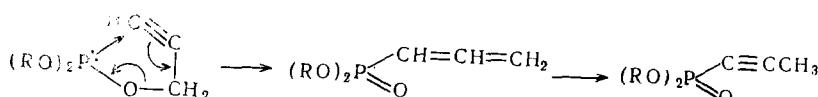
Бабаян и сотрудники<sup>415</sup> показали, что четвертичные аммониевые основания, содержащие  $\beta,\gamma$ -ацетиленовые и аллильные радикалы, под влиянием водных щелочей образуют кислоты или соответствующие лактоны по схеме:



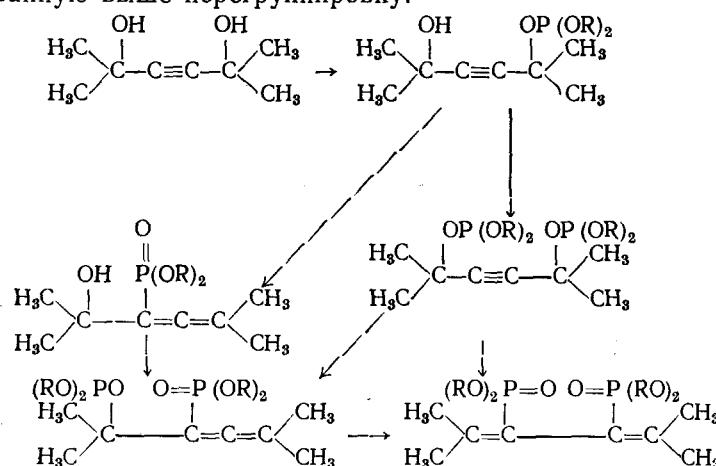
По данным Опица<sup>416</sup> пропаргил-виниловые основания подвергаются клайзеновской перегруппировке с образованием промежуточных енаминов, которые гидролизуются в алленовые альдегиды:



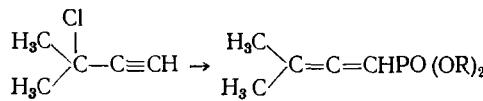
Пудовик и сотрудники<sup>417</sup> показали, что диалкил- $\beta,\gamma$ -пропинилфосфиты при стоянии изомеризуются в диалкиловые эфиры  $\alpha,\beta$ -пропинилфосфиновой кислоты:



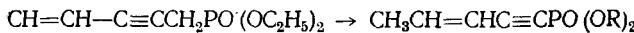
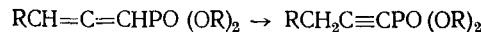
Показано, что фосфорные эфиры бутиндилолов<sup>418, 419</sup> также претерпевают описанную выше перегруппировку:



Аналогичные данные были получены при взаимодействии диметилэтинилхлорметана с триалкилфосфитом<sup>420</sup>:



Ацетилен-алленовую перегруппировку наблюдали при взаимодействии ацетиленовых карбинонов с  $\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}$ ,  $\text{R}_1\text{PCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ <sup>421</sup>. Алленовые и ацетиленовые эфиры фосфиновых кислот при нагревании в присутствии катализитического количества этилата натрия легко подвергаются прототропной изомеризации<sup>422</sup>:



Авторы указывают, что эти перегруппировки протекают более гладко, чем перегруппировка соответствующих этиленовых эфиров фосфорной кислоты<sup>423</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Jasiobedzki, Wiadom. Chem., **17**, 647 (1963).
2. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **19**, 414 (1887).
3. А. Е. Фаворский, К. И. Дебу, Там же, **22**, 436 (1890).
4. А. Е. Фаворский, К. И. Дебу, Там же, **29**, 77 (1897).
5. А. Е. Фаворский, Д. Буконт, Там же, **29**, 76 (1897).
6. А. Е. Фаворский, Е. Оппель, Там же, **50**, 67 (1918).
7. А. Е. Фаворский, О. П. Алексеева, П. В. Ивацкин, Там же, **50**, 160 (1918).
8. А. Е. Фаворский, О. П. Алексеева, П. В. Ивацкин, Там же, **50**, 557 (1918).
9. А. Е. Фаворский, Там же, **18**, 319 (1886).
10. А. Е. Фаворский, Там же, **19**, 553 (1887).
11. A. E. Faworski, J. prakt. Chem., (2), **37**, 417 (1888).
12. А. Е. Фаворский, Изв. АН СССР, ОХН, **1937**, 980.
13. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **20**, 445 (1888).
14. A. E. Faworski, J. prakt. Chem., (2), **37**, 382 (1888).
15. А. Е. Фаворский, Ж. И. Иович, Там же, **29**, 30 (1897).
16. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **23**, 283 (1891).
17. А. Е. Фаворский, Там же, **50**, 43 (1918).
18. M. M. Bouis, Ann. chim., [10], **9**, 402 (1928).
19. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, Усп. химии, **30**, 493 (1961).
20. M. Bourguet, C. r., **176**, 751 (1923).
21. M. Bourguet, C. r., **178**, 1984 (1924).
22. M. Bourguet, Ann. chim. Phys., [10], **3**, 191 (1925).
23. M. Bourguet, Там же, **10**, **3**, 325 (1925).
24. J. Welt, Ber., **30**, 1484 (1897).
25. F. Krafitt, Там же, **17**, 1371 (1884).
26. F. Krafitt, L. Reuter, Там же, **29**, 2232 (1896).
27. F. Krafitt, Там же, **29**, 2232 (1896).
28. F. Krafitt, G. Heizmann, Там же, **33**, 3586 (1900).
29. A. Desgrez, Ann. chim. Phys., [7], **30**, 237 (1894).
30. E. Andre, Bull. Soc. chim. France, [4], **9**, 192 (1912).
31. H. Thomas, C. Mannich, Ber., **36**, 2544 (1903).
32. В. Егорова, ЖРХО, **43**, 1117 (1911).
33. Б. Ф. Заберг, ЖОХ, **5**, 1016 (1935).
34. B. Greedy, Ann. chim., [11], **4**, 5 (1935).
35. Л. И. Гинзбург, ЖОХ, **8**, 1029 (1938).
36. M. L. Sherriff, E. H. Launspach, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2562 (1938).
37. R. Lespieau, Bull. Soc. chim. France, [4], **29**, 528 (1921).
38. W. J. Ball, S. R. Landor, J. Chem. Soc., **1962**, 2298.
39. Пат. ФРГ 1093350 (1961); С. А., **55**, 19785 (1961).
40. Ch. Prevost, S. William, C. r., **225**, 948 (1962).
41. S. William, C. r., **256**, 2426 (1963).

42. Р. Л. Левина, Е. А. Викторова, Реакции и методы исслед. орг. соед., Госхимиздат, М., 1958, т. 7, стр. 7.
43. Г. Г. Густавсон, Н. Демянов, ЖРХО, **20**, 615 (1888).
44. Б. К. Мережовский, Там же, **45**, 1940 (1913).
45. Т. Л. Джекобе, Органические реакции, ИЛ, М., 1941, т. 5, стр. 7.
46. Т. Н. Vaughn, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3453 (1933).
47. Р. Я. Левина, Синтезы и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949, стр. 95.
48. R. Lespieau, Ann. chim. phys., [9], **2**, 280 (1914).
49. Ch. Prevost, C. r., **180**, 1852 (1925).
50. Ch. Prevost, Там же, **182**, 854 (1926).
51. Ch. Prevost, Там же, **187**, 946 (1928).
52. Н. Д. Петров, И. Варенцова, Т. А. Копеева, ЖОХ, **11**, 1096 (1941).
53. А. А. Краевский, М. Г. Плешаков, И. К. Сарычева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **33**, 1835 (1963).
54. А. А. Красовский, И. В. Федорова, С. А. Затова, И. К. Сарычева, Н. А. Преображенский, Там же, **34**, 552 (1964).
55. А. А. Петров, К. А. Молодова, Там же, **32**, 3510 (1962).
56. F. Sondheimer, R. A. Ben-Efraim, B. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1675 (1961).
57. F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, Там же, **83**, 1682 (1961).
58. F. Sondheimer, R. Wolovsky, Там же, **81**, 1771 (1959).
59. F. Sondheimer, R. Wolovsky, Там же, **81**, 4755 (1959).
60. F. Sondheimer, Y. Gaoni, Там же, **83**, 1259 (1961).
61. F. Sondheimer, Y. Gaoni, Там же, **83**, 4863 (1961).
62. W. R. Mooge, H. R. Ward, Там же, **85**, 86 (1963).
63. W. R. Mooge, R. C. Bertelson, J. Org. Chem., **27**, 4182 (1962).
64. Л. М. Слабодин, ЖОХ, **4**, 778 (1934).
65. Л. М. Слабодин, Там же, **5**, 48 (1935).
66. Л. М. Слабодин, Там же, **6**, 1806 (1936).
67. Л. М. Слабодин, Там же, **7**, 2376 (1937).
68. Л. М. Слабодин, Там же, **8**, 1220 (1938).
69. Л. М. Слабодин, Сб. статей по общей химии, Изд. АН СССР, М., т. 2, 841 (1953).
70. Р. Л. Левина, Е. А. Викторова, В. И. Эйхфельд, ЖОХ, **19**, 305 (1949).
71. Р. Л. Левина, Е. А. Викторова, Там же, **20**, 677 (1950).
72. E. J. Prosen, E. W. Margon, F. D. Russian, J. Res. Netl. Bur. Stand., **42**, 269 (1949).
73. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **29**, 75 (1897).
74. Л. М. Кучерова, Там же, **45**, 1634 (1913).
75. T. L. Jacobs, R. Akawie, R. G. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1273 (1951).
76. Ch. D. Hurd, R. E. Christ, Там же, **59**, 2161 (1937).
77. J. F. Cordes, H. Gunzler, Ber., **92**, 1055 (1959).
78. J. F. Cordes, H. Gunzler, Naturforsch., **15b**, 682 (1960).
79. T. L. Jacobs, D. Dankner, J. Org. Chem., **22**, 1424 (1957).
80. T. L. Jacobs, S. Singer, Там же, **17**, 475 (1952).
81. Л. М. Слабодин, ЖОХ, **7**, 1664 (1937).
82. А. И. Захарова, Там же, **20**, 1572 (1950).
83. А. А. Петров, В. А. Кормер, Там же, **34**, 1868 (1964).
84. T. Voughn, R. Vogt, J. Newland, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2120 (1934).
85. T. Voughn, Там же, **36**, 2064 (1934).
86. А. Е. Фаворский, Извр. труды, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 632.
87. B. Wojtkowiak, R. Romane, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 805.
88. J. Bainvel, B. Wojtkowiak, R. Romane, Там же, **1963**, 978.
89. Е. Мюллер, Новые взгляды в орг. химии, ИЛ, М., 1960, стр. 575.
90. K. Meyleg, K. Schuster, Ber., **55**, 819 (1922).
91. Chien-Yo-Tsau, C. S. Marvel, J. Am. chem. Soc., **55**, 4709 (1933).
92. J. H. Ford, C. D. Thompson, C. S. Marvel, Там же, **57**, 2619 (1935).
93. Э. Д. Венус-Данилова, В. И. Серкова, ЖОХ, **24**, 998 (1954).
94. Э. Д. Венус-Данилова, Е. П. Бричко, Там же, **17**, 1549 (1947).
95. Э. Д. Венус-Данилова, Л. А. Павлова, Там же, **19**, 1755 (1949).
96. A. Willemart, Ann. chim., **12**, 345 (1929).
97. Э. Д. Венус-Данилова, М. В. Горелик, ЖОХ, **23**, 1139 (1953).
98. Э. Д. Венус-Данилова, М. В. Горелик, Т. А. Николаева, Там же, **23**, 1493 (1953).
99. E. E. Smissman, R. H. Johnsen, A. W. Carlson, B. F. Aycock, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3395 (1956).
100. M. Kouikes, Bull. Soc. chim. France, **1957**, 127.
101. R. Taubiane, J. Asselineau, C. r., **247**, 2054 (1958).
102. M. Julia, J. Bullo, Там же, **247**, 474 (1958).
103. Ам. пат. 2853520 (1958); РжХим., **1961**, 573.

104. I. Issei, O. Jokutero, J. Pharm. Soc. Japan, **79**, 1284 (1959); РЖХим., **1961**, 5ж92.
105. H. J. Boonstra, J. F. Arnes, Rec. trav. chim., **79**, 866 (1960); РЖХим., **1961**, 22ж71.
106. Е. Д. Венус-Данилова, С. Н. Данилов, ЖОХ, **2**, 645 (1932).
107. Т. Е. Мелентьева, А. А. Палова, Э. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, **33**, 1851, 2126 (1963).
108. Т. Г. Мелентьева, Л. А. Павлова, Э. Д. Венус-Данилова, Там же, **33**, 2548 (1963).
109. A. W. Johnson, J. Chem. Soc., **1946**, 1009.
110. Ю. К. Юрьев и К. Карабицына, Е. К. Бриге, ДАН, **62**, 645 (1948).
111. Герм. пат. 700057 (1940); С., **1947**, I, 926.
112. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 287.
113. G. F. Nennion, F. R. Kopiecki, J. Org. Chem., **18**, 1601 (1953).
114. W. Reppen и другие, Апп., **596**, 1 (1955).
115. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, С. г., **243**, 2092 (1956).
116. J. F. Froning, G. F. Nennion, J. Am. Chem. Soc., **62**, 653 (1940).
117. С. А. Мацоян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартанян, Изв. АН АрмССР, **12**, 187 (1959).
118. H. Fiesselmann, K. Sasse, Ber., **89**, 1775 (1956).
119. H. Fiesselmann, H. J. Lindler, Там же, **89**, 1779 (1956).
120. Э. Д. Венус-Данилова, В. И. Рябцова, Л. А. Григорьева, ЖОХ, **24**, 1380 (1954).
121. Э. Д. Венус-Данилова, З. В. Принцева, Там же, **24**, 1516 (1955).
122. Э. Д. Венус-Данилова, З. В. Принцева, Там же, **26**, 2170 (1956).
123. W. N. Krestinski, L. J. Vaghenev-Korlowskaya, Ber., **66**, 97 (1933).
124. P. S. Pinkney, G. A. Nesty, R. N. Wiley, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **58**, 972 (1936).
125. А. Н. Волков, А. В. Богданова, Г. П. Кугатова-Шемякина, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1913.
126. A. Dogonov, F. Ischer, Ber., **89**, 880 (1956).
127. H. Rupe, E. Kombli, Helv. chim. acta, **9**, 672 (1926).
128. H. Rupe, R. Giesler, Там же, **11**, 656 (1928).
129. H. Rupe, A. Wirz, P. Lotter, Там же, **11**, 965 (1928).
130. H. Rupe, A. Gassmann, Там же, **12**, 193 (1929).
131. H. Rupe, B. Hirschmann, Там же, **14**, 687 (1931).
132. H. Rupe, A. Kuenzy, Там же, **14**, 708 (1931).
133. H. Rupe, A. Gassmann, Там же, **17**, 283 (1934).
134. H. Rupe, H. Werdenberg, Там же, **18**, 542 (1935).
135. H. Rupe, W. Messner, E. Kombli, Там же, **11**, 449 (1928).
136. F. G. Fisher, K. Lowenberg, Ann., **475**, 183 (1929).
137. R. Davies, J. Heilbron, J. Chem. Soc., **1935**, 584.
138. Ch. D. Hurd, R. F. Christ, J. Am. Chem. Soc., **59**, 118 (1937).
139. H. Rupe, Helv. chim. acta, **14**, 701 (1931); **16**, 685 (1933).
140. J. D. Chanley, J. Am. Chem. Soc., **70**, 244 (1948).
141. H. B. Henbest, G. Woods, J. Chem. Soc., **1952**, 1150.
142. J. Muller, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, **29**, 203 (1960).
143. Ch. D. Hurd, W. D. McPhee, J. Am. Chem. Soc., **71**, 398 (1949).
144. G. F. Nennion, R. B. Davis, D. F. Maloney, Там же, **71**, 2813 (1949).
145. Ch. C. Price, S. L. Meisel, Там же, **69**, 1497 (1947).
146. M. S. Newman, Там же, **75**, 4740 (1953).
147. S. J. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1949**, 1827.
148. E. R. H. Jones, F. Sondeheimer, Там же, **1949**, 615.
149. E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondeheimer, J. B. Toogood, Там же, **1949**, 1890.
150. Ph. D. Landor, S. R. Landor, Там же, **1956**, 1015.
151. M. S. Newman, P. H. Goble, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4098 (1960).
152. I. Kogava, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, **9**, 391 (1961).
153. E. Hofstetter, A. E. W. Smith, Helv. chim. acta, **36**, 1949 (1953).
154. E. D. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1218 (1951).
155. T. Takashima, J. Sci. Inst. Research Tokyo, **45**, 103 (1951).
156. T. Takashima, Там же, **45**, 211 (1951).
157. T. Takashima, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3309 (1953).
158. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. И. Видугирене, ЖОХ, **34**, 1729 (1964).
159. T. Takashima, F. Wakametsu, Bull. Soc. Chim. Japan, **31**, 640 (1958).
160. W. J. Hickinbottom, A. A. Hyatt, M. B. Sporkle, J. Chem. Soc., **1954**, 2529.
161. T. Takashima, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4107 (1953).

162. Нагасэ, Цунэюки, Repts Inst. Phys. Chem. Res., Japan, **37**, 26 (1961); РЖХим., 1962, 9Ж62.
163. W. S. McGregor, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3952 (1948).
164. N. Hagiwara, J. Hiras, Mem. Inst. Ind. Sci. Res., Osaka, **7**, 113 (1950); С. А., **45**, 8997 (1951).
165. Е. Д. Данилова, А. П. Иванов, И. Мартиков, ЖОХ, **21**, 1806 (1951).
166. T. Takashima, J. Sci. Res. Tokyo, **48**, 103 (1954).
167. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, С. р., **250**, 150 (1960).
168. G. F. Hennion, B. R. Fleck, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3253 (1955).
169. E. T. Clapperton, W. S. McGregor, Там же, **72**, 2501 (1950).
170. H. René, G. René, С. р., **240**, 877 (1955).
171. G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar, O. Isler, Helv. chim. acta, **42**, 1945 (1959).
172. R. Heilmann, R. Glenat, С. р., **234**, 1557 (1952).
173. R. Heilmann, R. Glenat, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 59.
174. R. Heilmann, R. Glenat, Ann. Chim., **8**, 175 (1963).
175. A. Saunders, Organic Synthesis, **29**, 1 (1949).
176. T. Takashima, J. Sci. Res. Tokyo, **47**, 237 (1953).
177. J. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., **1951**, 2652.
178. D. G. Cram, G. S. Hammond, Org. Chem., **1959**, 473.
179. S. J. Heilbron, E. R. H. Jones, M. Jolia, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1943**, 1823.
180. М. Н. Щукин, И. А. Рубцов, ЖОХ, **18**, 1645 (1948).
181. J. C. W. Postma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., **75**, 1408 (1956).
182. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, В. П. Виноградова, ЖОХ, **28**, 460 (1958).
183. J. C. W. Postma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., **75**, 1377 (1956).
184. E. A. Braude, Quart. Revs, **4**, 404 (1950).
185. J. F. Rirch, E. Prude, H. Smith, J. Chem. Soc., **1957**, 5096.
186. M. S. Newman, G. R. Kahle, J. Org. Chem., **23**, 666 (1958).
187. Н. А. Преображенский, И. А. Рубцова, ЖОХ, **18**, 1719 (1948).
188. K. Vlack, H. Schinz, Helv. chim. acta, **34**, 2009 (1951).
189. М. А. Миропольская, Л. А. Вакурова, Н. А. Преображенский, Тр. Всес. н.-и. ин-та витаминов, **4**, 5 (1953); С. А., **50**, 4077 (1956).
190. A. Galiezi, H. Schinz, Helv. chim. acta, **35**, 1637 (1952).
191. H. Heusser, K. Eichenberger, Pl. A. Plattner, Там же, **33**, 1088 (1950).
192. D. Magrath, D. S. Morris, V. Petrow, R. Royer, J. Chem. Soc., **1950**, 2393.
193. L. H. Sarett, G. E. Arth, R. M. Lukes, R. E. Beyler, G. J. Poos, W. F. Johns, J. M. Constantine, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4974 (1952).
194. G. F. Arth, G. J. Poos, R. M. Lukes, F. M. Robinson, W. F. Johns, M. Feuerer, L. H. Sarett, Там же, **76**, 1715 (1954).
195. J. Schmidlin, G. Appel, J. R. Billeter, K. Heusler, H. Ueberwasser, P. Wieland, A. Wettstein, Helv. chim. acta, **40**, 1438 (1957).
196. A. Lardon, O. Schindler, T. Reichstein, Там же, **40**, 666 (1957).
197. G. R. Clemo, B. K. Dawson, J. Chem. Soc., **1951**, 447.
198. M. Julia, С. р., **227**, 1374 (1948).
199. A. Galiezi, H. Schinz, Helv. chim. acta, **33**, 1129 (1950).
200. H. Vierejje, H. J. T. Bos, J. A. Arens, Rec. trav. chim., **78**, 664 (1959).
201. J. F. Arens, H. C. Volger, T. Doornbos, J. Vannem, J. W. Greidanus, J. H. Wandenhende, Там же, **75**, 1459 (1956).
202. H. J. Ronstra, J. F. Arens, Там же, **79**, 866 (1960).
203. А. Н. Елизарова, И. Л. Назаров, Изв. АН ССР, ОХН, **1940**, 223.
204. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, И. И. Зарецкая, Там же, **1940**, 447.
205. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Там же, **1940**, 453.
206. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Там же, **1947**, 495.
207. И. Н. Назаров, О. В. Окольская, Там же, **1941**, 314.
208. И. Н. Назаров, Там же, **1940**, 545.
209. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Там же, **1943**, 50.
210. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Там же, **1947**, 51.
211. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Там же, **1946**, 633.
212. С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, **12**, 179 (1959).
213. С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, Там же, **15**, 53 (1962).
214. С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатян, Там же, **14**, 577 (1961).
215. С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатян, Там же, **17**, 95 (1964).
216. С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатян, ЖОХ, **43**, 3493 (1963).
217. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Там же, **18**, 903 (1948).
218. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, Там же, **20**, 1829 (1950).
219. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, Там же, **20**, 1582 (1950).
220. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорциан, Сб. ст. по общей химии, Изд. АН ССР, М., **2**, 963 (1953).

221. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорциан, *ЖОХ*, **24**, 1953 (1954).
222. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорциан, Там же, **25**, 109 (1955).
223. С. А. Вартанян, Б. Н. Жамагорциан, *Изв. АН АрмССР, ОХН*, **11**, 99 (1958).
224. С. А. Вартанян, Б. Н. Жамагорциан, Там же, **12**, 45 (1959).
225. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорциан, А. С. Норавян, Там же, **16**, 391 (1963).
226. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, *ЖОХ*, **18**, 1338 (1948).
227. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, *Изв. АН АрмССР, ОХН*, **1953**, 314.
228. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорциан, *ЖОХ*, **27**, 296 (1957).
229. E. R. H. Jones, J. T. McCombie, *J. Chem. Soc.*, **1943**, 261.
230. J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, Там же, **1943**, 264, 268.
231. M. M. Lespiau, *Bull. Soc. chim., France*, **1935**, 369.
232. J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. J. McCombie, Там же, **1944**, 134.
233. J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, B. C. L. Weedon, Там же, **1944**, 140.
234. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, *ЖОХ*, **20**, 1107 (1950).
235. J. Sutherland, J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 90.
236. J. Sutherland, J. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, Там же, **1946**, 500.
237. J. Heilbron, E. R. H. Jones, D. G. Lewis, R. W. Richardson, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 742.
238. J. Heilbron, E. R. H. Jones, D. G. Lewis, B. C. L. Weedon, Там же, **1949**, 2023.
239. J. Heilbron, E. R. H. Jones, R. W. Richardson, Там же, **1949**, 287.
240. J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. R. Jonsen, T. Walker, Там же, **1952**, 1095.
241. J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, P. Smith, B. C. L. Weedon, Там же, **1946**, 54.
242. E. A. Braude, E. R. H. Jones, Там же, **1944**, 436.
243. E. A. Braude, Там же, **1944**, 443.
244. E. A. Braude, E. R. H. Jones, Там же, **1946**, 122.
245. E. A. Braude, E. R. H. Jones, Там же, **1946**, 128.
246. J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, Там же, **1944**, 136.
247. J. B. Toogood, B. C. L. Weedon, Там же, **1949**, 3229.
248. T. Brunn, J. M. Heilbron, B. C. L. Weedon, R. J. Woods, Там же, **1950**, 633.
249. J. Issei, O. Yakutaro, *J. Pharm. Soc. Japan*, **79**, 1288 (1959).
250. E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 937.
251. А. Е. Фаворский, Т. А. Фаворская, С. г., **200**, 839 (1935).
252. Т. А. Фаворская, *ЖОХ*, **9**, 386 (1939).
253. G. F. Nennion, J. J. Sheehan, D. E. Malone, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3542 (1950).
254. G. F. Nennion, A. P. Boisselle, *J. Org. Chem.*, **26**, 725 (1961).
255. Y. K. Bhatia, P. D. Landor, S. R. Landor, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 24.
256. Т. А. Фаворская, *ЖОХ*, **10**, 461 (1940).
257. Т. А. Фаворская, Там же, **11**, 1246 (1941).
258. Т. А. Фаворская, Там же, **12**, 638 (1942).
259. T. L. Jacobs, W. L. Petty, *J. Org. Chem.*, **28**, 1360 (1963).
260. Y. Pasternak, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1719.
261. D. K. Black, S. R. Landor, A. N. Petel, P. E. Whiter, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 483.
262. K. N. Campbell, B. K. Campbell, L. T. Eby, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2883 (1938).
263. Т. А. Фаворская, А. И. Захарова, *ЖОХ*, **10**, 446 (1940).
264. Т. А. Фаворская, И. А. Фаворская, Там же, **10**, 451 (1940).
265. Т. А. Фаворская, Там же, **18**, 52 (1948).
266. И. А. Захарова, Там же, **8**, 1224 (1938).
267. Т. Д. Нагибина, Там же, **10**, 427 (1940).
268. А. И. Захарова, Там же, **17**, 687 (1947).
269. А. И. Захарова, Там же, **19**, 83 (1949).
270. А. И. Захарова, К. Н. Добромуслов, Там же, **20**, 2029 (1950).
271. А. И. Захаров, Г. М. Мурашов, Там же, **23**, 1981 (1953).
272. А. И. Захарова, Г. М. Мурашов, Там же, **26**, 3328 (1956).
273. T. L. Jacobs, E. G. Teach, D. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6254 (1955).
274. T. L. Jacobs, W. L. Petty, E. G. Teach, Там же, **82**, 4094 (1960).
275. E. D. Bergmann, D. Hettman, Там же, **73**, 4013 (1951).
276. Ch. Hurd, E. R. H. Jones, Там же, **56**, 1924 (1934).
277. G. F. Nennion, C. A. Lynch, *J. Org. Chem.*, **25**, 1330 (1960).

278. B. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., **1963**, 270.
279. T. L. Jacobs, W. F. Brill, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1314 (1953).
280. L. Непгу, Ber., **17**, 1332 (1884).
281. P. Carrer, R. G. Legler, G. Schwab, Helv. chim. acta, **23**, 1132 (1940).
282. W. J. Sparks, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **58**, 865 (1936).
283. O. R. Sammul, C. A. Hollingsworth, J. H. Wotiz, Там же, **75**, 4856 (1953).
284. L. F. Hatch, D. J. Mangold, Там же, **77**, 176 (1955).
285. А. И. Захарова, З. И. Сергеева, ЖХХ, **18**, 1322 (1948).
286. G. Dupont, С. г., **152**, 198 (1911).
287. G. Dupont, Ann. chim., [8], **30**, 485 (1913).
288. Ю. С. Залькинд, О. Ф. Уткина, ЖРХО, **659**, 283 (1927).
289. Ю. С. Залькинд, М. П. Сигов, Там же, **58**, 1030, 1052 (1926).
290. Ю. С. Залькинд, Б. Рубин, А. А. Кругликов, ЖРФХО, **58**, 1044 (1926).
291. Ю. С. Залькинд, А. Л. Кругликова, Ber., **59**, 1926 (1926).
292. Ю. С. Залькинд, А. А. Круглова, Там же, **61**, 2306 (1928).
293. Ю. С. Залькинд, С. В. Надзвецкий, Там же, **62**, 1011 (1930).
294. Н. Крестинский, Там же, **50**, 1930 (1926).
295. Н. Крестинский, Л. И. Баженова-Козловская, ЖРХО, **61**, 1691 (1929).
296. А. И. Захарова, И. М. Стойман, ЖХХ, **15**, 441 (1949).
297. А. И. Захарова, Г. Д. Ильина, ЖХХ, **24**, 2144 (1954).
298. Р. Е. Левина, Е. С. Шавагов, Вестн. МГУ, **9**, серия физ.-мат. ест. наук, **1954**, № 1, 63; С. А., **49**, 5261 (1955).
299. А. Д. Петров, Л. Н. Лавричева, ДАН, **89**, 313 (1953).
300. F. Bohlmann, K. Kieslich, Ber., **97**, 1363 (1954).
301. W. Jasiobedzky, Roczn chem., **33**, 337 (1959).
302. W. Jasiobedzky, Там же, **36**, 455 (1962).
303. Англ. пат. 8800077 (1961); С. А., **57**, 8436 (1962).
304. И. Н. Назаров, Л. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 66.
305. И. Н. Назаров, Л. М. Янбиков, Там же, **1943**, 43.
306. J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lace, J. T. McCombie, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., **1945**, 77.
307. G. W. H. Cheeseman, J. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, B. C. L. Weedon, Там же, **1949**, 1516.
308. H. B. Hembest, E. R. H. Jones, J. M. S. Walls, Там же, **1950**, 3646.
309. E. A. Broude, Там же, **1948**, 794.
310. N. A. Milas, F. X. Crossi, S. E. Renner, S. Kahn, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1292 (1948).
311. И. М. Гвердцители, Т. В. Чхададзе, ЖХХ, **19**, 1313 (1949).
312. Пат. ФРГ 1082252 (1960); РЖХим., **1961**, 20Л124.
313. Пат. ФРГ 1095812 (1961); РЖХим., **1962**, 14Л150.
314. G. F. Hennion, D. E. Malone, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4735 (1951).
315. G. F. Hennion, E. G. Teach, Там же, **75**, 1653 (1953).
316. G. F. Hennion, R. S. Hanzel, Там же, **82**, 4908 (1960).
317. G. F. Hennion, K. W. Nelson, Там же, **79**, 2142 (1957).
318. V. J. Shinex, J. W. Wilson, Там же, **84**, 2402 (1962).
319. V. J. Shinex, J. W. Wilson, G. Heinemann, N. Solidey, Там же, **84**, 2408 (1962).
320. R. J. D. Evans, S. K. Landor, R. T. Smith, J. Chem. Soc., **1963**, 1506.
321. А. И. Захарова, ЖХХ, **15**, 429 (1945).
322. Б. В. Иоффе, З. И. Сергеева, Д. Д. Цитович, ЖХХ, **33**, 3448 (1963).
323. Б. А. Иоффе и Д. Д. Цитович, Там же, **33**, 3449 (1963).
324. M. Gaudemar, Ann. Chim., **1**, 161 (1956).
325. M. Gaudemar, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1475.
326. J. Cahuveller, M. Gaudemar, С. г., **232**, 167 (1951).
327. J. H. Wotiz, R. J. Palchak, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1971 (1951).
328. M. Gaudemar, С. г., **237**, 71 (1953).
329. G. R. Lappin, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3966 (1949).
330. Ch. Prevost, M. Gaudemar, J. Hoppeberg, С. г., **230**, 1186 (1950).
331. J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1639 (1950).
332. M. S. Newman, J. H. Wotiz, Там же, **71**, 1292 (1949).
333. А. Н. Пудовик, ЖХХ, **21**, 1462 (1951).
334. Tchao Lin Lai, Bull. Soc. chim. France, [4], **53**, 1533 (1933).
335. K. N. Campbell, L. T. Ebey, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1798 (1940).
336. G. F. Неппіон, Т. F. Вапіган, Там же, **68**, 1202 (1946).
337. А. И. Захарова, ЖХХ, **17**, 1277 (1947).
338. А. И. Захарова, Там же, **19**, 1297 (1949).
339. А. И. Захарова, Р. А. Сапожников, Там же, **22**, 1804 (1952).
340. M. Gaudemar, С. г., **232**, 1945 (1951).

341. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1221 (1956).
342. L. Paux, M. Gaudemar, *C. r.*, **240**, 2328 (1955).
343. J. H. Wotiz, J. S. Matthews, J. A. Lieb, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5503 (1951).
344. J. H. Wotiz, C. H. Hollingsworth, R. E. Dassy, *J. Org. Chem.*, **20**, 1545 (1955).
345. А. А. Петров, А. Ф. Федорова, *Усп. химии*, **33**, 3 (1964).
346. Y. Pasternak, *C. r.*, **255**, 3429 (1962).
347. M. Gaudemar, *C. r.*, **243**, 1216 (1956).
348. T. Andzo, N. Osuga, *Bull., Chem., Res Inst., Non-Aqueous Solutions Tohoku Univ.*, **6**, 41 (1956).
349. F. Gaudemar, *Ann. chim.*, **3**, 52 (1958).
350. W. D. Celmer, J. A. Solomons, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3430 (1953).
351. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, I. M. S. Wallis, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2696.
352. J. F. Labarre, *Ann. chim.*, **8**, 45 (1963).
353. F. Fontaine, C. Andre, Ch. Jolivet, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1444.
354. M. Andrac, F. Gaudemar, M. Gaudemar, B. Gross, L. Miginiac, P. Miginiac, *Ch. Prevost*, Там же, **1963**, 1385.
355. E. R. H. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4628.
356. P. J. Ashwott, G. H. Whitham, M. C. Whiting, Там же, **1959**, 4633.
357. Пат. ФРГ 1064504 (1960); С. А., **55**, 11307 (1961).
358. Р. Я. Левина, *Вестн. МГУ*, **1948**, № 10, 138.
359. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабров, В. Р. Скверченко, *ЖОХ*, **20**, 294 (1950).
360. Р. Я. Левина, В. В. Ершов, Ю. С. Шабров, *ЖОХ*, **23**, 1124 (1953).
361. J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 693 (1951).
362. Л. И. Гинзбург, *ЖОХ*, **10**, 513 (1940).
363. Л. И. Гинзбург, Там же, **15**, 442 (1954).
364. G. F. Ненноп, J. J. Sheehan, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1964 (1949).
365. Я. И. Слабодин, *ЖОХ*, **22**, 1958 (1952).
366. W. J. Bailey, Ch. R. Pfeifer, *J. Org. Chem.*, **20**, 95 (1955).
367. Т. И. Темникова, У. Л. Бесков, *ЖОХ*, **21**, 1823 (1951).
368. K. Alder, O. Ackermann, *Ber.*, **90**, 1697 (1957).
369. B. Bergstrand, *Bull. Soc. chim. France*, **1956**, 461.
370. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whitting, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 341.
371. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, *Изв. АН АрмССР*, **XН**, **16**, 547 (1943).
372. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, *Angew. chem.*, **75**, 1034 (1963).
373. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, *Изв. АН АрмССР*, **XН**, **17**, 505 (1964).
374. S. A. Vartanyan, Sh. O. Badanyan, XIX International Congress of Pure and Applied Chemistry, 1963, Abstracts, A 223.
375. E. M. Kosower, T. S. Sorensen, *Angew. chem.*, **74**, 913 (1962).
376. E. M. Kosower, T. S. Sorensen, *J. Org. Chem.*, **28**, 687 (1963).
377. П. Кадо, В. Ходкевич, Ж. Раусс-Годино, *Исп. химии*, **32**, 617 (1963).
378. W. Kimmel, N. W. Sax, *Am. pat.* 2661368 (1955); С. А., **49**, 1787 (1955).
379. R. N. Lacey, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 827.
380. J. R. Naves, *C. r.*, **240**, 1437 (1955).
381. J. Colonge, J. Vagagnat, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1220.
382. И. К. Сарычева, Г. А. Воробьева, Н. А. Преображенский, *ЖОХ*, **27**, 2653 (1957).
383. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, *Изв. АН СССР*, **ОХН**, **1958**, 870.
384. G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar, O. Isler, *Angew. chem.*, **71**, 81 (1959).
385. G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar, O. Isler, *Helv. chim. acta*, **42**, 1945 (1959).
386. М. Е. Маурит, Г. В. Смирнова, Э. А. Парфенов, Т. М. Винковская и Н. А. Преображенский, *ЖОХ*, **32**, 2483 (1962).
387. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, *ЖОХ*, **28**, 1444 (1958).
388. W. Kimmel, N. W. Sax, S. Kaiser, G. G. Eichmann, G. O. Chase, A. Ofpere, *J. Org. Chem.*, **23**, 153 (1958).
389. Л. А. Яновская, *Реакции и методы исслед. орг. соед.*, Госхимиздат, 1963, т. 12, 261.
390. В. И. Белов, Н. И. Скворцова, *Усп. химии*, **32**, 265 (1963).
391. А. Т. Бабаян, Н. Г. Варданян, *ЖОХ*, **26**, 2789 (1956).
392. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Варданян, *ДАН АрмССР*, **19**, 83 (1954).
393. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, *Изв. АН АрмССР*, **XН**, **15**, 231 (1962).
394. V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 107 (1956).
395. Пат. ФРГ 896347; С., **1954**, I, 2726.
396. Ам. пат. 2617827 (1952); С. А., **48**, 1429 (1954).

397. M. F. Fegley, N. M. Bortnick, Ch. H. McKeever, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4140 (1957).
398. P. Cadiot, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 1278.
399. M. Julia, M. Baillarge, С. г., **254**, 4314 (1962).
400. P. A. Raphael, Acetylenic compounds in org. synthesis, London, 1955, p. 115.
401. Ф. Я. Первоеев, ЖОХ, **18**, 686 (1948).
402. M. Winter, Helv. chim. acta, **46**, 1749 (1963).
403. А. Е. Фаворский, П. А. Тихомолов, ЖОХ, **10**, 1501 (1940).
404. Ф. Я. Первоеев, Там же, **19**, 1303 (1949).
405. Ф. Я. Первоеев, Там же, **19**, 1309 (1949).
406. G. Englinson, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 3197.
407. E. R. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, Там же, **1954**, 3201.
408. A. W. Nineham, R. A. Raphael, Там же, **1949**, 118.
409. C. R. Lappin, J. Org. Chem., **16**, 419 (1951).
410. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 3208.
411. E. R. H. Jones, B. L. Shaw, M. C. Whiting, Там же, **1954**, 3212.
412. D. K. Black, S. R. Landor, Там же, **1963**, № 6 прилож. (3503).
413. E. R. H. Jones, J. D. Lander, M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc., **1960**, 180; С. А., **55**, 4341 (1961).
414. B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian, Tetrahedron Letters, **1964**, № 21, 1398; РЖХим., **1964**, 6Ж, 47.
415. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. В. Минасян, Изв. АН АрмССР, ХН, **15**, 567 (1962).
416. G. Opitz, Ann., **650**, 122 (1961).
417. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, **33**, 707 (1963).
418. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Там же, **33**, 708 (1963).
419. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Н. А. Патрушева, Там же, **34**, 2907 (1964).
420. А. Н. Пудовик, Там же, **20**, 92 (1950).
421. A. P. Boisselle, N. A. Meinhardt, J. Org. Chem., **27**, 1828 (1963).
422. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **34**, 1174 (1964).
423. Б. И. Ионин, А. А. Петров, Там же, **33**, 432 (1963).

Институт органической химии  
АН АрмССР, Ереван