

УДК 547.314

ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧАСТИЕМ π -ЭЛЕКТРОНОВ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

1. Введение

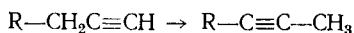
После открытия реакции изомеризации ацетиленовых углеводородов, перегруппировка ацетиленовых соединений, содержащих самые разнообразные функциональные группы, стала предметом многочисленных исследований. Было установлено, что ацетиленовые, винилацетиленовые и диацетиленовые соединения, содержащие гидроксильную 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 Ясиобедского¹, 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.

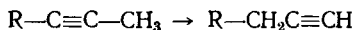
I. ПРОТОТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В процессе синтеза ацетиленовых углеводородов из дигалоидалкилов Фаворским² было установлено, что вместо ожидаемых монозамещенных ацетиленов получают дизамещенные. Из указанных данных автор пришел к заключению, что в условиях опыта происходит изомеризация тройной связи вдоль цепи. В дальнейшем он с сотрудниками³⁻⁸ установил, что различные алкины-1 при нагревании со спиртовым раствором едкого кали до 170° изомеризуются в соответствующие алкины 2:

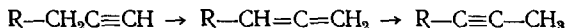


При нагревании дизамещенных ацетиленов с металлическим натрием происходит обратный процесс, то есть они превращаются в монозаме-

щенные ацетилены ⁹⁻¹⁵:



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:



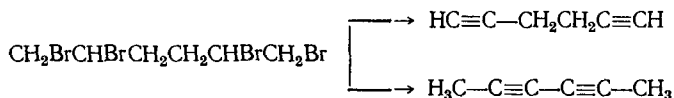
Прямым подтверждением этого является то, что алленовые углеводороды в аналогичных условиях ^{2, 10, 16-19} изомеризуются в ацетилены.

В дальнейшем аналогичную перегруппировку наблюдали также при дегидрогалогенировании галогеноводородов амидом натрия ²⁰⁻²³.

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

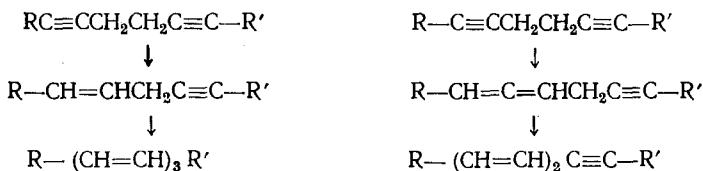
Надо отметить, что при дегидрогалогенировании твердой или расплавленной щелочью без растворителя указанная изомеризация протекает очень слабо или вообще не наблюдается ¹⁶.

Установлено, что в ряде случаев реакция дегидрогалогенирования толигалогенсоединений часто приводит не к ожидаемым изолированным, а к сопряженным диацетиленам ^{16, 48-52}:



В последнее время рядом авторов ⁵³ 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 ⁵³⁻⁵⁵. При проведении реакции в присутствии третичного бутилата калия как винилацетиленовые, так и диацетиленовые углеводороды превращаются в сопряженные полиены и полиенины соответственно ^{56, 57}:

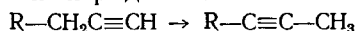


В присутствии *трет.*-бутилата калия различные циклические полиацетилены превращаются в сопряженные енины ⁵⁸⁻⁶² или диены ⁶³.

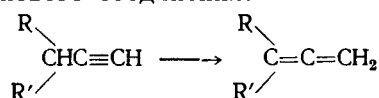
При перегруппировке ацетиленовых углеводородов, кроме указанных катализаторов были применены окиси металлов, флоридин и другие катализаторы ⁶⁴⁻⁸⁰. Изомеризацию ацетиленовых ^{7, 8, 81, 82} или винилалкилацетиленовых ⁸³ углеводородов наблюдали и при алкилировании их метилиодидом в присутствии металлического натрия.

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

ного атома стоит первичный радикал:

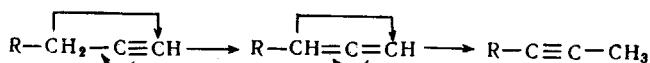


При вторичном заместителе у углеродного атома изомеризация протекает только до алленового соединения:

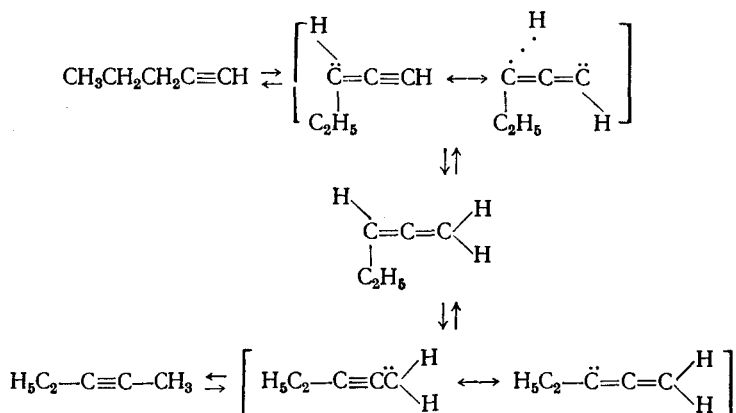


Если заместитель в этих соединениях является третичным радикалом, то изомеризация вообще не протекает.

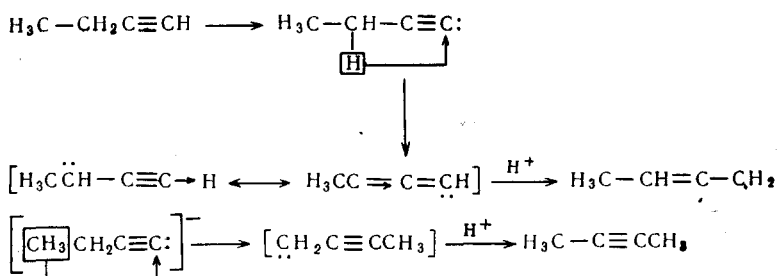
После детального изучения реакции взаимных превращений ацетиленовых соединений, Фаворский⁸⁶ пришел к заключению, что реакция изомеризации ацетиленов в спиртовых растворах протекает не путем присоединения и отщепления спирта, как он раньше предполагал², а просто происходит перескок β -водородного атома с одновременным перемещением кратной связи.



По мнению Якобсона с сотрудниками⁷⁵ и других авторов^{87, 88}, под действием щелочей происходит протонизация одного из подвижных атомов α -водорода ацетиленового или алленового соединения. В дальнейшем образовавшийся промежуточный карбониевый ион перегруппируется по схеме:



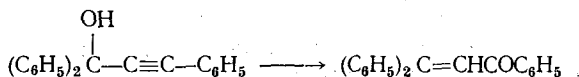
Мюллер⁸⁹ предполагает, что при изомеризации ацетиленовых соединений протон отщепляется не от метиленовой, а от метинной группы; образовавшийся анион подвергается катионотропной или прототропной перегруппировке по схеме:



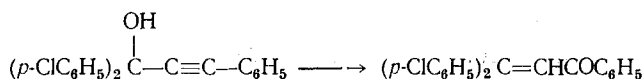
II. АНИОТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

1. Перегруппировка ацетиленовых спиртов в α , β -ненасыщенные кетоны. Перегруппировка Мейера — Шустера

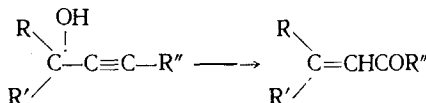
При изучении реакции хлористого ацетила с фенилэтинилдифенилкарбинолом Мейер и Шустер⁹⁰ выделили фенилбензальацетофенон:



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

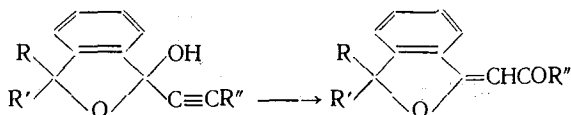


В дальнейшем подобного рода перегруппировке в присутствии различных кислотных агентов были подвергнуты различные ацетиленовые спирты с алифатическими, алициклическими и ароматическими заместителями^{91–106}:

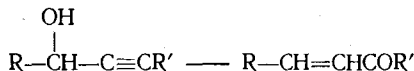


Для достижения лучшего выхода необходимо проводить реакции в растворителях; часто применяют диоксан, ацетон, спирты, эфиры органических кислот. В качестве катализаторов применяли кислоты — серную, муравьиную, сульфокислоты и другие.

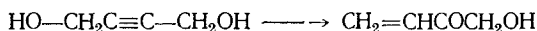
В последнее время Венус-Данилова с сотрудниками показала, что в реакцию Мейера — Шустера вступают и этинилпроизводные оксифталинов^{107, 108}:



Показано, что перегруппировка вторичных ацетиленовых спиртов протекает аналогично¹⁰⁴:



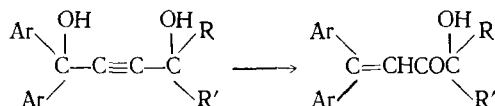
В случае ацетиленовых 1,4-гликолей перегруппировка приводит к получению α -окси- α , β -непредельных кетонов^{109–111}:



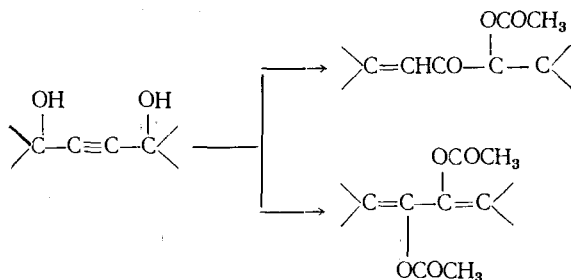
При проведении реакции в спиртовых растворах образуются α -окси- β -алкоксикетоны или фуранидоны^{110–117}.

При перегруппировке первично-третичных ацетиленовых гликолей^{118–119} 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 заместителем¹¹⁸⁻¹²²:

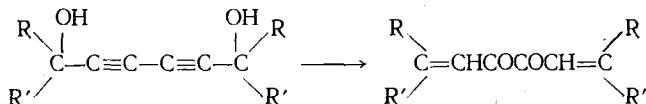


В случае алициклических и ароматических симметричных гликолей мигрируют обе гидроксильные группы с образованием ацетатов кетоспиртов или диацетатов енолов^{118, 123, 124}:

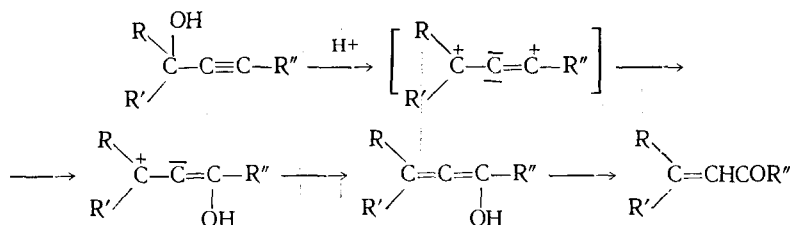


Во всех случаях когда реакция протекает в присутствии хлористого ацетила получают ацетоксипроизводные полученных кетоспиртов.

Недавно было показано, что при нагревании диацетиленовых гликолей в растворе метанола в присутствии сернокислой ртути они подвергаются перегруппировке с образованием непредельных α -дикетонов¹²⁵:



Дорнов и Иче¹²⁶ предполагают, что перегруппировка Мейера — Шустера протекает по карбокатионному механизму с образованием промежуточного винилового спирта и последующей его изомеризацией в винилкетон:

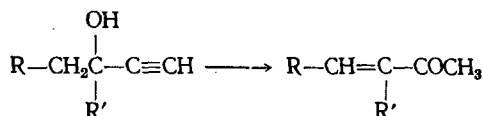


2. Перегруппировка ацетиленовых спиртов в α , β -ненасыщенные альдегиды и кетоны

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 α , β -ненасыщенные альдегиды¹²⁷⁻¹³⁵:



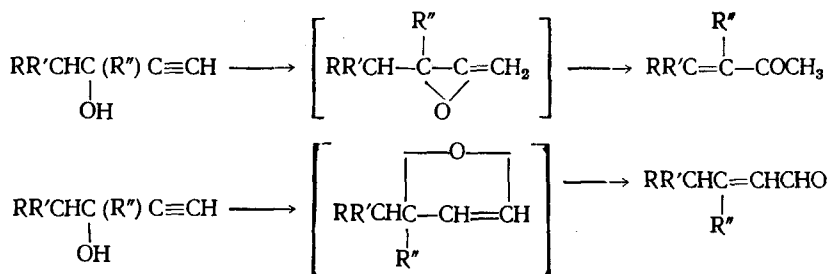
В последующих сообщениях¹³⁶⁻¹³⁸ данные Рупе с сотрудниками не подтвердились. По сообщению указанных авторов при перегруппировке ацетиленовых спиртов с активным ацетиленовым водородом получаются не альдегиды, а α,β -ненасыщенные кетоны:



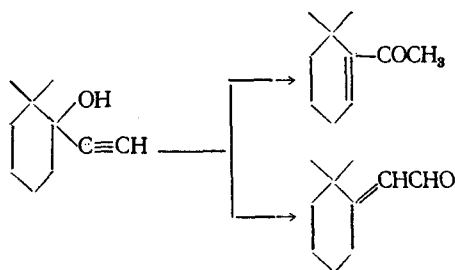
Надо отметить, что в вышеупомянутых работах нет убедительных данных об отсутствии изомерных альдегидов.

В более поздних сообщениях Рупе и сотрудники также упоминают о том, что при этом, наряду с альдегидами, образуются также кетоны^{131, 134, 139}.

Для объяснения химизма образования альдегидов и кетонов авторы предлагают механизмы перегруппировки с промежуточным образованием окисных соединений¹³⁴:



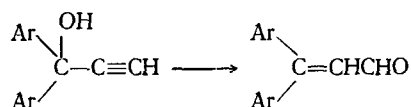
Чанли¹⁴⁰ убедительно показал, что при перегруппировке 1-этинилциклогексанола-1 и его производных, наряду с кетонами, образуются и соответствующие α,β -ненасыщенные альдегиды, в частности, из 1-этинилциклогексанола-1 образуется 50% ожидаемого кетона и 0,8% альдегида, а из 2,2-диметил-1-этинил циклогексан-1-ола 56% кетона и 6% альдегида:



Несмотря на это, в ряде работ авторы утверждают, что при перегруппировке ацетиленовых спиртов с алифатическим¹⁴¹⁻¹⁴⁶, алициклическим^{103, 141, 147-152} и ароматическим заместителями¹⁵³ получаются только α,β -ненасыщенные кетоны. В других работах приведены данные о том, что при изомеризации ряда алифатических¹⁵⁴⁻¹⁵⁷, алициклических¹⁵⁸⁻¹⁵⁹ ацетиленовых спиртов, наряду с кетонами, выделены соответствующие α,β -ненасыщенные альдегиды.

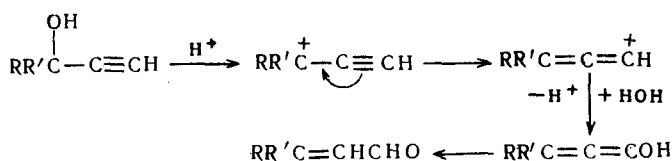
В противоположность вышеуказанным данным, перегруппировка ароматических ацетиленовых спиртов с активным ацетиленовым водородом

приводит к образованию, в основном, ожидаемых альдегидов ^{104, 160–169}.

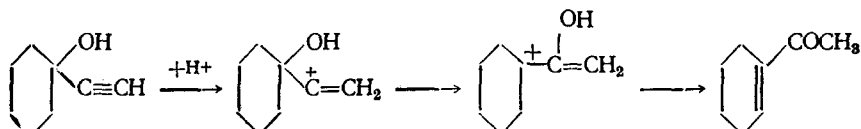


Согласно Бергману ¹⁵⁴, при каталитической изомеризации диметилэтилкарбинола в паровой фазе получается с 30%-ным выходом β-метилкетоновый альдегид. Опубликованы и другие данные о перегруппировке различных ацетиленовых спиртов в альдегиды или кетоны в присутствии разнообразных каталитических агентов ^{170–176}.

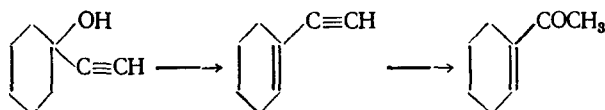
Механизм перегруппировки этилкарбинолов Генион и соотрудники¹⁴⁴ представляют как аллильную перегруппировку:



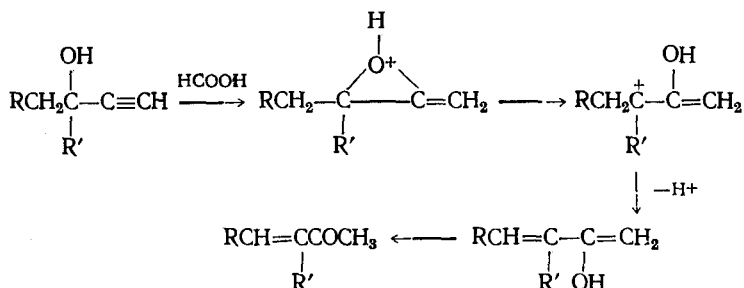
Ньюмен ^{146, 155} предполагает, что перегруппировка этилкарбинолов в α, β -ненасыщенные кетоны протекает по карбокатионному механизму:



Другие считают^{138, 144, 177}, что в условиях реакции ацетиленовые спирты дегидратируются в енины, а последующая их гидратация приводит к образованию кетонов.



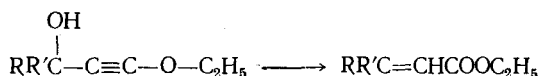
Образование α,β -ненасыщенных кетонов Грам и Гаммонд¹⁷⁸ объясняют следующей схемой:



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 алкоксиацетиленовых спиртов в эфиры α, β -ненасыщенных кислот

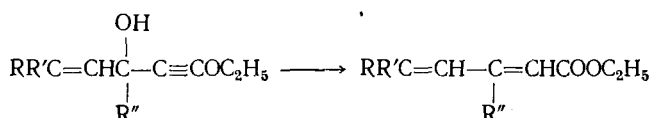
Алкоксиацетиленовые спирты в присутствии серной или соляной кислот претерпевают аниотропную перегруппировку с образованием эфиров α, β -ненасыщенных кислот¹⁷⁹⁻¹⁸²:



Аренс и сотрудники¹⁸³ показали, что алкоксиацетиленовые спирты перегруппировываются также в присутствии слабоосновных аминов, в частности в присутствии нитроанилина.

В указанную реакцию вступают гетероциклические¹⁸⁴, альдегидо-¹⁸⁵ и кето-¹⁸⁶ алкоксиацетиленовые спирты.

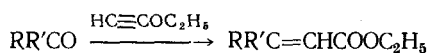
При перегруппировке винилалкоксиацетиленовых спиртов получают эфиры диеновых кислот^{179, 180, 187}:



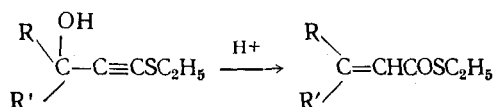
Спирты, у которых двойная связь находится в β, γ - или более удаленном положении, подвергаются перегруппировке аналогичным образом^{187, 189}.

Указанная реакция была применена для синтеза душистых веществ^{180, 190}, стероидов¹⁹¹⁻¹⁹⁶ и терпенов¹⁹⁷. Имеются и другие данные о перегруппировке различных алкокси-ацетиленовых спиртов^{198, 199}.

Было показано, что при взаимодействии карбонилсодержащих соединений с этоксиацетиленом в присутствии BF_3 образуются эфиры α, β -ненасыщенных кислот²⁰⁰:

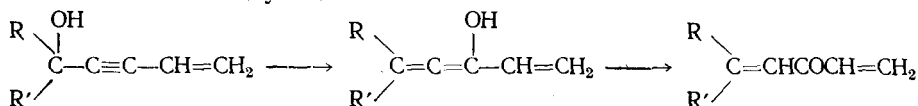


Аналогично в присутствии кислых агентов перегруппировываются и тио-ацетиленовые спирты^{201, 202}:



1. Перегруппировка винилацетиленовых и дивинилацетиленовых спиртов

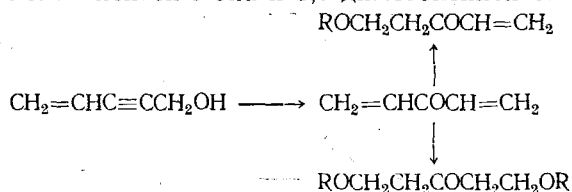
Назаров и сотрудники показали, что винилацетиленовые спирты в растворе ацетона в присутствии сернокислой ртути изомеризуются в дивинилкетоны по следующей схеме^{203, 204}:



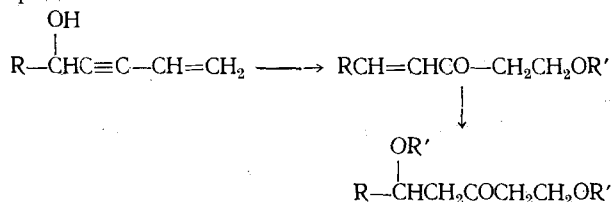
Эта реакция осуществляется с выходом кетона до 40% лишь в случае диметилвинилэтинилкарбинола. При увеличении молекулярного веса карбинола реакция протекает с трудом и выходы дивинилкетонов не превышают 5% вследствие побочных реакций, в частности дегидратации и циклодегидратации карбинола.

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^{204, 205}. Легкость изомеризации в указанных условиях (особенно в метаноле) объясняется тем, что образующиеся дивинилкетоны путем присоединения спиртов превращаются в β -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-она²⁰⁶:

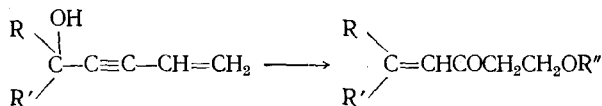


Вторичные винилэтинилкарбинолы в присутствии солей ртути в растворе спиртов изомеризуются в дивинилкетоны, которые легко присоединяют одну молекулу спирта по незамещенной винильной группе с образованием непредельных алкоксикетонов²⁰⁷:

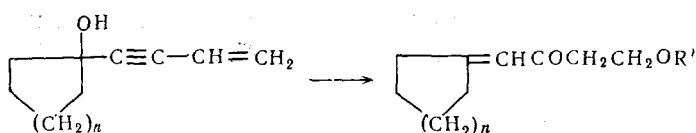


К β -алкоксивинилкетону под влиянием солей ртути может далее присоединиться вторая молекула спирта с образованием диалкоксикетонов.

Еще большая ступенчатость наблюдается в реакциях присоединения спиртов к β , β -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 β -алкоксикетоны^{204, 205, 208, 209}:



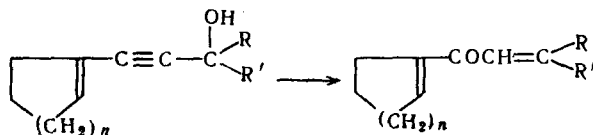
Показано, что алициклические винилацетиленовые спирты также перегруппировываются с образованием смеси соответствующих дивинил- и β -алкоксикетонов^{210, 211}:



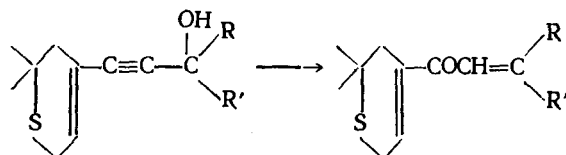
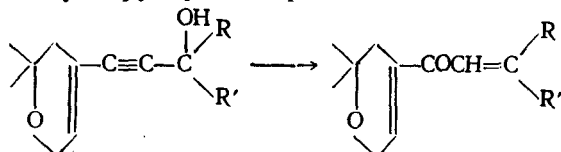
($n=1,2$)

Изомеризация Δ' -циклогексенилэтинилкарбинолов²¹², а также Δ' -циклопентенилэтинилкарбинолов²¹³ приводит к образованию дивинилкетон-

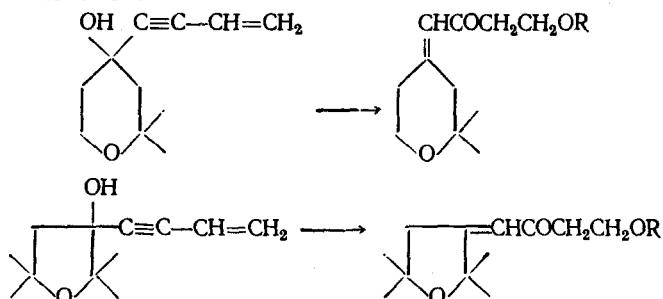
нов:



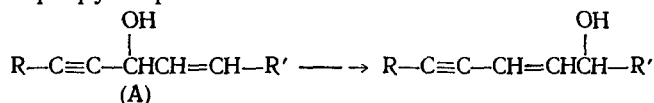
Аналогично протекает изомеризация винилацетиленовых спиртов, содержащих винильную группу в гетероциклическом кольце²¹⁴⁻²¹⁶.



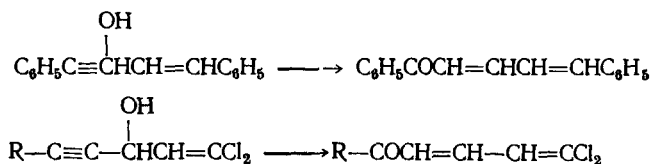
Опубликованы многочисленные данные о перегруппировке винилацетиленовых спиртов, содержащих разные заместители²¹⁷⁻²²⁶. Установлено, что 4-винилэтинитетрагидропиран-4-олы^{226, 227}, а также винилацетиленовые фуранолы²²⁸ подвергаются изомеризации с образованием ожидаемых кетонов:



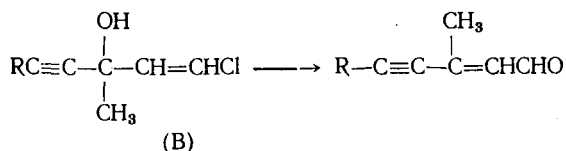
Интересно отметить, что винилацетиленовые спирты (А), в зависимости от характера заместителей, претерпевают или аллильную, или пропаргильную перегруппировку. Так, карбинолы (А) подвергаются аллильной перегруппировке²²⁹⁻²⁴⁸:



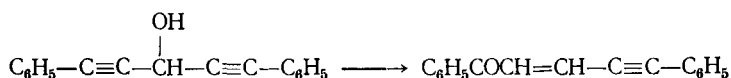
Если же R и R' являются электроноакцепторными атомами или группами, в частности хлором¹⁰² или фенильными²⁴⁹ радикалами, такие карбинолы претерпевают пропаргильную перегруппировку с образованием дивинилкетонов:



Пропаргильная перегруппировка наблюдается и в тех случаях, когда в карбинолах (А), где $R = C_6H_5$, а R' метильная²⁴⁹ группа или водород¹⁶⁹. Любопытно, что монохлорвинилацетиленовые спирты (В) в аналогичных условиях подвергаются аллильной перегруппировке²⁵⁰:



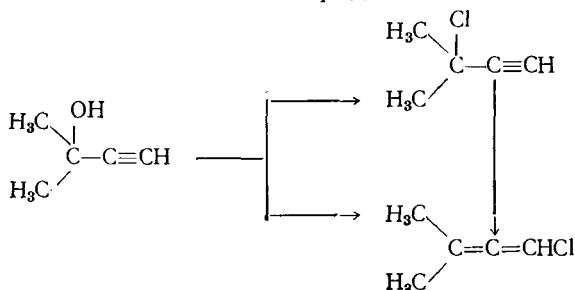
Установлено, что диацетиленовые карбинолы также перегруппировываются аналогично¹⁰⁴:



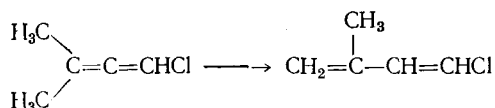
III. АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

1. Перегруппировка α -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 хлорид²⁵¹.



В дальнейшем было показано, что в указанных условиях действительно хлорацетилен перегруппируется в хлораллен²⁵². Последний при длительном стоянии над хлористым аммонием и хлористой медью подвергается аллен-диеновой перегруппировке с образованием диенового хлорида²⁵²:

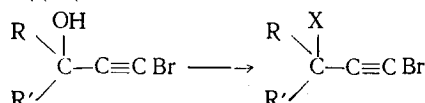


При изучении взаимодействия хлористого водорода с диметилэтинилкарбинолом Генион и сотрудники²⁵³ показали, что если реакцию проводить в присутствии хлористого кальция, с хорошим выходом получается хлорацетилен. Однако при проведении реакции в присутствии хлористой меди и хлористого аммония основным продуктом реакции является алленилхлорид. Аналогичная картина наблюдается и с другими ацетиленовыми спиртами^{143, 254, 255}. По данным Фаворской²⁵⁶⁻²⁵⁸ и других^{143, 259-261}, указанная реакция с бромистым водородом протекает аналогично. Кембел и сотрудники²⁶² показали, что при взаимодействии хлористого водорода с метилэтинилкарбинолом получают ожидае-

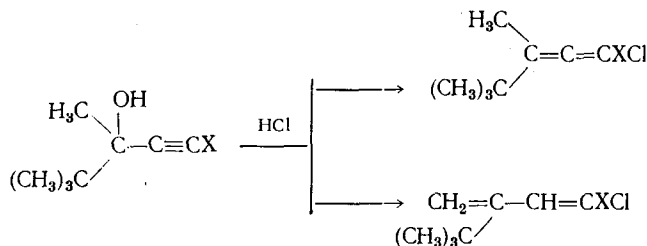
мые хлориды изомерного строения. Фаворская²⁶³ показала, что если эту реакцию проводить в присутствии хлористой меди и хлористого аммония, образовавшийся хлорацетилен медленно перегруппировывается как в алленилхлорид, так и в диеновый хлорид. При проведении этой реакции без катализаторов¹⁴³ в основном получается хлорацетилен.

Реакция изомеризации идет еще медленнее с диэтилэтинилхлорметаном; если алленилхлорид все же получается, то он не перегруппировывается в диеновый²⁶⁴.

При гидрохлорировании метил-*трет*-бутилэтинилкарбинола единственным продуктом реакции является алленилхлорид²⁶⁵. Диалкилбромэтинилкарбинолы реагируют с галоидоводородами с образованием соответствующих галоидацетиленов²⁶⁶:



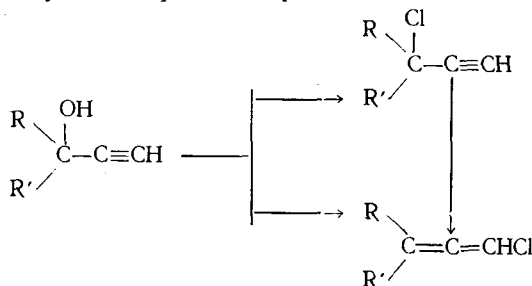
Установлено также, что метил-*трет*-бутилгалогенэтинилкарбинолы с хлористым водородом дают алленовые хлориды²⁶⁷, однако соответствующие бромкарбинолы дают в основном диеновые бромиды:



Диалкилэтинилкарбинолы реагируют с хлористоводородной кислотой^{268, 269} или треххлористым фосфором²⁷⁰ с образованием хлорацетилена, однако, по данным других авторов⁹², при действии бромистого водорода на этот карбинол, наряду с бромацетиленами, получают и алленовые галоидпроизводные.

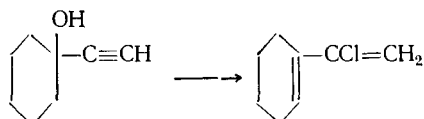
Все попытки осуществить эту реакцию с другими диалкилэтинилкарбинолами не увенчались успехом^{271, 272}. Ацетилен-алленовая перегруппировка наблюдалась и при взаимодействии вторичных ацетиленовых спиртов с галогеноводородными кислотами^{255, 273}.

Взаимодействие алифатических этинилкарбинолов с тибнилхлоридом^{273, 274} или пятихлористым фосфором²⁷⁵ в растворе эфира приводит к образованию двух изомерных хлоридов:

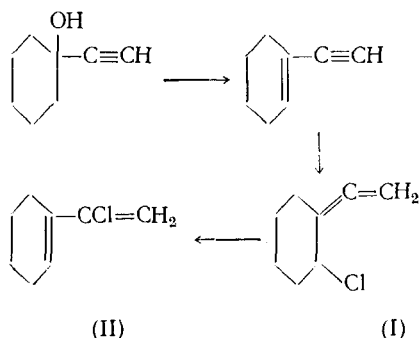


Надо отметить, что если при взаимодействии третичных ацетиленовых спиртов с $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PBr}_2]$ образуется алленовый бромид, то с вторичными и первичными ацетиленовыми спиртами образуются только бром-

ацетилены²⁶¹. Джонс и сотрудники²⁷⁶ указывают, что при взаимодействии хлористого тионила с этинилциклогексаноном в присутствии пиридина образуется α -хлорвинилциклогексен:

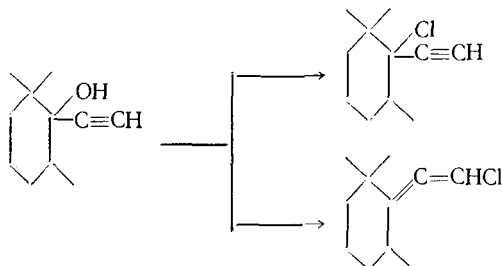


Нам кажется, что диеновый хлорид мог получиться путем дегидратации ацетиленового спирта с последующим присоединением хлористого водорода к образовавшемуся енину в положения 1,4 с образованием алленового хлорида (I). Последний в условиях опыта изомеризуется в диеновый хлорид (II):



Аналогично можно объяснить образование хлоридов в работе Бергмана и других²⁷⁵.

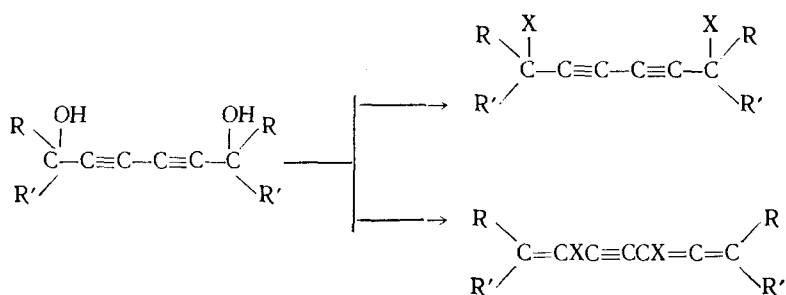
При взаимодействии этинилциклогексанола и других алициклических этинилкарбинолов с хлористым тионилем в присутствии пиридина в различных растворителях образуются как ацетиленовые, так и алленовые хлориды^{255, 272}:



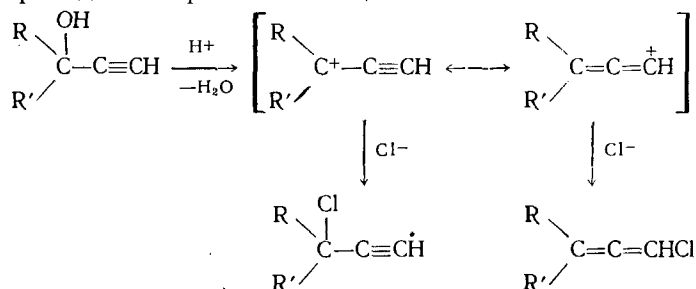
Ацетилен-алленовую перегруппировку наблюдали также при взаимодействии тионилхлорида с ароматическими ацетиленовыми спиртами²⁷⁸. Показано, что при нагревании пропаргилгалогенидов в присутствии солей меди, они перегруппировываются в галоидаллены²⁷⁹, при этом замечена также частичная изомеризация галоидных алленов.

Имеются и другие данные о перегруппировке галоидацетиленов в галоидаллены²⁸⁰⁻²⁸⁵.

Реакция ацетиленовых гликолей с галоидоводородными кислотами приводит к образованию диеновых дихлоридов²⁸⁶⁻³⁰² (III) по схеме:

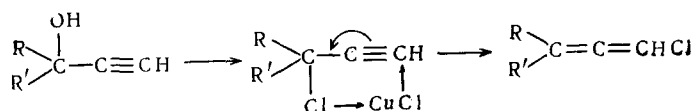


Интересно то, что через перегруппировку протекает и реакция галогеноводородных кислот с диэтилхинолами^{312, 313}. Механизм перегруппировки Гиенон и сотрудники^{253, 314–317} представляют следующим образом. Под влиянием протона вначале отщепляется гидроксил от карбинола с образованием карбокатиона; присоединение хлор-аниона к последнему приводит к образованию ацетиленового и алленового хлоридов:

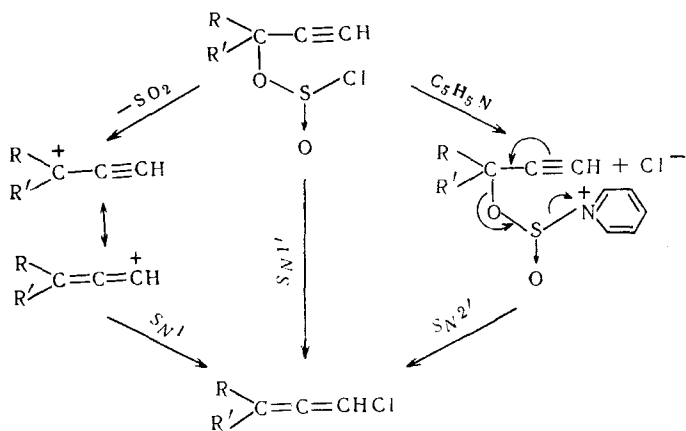


Аналогично рассматривают изомеризацию хлорацетиленов и другие авторы^{302, 318, 319}.

Изомеризация хлорацетиленов под влиянием катализаторов по Гиенону с сотрудниками^{253, 315} мало вероятна, учитывая линейную структуру ацетиленовых соединений:

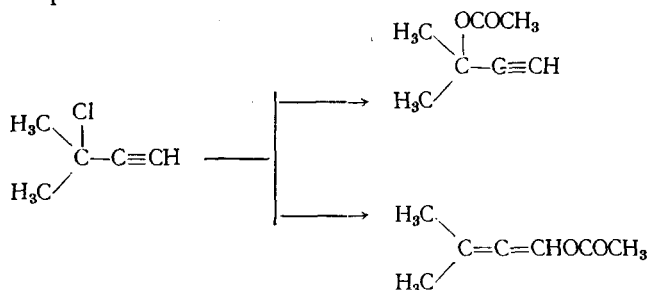


Другие авторы^{255, 320} предполагают, что алленовый хлорид может образоваться как по S_N1 -, так и по S_N2' -механизмам:

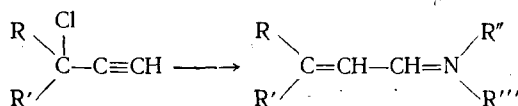


2. Перегруппировка при замещении галогена в α -галоидацетиленях

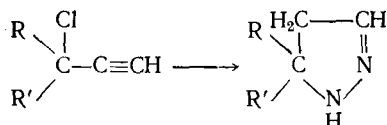
При нуклеофильном замещении хлора в α -хлорацетиленях конечным продуктом реакции часто являются соответствующие алленовые соединения. Так, при взаимодействии ацетата натрия с диметилэтинилхлорметаном наряду с ацетатным производным ацетилена, получается ацетат алленового спирта ³²¹:



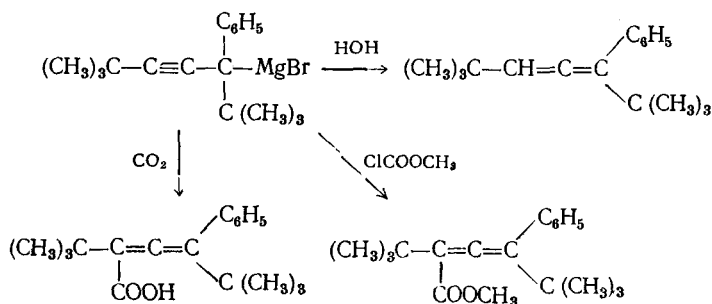
В последнее время было установлено, что ацетиленовые хлориды с замещенными гидразинами образуют гидразоны изомерных альдегидов ³²²:



С незамещенным гидразином вместо ацетиленовых гидразинов получены 5,5-диалкил- Δ^2 -пиразолины ³²³:



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



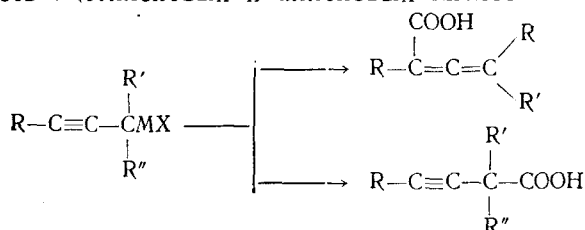
Установлено, что при получении магниевых или натриевых производных из пропаргилбромидов, изомеризация не наблюдается, однако при стоянии магний-пропаргильный комплекс изомеризуется в пропинильный ³²⁴:



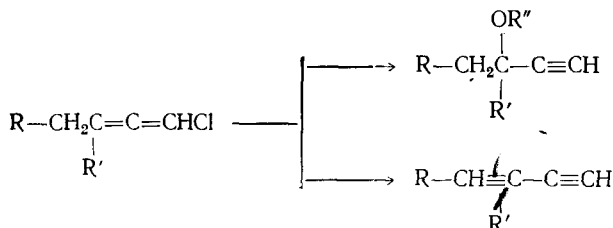
Однако при получении цинкпропаргилбромида образуется смесь ацетиленового и алленового производных, а с алюминием получается только производное алленового строения ^{324, 325}:



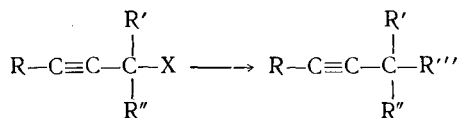
При взаимодействии пропаргильных комплексов Гриньяра с CO_2 получается смесь ацетиленовых и алленовых кислот ^{324, 326-331}:



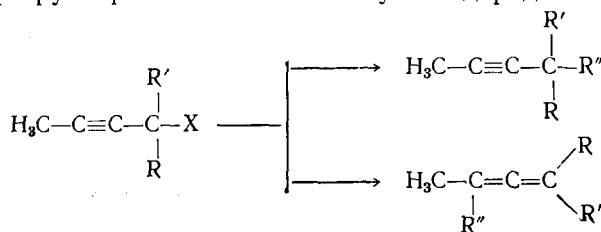
В галоидацетиленовых соединениях с атомом галоида в β - или других положениях изомеризацию не наблюдали ³³². Надо отметить, что ацетилен-алленовая перегруппировка не происходит при получении простых эфиров из соответствующих ацетиленовых хлоридов и спиртов в присутствии щелочей ^{314, 333}, а также при замещении галоида в различных пропаргилгалогенидах разнообразными агентами (амины, алкоколяты, соли кислот, натрий-ацетоуксусный и натрий-малоновые эфиры ³²⁴). В противоположность этому, при замещении алленовых хлоридов гидроксильной ^{252, 255, 333} или алкоксильной ³¹⁴ группой реакция протекает с перегруппировкой:



Было показано, что при взаимодействии ацетиленовых хлоридов с комплексами Гриньяра получают нормальные продукты замещения ³³⁴⁻³³⁶:

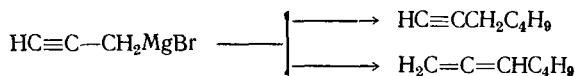


Однако при более детальном изучении указанной реакции, Захарова заметила, что наряду с нормальным продуктом замещения получают продукты перегруппировки — алленовые углеводороды ³³⁷⁻³³⁹:



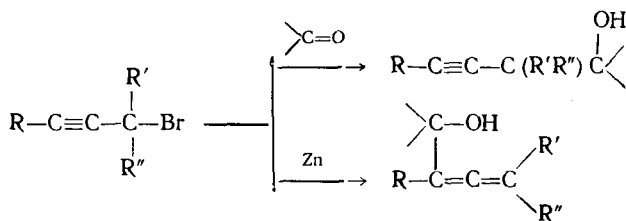
В дальнейшем вышеуказанные данные были подтверждены другими авторами^{324, 340–345} на различных примерах с первичными, вторичными и третичными ацетиленовыми хлоридами. При этом в некоторых случаях алленовые углеводороды являются основными продуктами реакции³⁴⁶.

Перегруппировка протекает и при взаимодействии пропаргилмагний-бромид с дибутилсульфатом³⁴⁷:



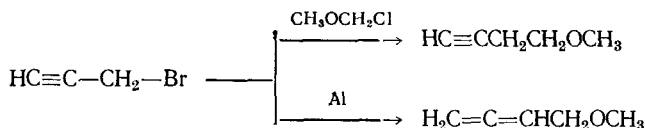
Литий- или натрийацетилениды реагируют с бензилхлоридом с образованием алленовых соединений³⁴⁸.

Ацетиленовые галогениды в присутствии цинка конденсируются с альдегидами и кетонами с образованием β-оксаацетиленов или алленов^{325, 349–351}:

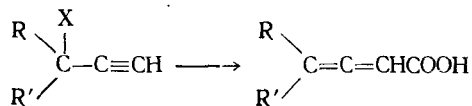


Аналогично реагируют вышеуказанные галогениды с эфирами³⁵² и амидами³⁴⁹ кислот в присутствии металлического магния.

Интересно отметить, что алленовые комплексы Гриньяра в указанных условиях образуют в основном ацетиленовые спирты^{325, 349, 353, 354}. Комплекс пропаргилбромид с алюминием вступает в реакцию с хлорметиловым эфиром с образованием смеси ацетиленового и алленового эфиров³²⁵:

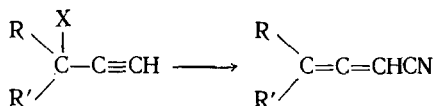


При взаимодействии α-галоидацетиленов с карбонилем никеля в растворе этанола или воды происходит ацетилен-алленовая перегруппировка с образованием соответствующих алленовых кислот или их эфиров^{355, 356}:

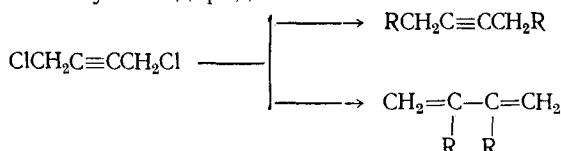


Показано, что в одинаковых условиях хлораллены не вступают в реакцию³⁵⁵, следовательно предварительная перегруппировка хлорацетиленов в хлораллены и последующее протекание реакции исключается.

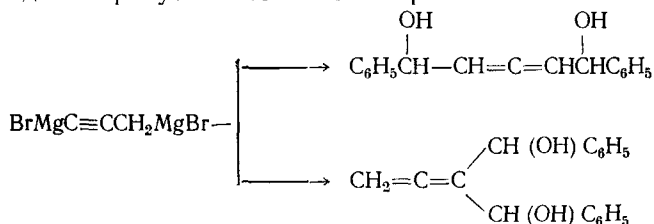
По патентным данным³⁵⁷ α-галоидацетилены реагируют с цианистым натрием так, что получают алленовые нитрилы:



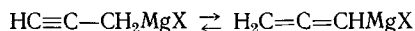
Левина с сотрудниками³⁵⁸⁻³⁶⁰ показали, что при взаимодействии 1,4-дихлорбутина с алкилмагнийбромидами получается смесь ацетиленовых и 1,3-диеновых углеводородов:



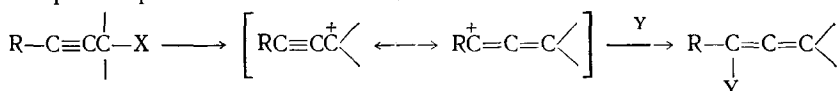
Было установлено также, что димагний-производное пропаргилбромида с бензальдегидом образует алленовый спирт³²⁴:



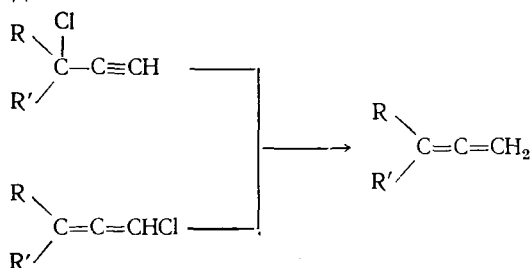
Образование алленовых спиртов из ацетиленовых галогенидов Годмар объясняется прототропной изомеризацией промежуточных комплексов Гриньяра³²⁴:



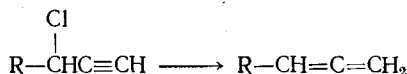
Однако, по мнению многих авторов, указанные перегруппировки протекают через карбокатионный механизм по схеме^{302, 324, 361}:



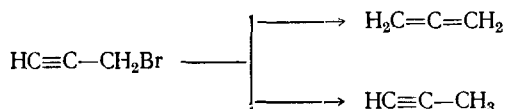
Гинзбургом^{362, 363} было показано, что при восстановлении α -галогид-ацетиленов цинком, вместо ожидаемых ацетиленовых углеводородов, получают алленовые. Последние получают также при восстановлении алленовых хлоридов:



Аналогично протекает реакция и с вторичными ацетиленовыми хлоридами^{364, 365}:



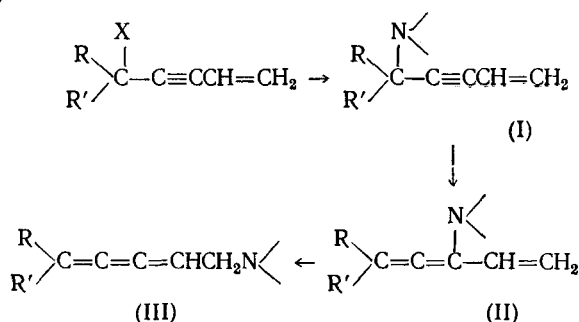
Пропаргилбромид в указанных условиях восстанавливается в смесь аллена и метилацетилена^{273, 366, 367}:



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 галогениды³⁷⁰. В ряде работ^{361, 364} обсуждается механизм восстановления хлорацетиленов вышеуказанными агентами.

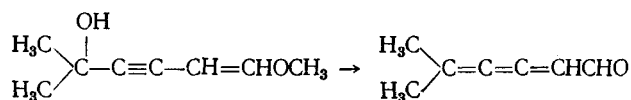
IV. АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕН-КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

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^{371–374}:



Установлено, что в присутствии эквимолекулярного количества аминов в продуктах реакции увеличивается количество кумуленового амина³⁷². 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.

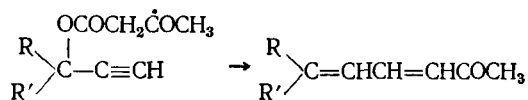
Недавно было установлено, что при медленной перегонке диметилметоксивинилэтинилкарбинола в присутствии бисульфата калия получается кумуленовый альдегид^{375, 376}:



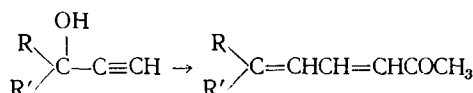
Получение кумуленов из ацетиленовых и диацетиленовых гликолей и дигалоидпроизводных — другой вид перегруппировки с участием π -электронов тройной связи. По этому вопросу имеется обзорная статья³⁷⁷, мы на них останавливаться не будем.

V. ПЕРЕГРУППИРОВКА АЦЕТОАЦЕТАТОВ И АЦЕТАТОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

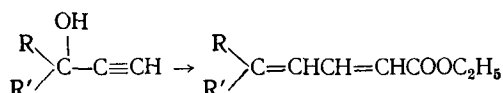
Показано, что ацетоацетаты ацетиленовых спиртов декарбоксилируются при нагревании до 160–200° с образованием диеновых кетонов^{378, 379}:



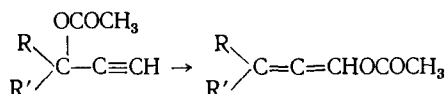
Позже было установлено, что эта реакция протекает также при непосредственном нагревании третичных ацетиленовых спиртов с ацетоуксусным эфиром ^{380, 381}:



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

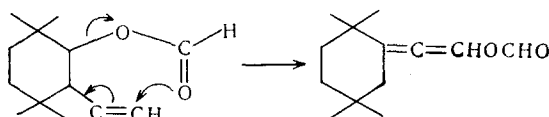


Было показано также, что при пиролизе ацетатов или формиатов ³⁸³⁻³⁸⁶ этинилкарбинолов в токе азота вследствие перегруппировки получают ацетаты алленовых карбинолов:



В ряде работ обсуждается механизм вышеуказанной реакции. Одни авторы считают, что она протекает без образования промежуточных виниловых эфиров, другие ³⁸⁷⁻³⁹⁸ объясняют образование конечных продуктов через клайзеновскую перегруппировку виниловых эфиров.

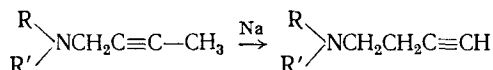
Механизм перегруппировки ацетатов ацетиленовых спиртов Ландор и другие ¹⁵⁰ представляют как циклический перенос по схеме:



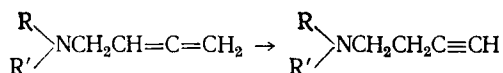
С этим вопросом более подробно можно ознакомиться в работах ^{389, 390}.

VI. ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДРУГИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

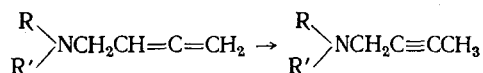
Бабаян с сотрудниками установили, что 1-диалкиламинобутин-2 в растворе эфира в присутствии металлического натрия при комнатной температуре легко изомеризуется в 1-диалкиламинобутин-3 ^{391, 392}.



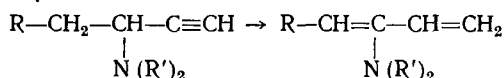
Алленовые амины в вышеуказанных условиях также подвергаются изомеризации с образованием ацетиленовых аминов ³⁹³:



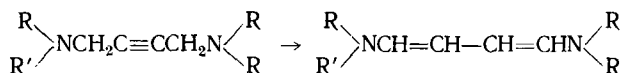
При нагревании алленовых аминов в присутствии оснований изомеризация протекает в обратном направлении ³⁹⁴:



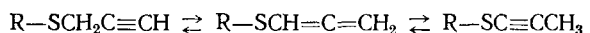
При нагревании 3-диалкиламинобутинов-1 в присутствии окиси алюминия и 1% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ они перегруппировываются в соответствующие диеновые амины ^{144, 395}:



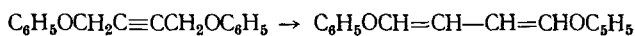
При пропускании 1,4-бис-диалкиламинобутинов-2 над катализатором Cr_2O_3 ³⁹⁶ при 320—330°, а также в присутствии металлического натрия ³⁹⁷ происходит изомеризация с образованием диеновых аминов.



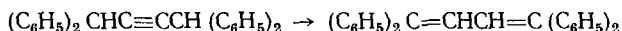
Показано, что ацетиленовые тиоэфиры также подвергаются изомеризации ³⁹⁸ в присутствии оснований:



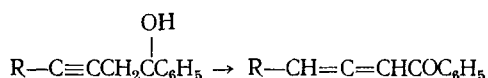
Аналогично перегруппировывается 1,4-дифеноксипутин-2 при нагревании с третичным бутилатом калия ³⁹⁹:



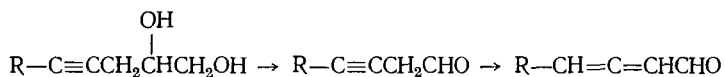
1,1,4,4-Тетрафенилбутин-2 в присутствии этилата натрия изомеризуется в 1,1,4,4-тетрафенил-2,3-бутадиен ⁴⁰⁰:



Показано, что при окислении ацетиленовых карбинолов или кетокарбинолов, вместо ожидаемых ацетиленовых кетонов, получают алленовые кетоны ^{349, 401}:

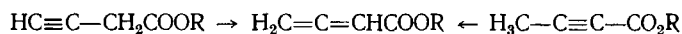


Аналогичное явление наблюдал Винтер ⁴⁰² при окислении ацетиленовых гликолей натрия:

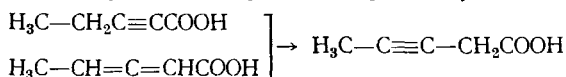


В литературе имеются указания ⁴⁰³ о перегруппировке ацетиленовых альдегидов в алленовые. Однако другие данные ^{404, 405} отрицают такую изомеризацию.

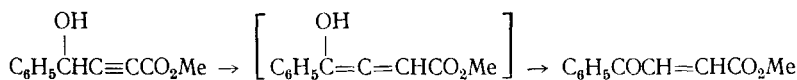
Джонсоном и сотрудниками на многочисленных примерах изучены прототропные превращения ацетиленовых кислот. Было показано, что пропаргилкарбоновая кислота или ее эфиры, а также пропирилкарбоновая кислота в присутствии поташа перегруппировывается в алленкарбоновую кислоту или ее эфиры ⁴⁰⁶:



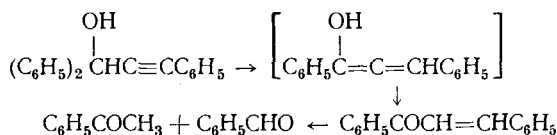
Однако установлено, что бутин-2-карбоновая или бутадиев-2,3-карбоновые кислоты изомеризуются в бутин-3-карбоновую кислоту ⁴⁰⁷:



Ацетиленовые оксикислоты в присутствии аминов также перегруппируются в алленовые ⁴⁰⁸:

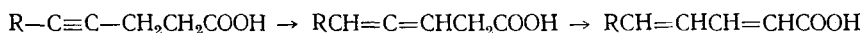


Любопытно, что в присутствии едкого кали ацетиленовые спирты с ароматическим заместителем через прототропную перегруппировку превращаются в α,β -ненасыщенные кетоны ⁴⁰⁹:

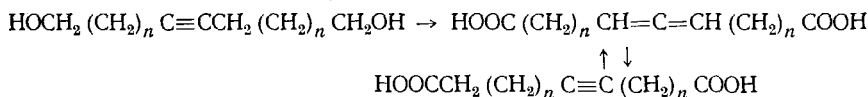


где $\text{R}=\text{P}=\text{BrC}_6\text{H}_4$, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

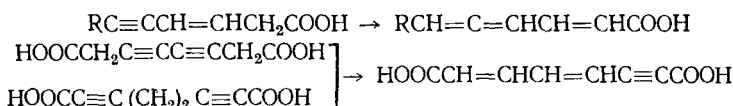
Установлено, что ацетиленовые кислоты, в которых тройная связь более удалена от карбоксильной группы, подвергаются перегруппировке с образованием соответствующих алленовых и диеновых кислот ⁴⁰⁷:



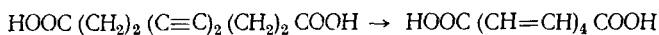
При окислении ацетиленовых гликолей с помощью Cr_2O_3 Джонс и сотрудики ⁴¹⁰ выделили изомерные алленовые кислоты:



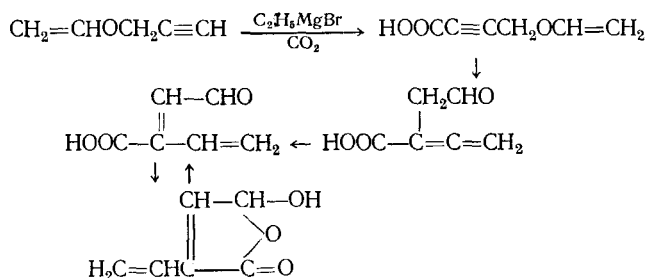
Винилацетиленовые ³⁵⁰ и диацетиленовые ⁴¹¹ кислоты в присутствии оснований через прототропную перегруппировку превращаются в соответствующие алленовые и диеновые кислоты:



Изомеризация сопряженных диацетиленовых кислот приводит к получению полиеновых кислот ⁴¹¹:

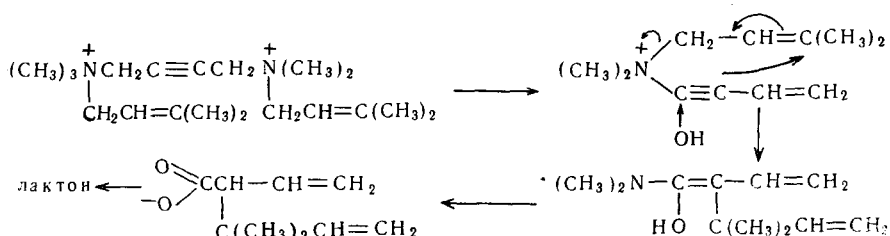


Недавно было показано, что винилпропаргиловые эфиры вступают в реакцию клайзеновской перегруппировки по схеме ⁴¹²:

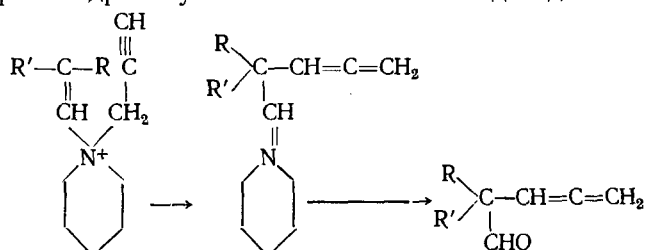


По данным авторов ^{412, 413} в эту реакцию вступают и другие винилпропаргильные эфиры, в частности пропаргилацеталь изомасляного альдегида. Показано также, что 1,4-бис-дифениловые эфиры 2-бутиндиола-1,4 при нагревании в диэтиланилине подвергаются клайзеновской перегруппировке ⁴¹⁴.

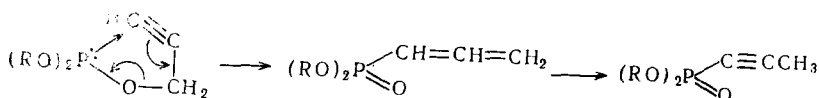
Бабаян и сотрудники ⁴¹⁵ показали, что четвертичные аммониевые основания, содержащие β,γ-ацетиленовые и аллильные радикалы, под влиянием водных щелочей образуют кислоты или соответствующие лактоны по схеме:



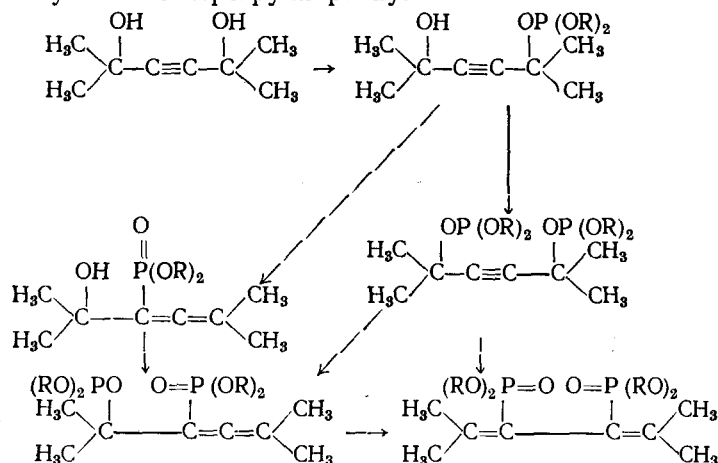
По данным Опица ⁴¹⁶ пропаргил-виниловые основания подвергаются клайзеновской перегруппировке с образованием промежуточных енаминов, которые гидролизуются в алленовые альдегиды:



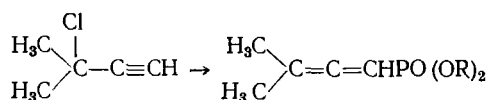
Пудовик и сотрудники ⁴¹⁷ показали, что диалкил-β,γ-пропинилфосфиты при стоянии изомеризуются в диалкиловые эфиры α,β-пропинилфосфиновой кислоты:



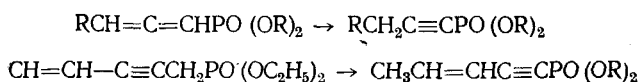
Показано, что фосфорные эфиры бутиндиолов ^{418, 419} также претерпевают описанную выше перегруппировку:



Аналогичные данные были получены при взаимодействии диметил-этинилхлорметана с триалкилфосфитом ⁴²⁰:



Ацетилен-алленовую перегруппировку наблюдали при взаимодействии ацетиленовых карбинолов с $\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}$, R_1PCl_2 , PCl_3 ⁴²¹. Алленовые и ацетиленовые эфиры фосфиновых кислот при нагревании в присутствии каталитического количества этилата натрия легко подвергаются протропной изомеризации ⁴²²:



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

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. Ивацкий, Там же, **50**, 160 (1918).
8. А. Е. Фаворский, О. П. Алексеева, П. В. Ивацкий, Там же, **50**, 557 (1918).
9. А. Е. Фаворский, Там же, **18**, 319 (1886).
10. А. Е. Фаворский, Там же, **19**, 553 (1887).
11. А. Е. 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. А. Е. Faworski, *J. prakt. Chem.*, (2), **37**, 382 (1888).
15. А. Е. Фаворский, Ж. И. Иоинч, 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. Krafft, Там же, **17**, 1371 (1884).
26. F. Krafft, L. Reuter, Там же, **29**, 2232 (1896).
27. F. Krafft, Там же, **29**, 2232 (1896).
28. F. Krafft, G. Heizmann, Там же, **33**, 3586 (1900).
29. A. Dezgrez, *Ann. chim. Phys.*, [7], **30**, 237 (1894).
30. E. Andre, *Bull. Soc. chim. France*, [4], **9**, 192 (1912).
31. H. Thoms, C. Mannich, *Ber.*, **36**, 2544 (1903).
32. В. Егорова, *ЖРХО*, **43**, 1117 (1911).
33. Б. Ф. Заберг, *ЖОХ*, **5**, 1016 (1935).
34. B. Gredy, *Ann. chim.*, [11], **4**, 5 (1935).
35. Л. И. Гинзбург, *ЖОХ*, **8**, 1029 (1938).
36. M. L. Sherrib, E. H. Launsposch, *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, ст. 7.
43. Г. Г. Густавсон, Н. Демянов, ЖРХО, **20**, 615 (1888).
44. Б. К. Мережковский, Там же, **45**, 1940 (1913).
45. Т. Л. Джекобе, Органические реакции, ИЛ, М., 1941, т. 5, стр. 7.
46. T. H. Vaughn, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3453 (1933).
47. Р. Я. Левина, Синтезы и контактные превращения непредельных углеводов, 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. 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. Moore, H. R. Ward, Там же, **85**, 86 (1963).
63. W. R. Moore, 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. Maron, F. D. Russian, J. Res. Natl. 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. Vaughn, R. Vogt, J. Niewland, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2120 (1934).
85. T. Vaughn, Там же, **36**, 2064 (1934).
86. А. Е. Фаворский, Избр. труды, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 632.
87. B. Wojtkowiak, R. Romanet, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 805.
88. J. Bainvel, B. Wojtkowiak, R. Romanet, Там же, **1963**, 978.
89. Е. Мюллер, Новые воззрения в орг. химии, ИЛ, М., 1960, стр. 575.
90. K. Meyer, 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. Koulikes, Bull. Soc. chim. France, **1957**, 127.
101. R. Taubiane, J. Asselineau, C. r., **247**, 2054 (1958).
102. M. Julia, J. Bullot, Там же, **247**, 474 (1958).
103. Ам. пат. 2853520 (1958); РЖХим., **1961**, 5173.

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. Каробицына, 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. Hennion, F. P. Kopieski, J. Org. Chem., **18**, 1601 (1953).
114. W. Rerrei другие, Ann., **596**, 1 (1955).
115. W. Chodkewicz, P. Cadiot, С. г., **243**, 2092 (1956).
116. J. F. Froning, G. F. Hennion, J. Am. Chem. Soc., **62**, 653 (1940).
117. С. А. Мацюян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, 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. Barhenow-Korlowska, 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. Dornov, 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. Hennion, 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. Sondheimer, Там же, **1949**, 615.
149. E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer, 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. Spörke, 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. Hagihara, J. Hiras, *Mem. Inst. Ind. Sci. Res., Osaka*, **7**, 113 (1950); *C. A.*, **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. Chodkewicz, P. Cadiot, *C. r.*, **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, *C. r.*, **240**, 877 (1955).
171. G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar, O. Isler, *Helv. chim. acta*, **42**, 1945 (1959).
172. R. Heilmann, R. Glenat, *C. r.*, **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. Hamond, *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. Шукин, 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. Pride, 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. Brack, H. Schinz, *Helv. chim. acta*, **34**, 2009 (1951).
189. М. А. Миропольская, Л. А. Вакулова, Н. А. Преображенский, *Тр. Всес. н.-н. ин-та витаминов*, **4**, 5 (1953); *C. A.*, **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. Feuer, L. H. Sarett, *Там же*, **76**, 1715 (1954).
195. J. Schmidlin, G. Anner, 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, *C. r.*, **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. Bannema, J. W. Greidanus, J. H. Wanden Henden, *Там же*, **75**, 1459 (1956).
202. H. J. Ponstra, J. F. Arens, *Там же*, **79**, 866 (1960).
203. А. Н. Елизарова, И. Л. Назаров, *Изв. АН СССР, 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. Шагбатьян, *Там же*, **14**, 577 (1961).
215. С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатьян, *Там же*, **17**, 95 (1964).
216. С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатьян, *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. Жамагорцян, *Сб. ст. по общей химии, Изд. АН СССР, М.*, **2**, 963 (1953).

221. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, **24**, 1953 (1954).
222. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Там же, **25**, 109 (1955).
223. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ОХН, **11**, 99 (1958).
224. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Там же, **12**, 45 (1959).
225. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, 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. Вартамян, Изв. АН АрмССР, ОХН, **1953**, 314.
228. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, 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. Cymerman, J. M. Heilbron, E. R. N. Jones, J. Chem. Soc., **1945**, 90.
236. J. Cymerman, J. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, Там же, **1946**, 500.
237. J. Heilbron, E. R. H. Jones, D. G. Levis, R. W. Richardson, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1949**, 742.
238. J. Heilbron, E. R. H. Jones, D. G. Levis, 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. Bruun, 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. Hennion, J. J. Sheehan, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3542 (1950).
254. G. F. Hennion, 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. Добромыслова, 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. Hennion, 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. Henry, 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, ЖОХ, **18**, 1322 (1948).
286. G. Dupont, C. r., **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. Стройман, ЖОХ, **15**, 441 (1949).
297. А. И. Захарова, Г. Д. Ильина, ЖОХ, **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. Lacey, 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. Henbest, 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. Penner, S. Kahn, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1292 (1948).
311. И. М. Гвердцители, Т. В. Чхаладзе, ЖОХ, **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. Maloney, 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. Shonex, J. W. Wilson, Там же, **84**, 2402 (1962).
319. V. J. Shonex, 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, ЖОХ, **15**, 429 (1945).
322. Б. В. Иоффе, З. И. Сергеева, Д. Д. Цитович, ЖОХ, **33**, 3448 (1963).
323. Б. А. Иоффе, 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, C. r., **232**, 167 (1951).
327. J. H. Wotiz, R. J. Palchak, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1971 (1951).
328. M. Gaudemar, C. r., **237**, 71 (1953).
329. G. R. Lappin, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3966 (1949).
330. Ch. Prevost, M. Gaudemar, J. Honigberg, C. r., **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, ЖОХ, **21**, 1462 (1951).
334. Tchaolin Lai, Bull. Soc. chim. France, [4], **53**, 1533 (1933).
335. K. N. Campbell, L. T. Eby, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1798 (1940).
336. G. F. Hennion, T. F. Vanigan, Там же, **68**, 1202 (1946).
337. А. И. Захарова, ЖОХ, **17**, 1277 (1947).
338. А. И. Захарова, Там же, **19**, 1297 (1949).
339. А. И. Захарова, Р. А. Саложникова, Там же, **22**, 1804 (1952).
340. M. Gaudemar, C. r., **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. Dessy, *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. Ocura, *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. Walls, *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. Andrasc, 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); *C. A.*, **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. Hennion, 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. Bertrand, *Bull. Soc. chim. France*, **1956**, 461.
370. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Witting, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 341.
371. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, **16**, 547 (1943).
372. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, *Angew. chem.*, **75**, 1034 (1963).
373. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, **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. Кадьо, В. Ходкевич, Ж. Раусс-Годио, *Исп. химии*, **32**, 617 (1963).
378. W. Kimel, N. W. Sax, *Am. пат.* 2661368 (1955); *C. A.*, **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. Varagnat, *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. Kimel, N. W. Sax, S. Kaiser, G. G. Eichmann, G. O. Chase, A. Ofner, *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. Вардамян, *ЖОХ*, **26**, 2789 (1956).
392. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Вардамян, *ДАН АрмССР*, **19**, 83 (1954).
393. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, **15**, 231 (1962).
394. V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 107 (1956).
395. Пат. ФРГ 896347; *C.*, **1954**, I, 2726.
396. *Am. пат.* 2617827 (1952); *C. A.*, **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. Baillige, C. r., **254**, 4314 (1962).
400. P. A. Raphael, Acetylenic compounds in org. synthesis, London, 1955, p. 115.
401. Ф. Я. Первеев, 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. Первеев, Там же, **19**, 1303 (1949).
405. Ф. Я. Первеев, Там же, **19**, 1309 (1949).
406. G. Englinton, 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. Lander, Там же, **1963**, № 6 прилож. (3503).
413. E. R. H. Jones, J. D. Lander, M. C. Whiting, Proc. Chem. Soc., **1960**, 180; C. A., **55**, 4341 (1961).
414. B. S. Thyagaragan, K. K. Bolasubramanian, 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