

УДК 547.37 + 547.26 + 547.42 : 547.361.21

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ГЕТЕРОАТОМЫМ. Ф. Шостаковский, Б. А. Трофимов, А. С. Атавин,
В. И. Лавров

В статье дается краткий анализ основных методов синтеза виниловых эфиров, содержащих функциональные группы и гетероатомы. Рассматривается имеющийся в литературе материал по реакции Фаворского — Шостаковского — прямому винилированию гидроксилсодержащих соединений (оксиэфиры, гликоли, многоатомные спирты), обсуждается механизм реакции и область применения; винилирование азотсодержащих спиртов (аминоспирты, амино- и нитрофенолы); окисульфидов, кремнийсодержащих спиртов, галогенспиртов и галогенфенолов; по элиминированию галогеноводородов в галогенированных эфирах; реакция винилового обмена. Обсуждаются методы, основанные на реакциях функциональных групп в замещенных виниловых эфирах (моновиниловые эфиры гликолов, галогензамещенные и азотсодержащие виниловые эфиры); каталитическое элиминирование в функциональных ацеталах; взаимодействие галогенангалоидов с металлами и алкоголятами функциональных спиртов с винилгалогенидами.

В статье оцениваются области применения каждого из перечисленных методов.

Библиография — 302 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2070
II. Реакция Фаворского — Шостаковского	2070
III. Элиминирование элементов галогеноводородов в галогенированных эфирах	2078
IV. Реакция винилового обмена	2080
V. Методы синтеза виниловых эфиров, основанные на реакциях функциональных групп в замещенных виниловых эфирах	2081
VI. Каталитическое элиминирование в ряду функциональных ацеталей	2086
VII. Другие методы	2086

I. ВВЕДЕНИЕ

Расширяющиеся исследования в области α, β -непредельных эфиров, содержащих реакционноспособные функциональные группы, уже давно сделали необходимым обобщение и подробный анализ имеющегося экспериментального материала. В монографии¹, обзорной литературе²⁻⁶ и многочисленных диссертационных работах⁷⁻²¹ школы Фаворского — Шостаковского более или менее полно рассматриваются лишь виниловые эфиры спиртов, не имеющих функциональных заместителей. В настоящей статье дается краткий анализ основных методов синтеза функциональных виниловых эфиров и делается попытка по возможности оценить области применения каждого из них. Аллоксиэтилены, имеющие заместители в винильной группе, винилсульфиды и виниламины не рассматриваются.

II. РЕАКЦИЯ ФАВОРСКОГО — ШОСТАКОВСКОГО

Прямое винилирование, т. е. присоединение гидроксилсодержащих соединений к ацетилену в присутствии основных катализаторов (реакция Фаворского — Шостаковского^{22, 23}) является в настоящее время наибо-

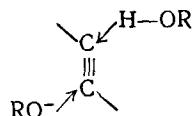
лее универсальным методом получения простых виниловых эфиров. Простота схемы, одностадийность, доступность исходного сырья, почти количественные выходы целевых продуктов делают этот метод удобным для промышленного использования. Некоторым препятствием для его широкого внедрения в практику считается необходимость применения в отдельных случаях повышенного давления; разумеется, это повышает вероятность взрывного разложения ацетилена²⁴, но опасность часто сильно преувеличивается²⁵.

Работами школы Фаворского—Шостаковского^{1, 23, 26–30}, развивающимися независимо от работ Реппе^{31, 32}, еще в конце тридцатых годов продемонстрирована возможность осуществления промышленных синтезов на основе ацетилена под давлением. В отличие от патентов фирмы «Фарбениндустири»^{33–35}, предусматривающих разбавление ацетилена инертным газом, в СССР разработана более интенсивная технология в условиях неизбежного разбавления ацетиленаарами исходного винилируемого вещества и образующихся виниловых эфиров, которые и являются надежными флегматизаторами.

1. Механизм реакции

Несмотря на отдельные попытки придать проблеме дискуссионный характер^{36, 37}, утвердилось мнение, подкрепленное данными химической кинетики,^{38–40} о том, что рассматриваемый процесс представляет собой типичное нуклеофильное присоединение по тройной связи^{41, 42}. Реакция винилирования уже привлекается⁴³ в качестве классического примера нуклеофильного присоединения к ацетиленовым системам. Тем не менее имеются примеры^{44, 45}, плохо укладывающиеся в рамки такой схемы.

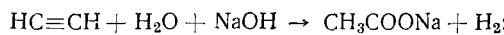
Детальный разбор механизма винилирования сделан недавно в обзоре⁴¹ и диссертациях^{18, 21, 46}. Однако некоторые стороны вопроса остались незатронутыми. Наиболее приемлемо нуклеофильное винилирование может быть интерпретировано как согласованное *транс*-присоединение:



Эта схема⁴⁷ вполне удовлетворительно объясняет основные закономерности винилирования: а) преимущественное образование *цик*-аддуктов^{38, 41}; б) структурную направленность присоединения к монозамещенным ацетиленам — образование β -изомеров при наличии акцепторного заместителя при тройной связи (фенила^{38, 42, 48}, трифторметила⁴⁹, диэтоксиметила⁵⁰) и образование α -изомера, если в реакции участвует ацетилен с донорным заместителем⁵⁰; в) затрудненность реакции при наличии донорных заместителей у тройной связи⁵¹; г) повышение скорости реакции с увеличением нуклеофильности реагента^{40, 44, 52}. В циклических механизмах предполагается *цик*-присоединение, хотя, по-видимому, до сих пор нет ни одного примера выделения *транс*-аддуктов, которые должны образовываться в этом случае.

Анализ литературных данных с точки зрения согласованного нуклеофильного присоединения позволяет подойти к объяснению ряда известных, но еще не вполне ясных закономерностей и противоречий реакции винилирования. Так, присутствие воды резко снижает скорость винилирования алифатических спиртов^{1, 4, 26} и в то же время определенно способствует винилированию фенолов^{40, 44, 52} и меркаптанов^{53, 54}. В отсут-

ствие растворителей или в неполярных средах фенолы образуют виниловые эфиры в значительно более жестких условиях, чем алифатические спирты^{37, 46}. Вместе с тем при винилировании фенолов в спиртовой среде в условиях, близких к тем, которые применяются для винилирования алкиловых спиртов, гладко образуются соответствующие винилариловые эфиры⁵⁵. Во всех этих случаях имеет место наложение и активное взаимодействие целой группы кислотно-основных равновесий (спирт, вода, щелочь, алкоголят). В случае пары спирт—вода последняя является более сильной кислотой, чем спирт и подавляет его диссоциацию; одновременно недиссоциированные молекулы спирта по отношению к воде выступают как основание, сдвигая равновесие в сторону образования ионов $-\text{OH}$. В итоге концентрация аллокси-ионов и скорость присоединения спирта к ацетилену снижается. Наблюдаемое при этом в ряде случаев поглощение ацетилена обусловлено, по-видимому, «винилированием» воды^{36, 40}. Известна⁵⁶ и другая побочная реакция с участием воды:



Согласно патенту⁵⁷, таким путем можно получать почти чистый водород и ацетат натрия с 96%-ным выходом. По отношению к фенолу вода играет роль основания и ионизирующего агента; она усиливает его диссоциацию, повышая тем самым концентрацию фенокси-ионов, что в конечном итоге облегчает винилирование. Функцию воды как ионизирующего агента и акцептора протонов при винилировании фенолов способны выполнять и спирты^{40, 53–55}. Аналогично, по нашему мнению, объясняется положительное влияние воды и спиртов при винилировании тиолов^{40, 53–55, 58}, а также возможность использования трет.-бутанола в качестве среды при винилировании спиртов³⁹. Благоприятное действие диоксана и N-метилпирролидона на реакцию винилирования⁵⁹, по-видимому, связано в первую очередь с их повышенной способностью растворять ацетилен; однако, являясь сильными акцепторами протонов, эти растворители должны еще и усиливать кислотно-основную диссоциацию субстрата.

Известно, что скорость винилирования заметно падает при переходе от первичного спирта к третичному^{10, 60, 61}. Поскольку именно в этом направлении возрастает и нуклеофильность аллокси-ионов, то это наблюдение, на первый взгляд, противоречит схеме нуклеофильного винилирования. Видимо, дело здесь не только в пространственных препятствиях активации. Согласно схеме согласованного присоединения, скорость винилирования зависит как от нуклеофильности аллокси-иона, так и от способности среды отдавать протон. Последняя, как известно, падает от первичного спирта к третичному.

Хотя рассмотренный механизм согласованного *транс*-присоединения приемлемо объясняет большинство особенностей нуклеофильного винилирования, все же и он, по-видимому, является весьма грубым приближением и не может претендовать на универсальность. В частности, с его помощью трудно сколько-нибудь удовлетворительно объяснить известную зависимость скорости реакций от катионной части катализатора^{40, 45} (впрочем, это относится и ко всем другим механизмам винилирования). Высказывались предположения⁴⁰, что нуклеофильной атаке на тройную связь предшествует атака катиона и образование комплексного соединения «ацетилен—катион». Во всяком случае, в настоящее время уже ясно, что все многообразие модификаций и вариантов реакции винилирования не может быть втиснуто в рамки какой-то одной схемы.

2. Область применения

Реакция в принципе не распространяется лишь на те функционально-замещенные спирты и фенолы, которые содержат структурные элементы, чувствительные к щелочам и нагреванию.

К соединениям, которые пока не удалось подвергнуть прямому винилированию, относятся, в частности, непредельные алифатические спирты (исключение, возможно, составляют высшие ненасыщенные спирты⁶²). Можно полагать, что основная причина, препятствующая осуществлению прямого винилирования в ряду непредельных спиртов,— это их протропная изомеризация в соответствующие карбонильные соединения. В работе⁴⁵ изучена кинетика винилирования аллилового спирта (наряду с другими спиртами) в присутствии NaOH как катализатора, скорость реакции измерялась по поглощению ацетилена, в итоге неясно, был ли выделен винилаллиловый эфир в чистом виде. Винилирование кротилового и аллилового моноэфиров этиленгликоля⁶³, видимо, не сопровождалось изомеризацией радикала. Третичные этиленовые спирты, в случае которых завершающая стадия изомеризации (превращение в α -этиленовый спирт, а затем в карбонильное соединение) исключена, по-видимому, могут быть провинилированы в условиях реакции Фаворского—Шостаковского с сохранением скелета молекулы. При этом, разумеется, сохранение положения двойной связи в общем случае не обязательно. В этом аспекте небезынтересны патентные сообщения⁶⁴ о получении винилового эфира терпинеола (наряду с виниловыми эфирами других моно- и полициклических терпеновых спиртов) путем парофазного винилирования на катализаторах основного характера. В случае ацетиленовых спиртов к процессу изомеризации могут присоединяться еще реакции внутри- и межмолекулярного «самовинилирования».

Спирты с кислородсодержащими функциями

а. Оксисэфиры. Алкоксизамещенные спирты (моноэфиры гликолей) гладко винилируются в обычных условиях с образованием алкоксиалкиловых эфиров^{4, 63, 65, 66}. Успешно провинилированы моноалкиловые эфиры гидробензоина⁶⁷⁻⁶⁹. Винилфурфуриловый эфир получен⁷⁰ с выходом 45% винилированием фурфурилового спирта в водной среде; без растворителей реакция протекает более успешно (выход эфира 68,7%⁷¹). Присутствие воды оказалось необходимым при винилировании гвайакола⁷² и других алкоксифенолов⁷³.

б. Гликоли. При винилировании 1,2- и 1,3-гликолей в реакционной смеси, как правило, присутствуют циклические ацетали^{74, 75}—продукты изомеризации⁷⁶ моновиниловых эфиров. Указывалось²³, что винилирование этиленгликоля сопровождается образованием других продуктов непредельного характера с т. кип. 150—195°, структура которых осталась невыясненной. Этот факт, однако, не нашел пока подтверждения в более поздних исследованиях. С метилацетиленом⁷⁷ этиленгликоль в условиях винилирования дает исключительно 2,5-диметил-1,3-диоксолан.

В патенте⁷⁸ сказано, что виниловые эфиры этиленгликоля получаются пропусканием смеси ацетилена с парами гликоля над нагретыми металлами (Ca, Mg, Ba, Cu, Al), их окисями и солями на носителях. Имеются данные^{33, 34} о получении виниловых эфиров гликолей (моно-виниловый эфир этиленгликоля и дивиниловые эфиры этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоля) действием ацетилена, разбавленного инертным газом, на соответствующие диолы в присутствии щелочных катализаторов под давлением. На реакции винилирования основан процесс производства дивинилового эфира 1,4-бутандиола^{4, 79}. Синтез дивинилового эфира триэтиленгликоля описан в диссертации¹². Запатентован⁸⁰ способ

получения моновиниловых эфиров этиленгликоля, 1,3-пропиленгликоля и диэтиленгликоля, основанный на быстром удалении образующихся эфиров из зоны реакции избытком ацетилена или инертного газа. Шостаковским с сотр.⁸¹ осуществлен синтез моновиниловых эфиров этилен-, 1,2-пропилен-, 1,4-бутилен-, диэтилен- и триэтиленгликолей под давлением. Винилирование 1,4-бутандиола в тетрагидрофуране приводит к получению моновинилового эфира с выходом 52%⁸². Указывается⁸³ на возможность получения моновиниловых эфиров путем винилирования гликолов при нормальном давлении и температуре 100° в жидкой фазе с одновременным удалением продуктов реакции. Некоторые сведения по кинетике винилирования бутандиола и диэтиленгликоля приведены в работе⁴⁵. Синтез виниловых эфиров диэтиленгликоля обсуждается также Циммерман и др.⁸⁴.

По качественной оценке легкость винилирования возрастает в ряду: этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль⁸⁵. При исчерпывающем винилировании триэтиленгликоля в качестве побочных продуктов образуются виниловые эфиры этилен- и диэтиленгликоля, а также 2-метил-1,3-диоксолан. Винилирование диэтиленгликоля сопровождается образованием виниловых эфиров этиленгликоля и 2-метил-1,3-диоксолана. Эти факты свидетельствуют о расщеплении эфирных связей в ходе реакции. Ацетилен, по-видимому, принимает активное участие в этом побочном процессе. При винилировании диэтиленгликоля замечено⁸⁶ частичное превращение моновинилового эфира в восьмичленный циклический ацеталь.

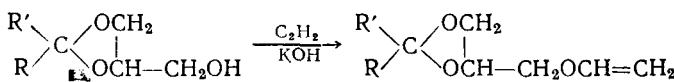
Для получения виниловых эфиров гликолов при атмосферном давлении разработана простая установка непрерывного действия⁸⁷. Последующим гидролизом продуктов винилирования осуществлен непрерывный синтез ацетальдегида. Эта схема положена в основу нового промышленного способа получения ацетальдегида через виниловые эфиры⁸⁸⁻⁹¹. Интересна удачная попытка получения виниловых эфиров (в том числе и виниловых эфиров гликолов) с использованием вместо свободного ацетиlena непосредственно карбida кальция в водной среде^{92, 93} в условиях щелочного катализа. Исследован⁹⁴ процесс получения дивиниловых эфиров гидрохинона, резорцина, пирокатехина, 2,3,5-триметилгидрохинона. Получены моно- и дивиниловые эфиры гидробензоина и изогидробензоина^{69, 95, 96}, антрагидрохинона⁹⁷ и дивиниловый эфир дифенилпропана⁹⁸.

в. *Многоатомные спирты*. В первых работах, посвященных винилированию глицерина, было показано^{23, 75, 99}, что, изменяя концентрацию ацетиlena, можно регулировать выходы моно- и дивиниловых эфиров, а при избытке ацетиlena проводить исчерпывающее винилирование. В этих условиях, как полагали авторы, удалось получить тривиниловый эфир глицерина с выходом 90%. Однако впоследствии, уточняя эти исследования, Шостаковский с сотр.^{20, 21, 100} установили, что вещество, которое образуется в указанных условиях с выходом ~ 63%, в действительности представляет собой 2-метил-4-(винилоксиметил)-1,3-диоксолан. Выход же тривинилового эфира глицерина не превышает 10%. К аналогичному выводу пришли и американские исследователи⁵⁹. Тривиниловый эфир глицерина синтезирован с выходом до 50% по особой методике⁵⁹, обеспечивающей значительную избыточную концентрацию ацетиlena в зоне реакции и непродолжительный контакт реагентов, при этом в качестве растворителя использован N-метилпирролидон. Проведено^{20, 21, 100} винилирование глицерина в диоксане с применением 3—4-кратного избытка ацетиlena в присутствии бутилата калия. В этих условиях получены 2-метил-4-(винилоксиметил)-1,3-диоксолан (43%) и тривиниловый эфир глицерина (25—28%). Моно- и дивиниловые эфиры глицерина выделить не удалось.

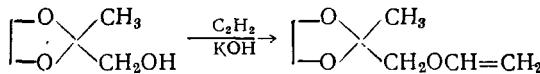
О синтезе моновинилового эфира глицерина упоминается в статьях^{4, 75}. Сообщалось^{101, 102} о получении моноалкениловых эфиров глицерина.

Первое сообщение о винилировании пентаэритрита и триметилолэтина сделано Атавиным¹⁰³. В случае триметилолэтина¹⁰⁴ выделены 2,5-диметил-5-метилол-1,3-диоксан; 2,5-диметил-5-(винилоксиметил)-1,3-диоксан и 1,1-ди(винилоксиметил)-1-метилолэтан. В тех же условиях из пентаэритрита¹⁰⁵ получены диацеталь и 5-метил-5,5-ди(винилоксиметил)-1,3-диоксан. В водной среде синтезирован дивиниловый эфир пентаэритрита¹⁰⁶ с выходом 22%; дальнейшее винилирование продукта в отсутствие воды привело к получению тетравинилового эфира (60—70%) и 2-метил-5,5-ди(винилоксиметил)-1,3-диоксана (30—40%). При винилировании пентаэритрита в спирте выделен лишь тетравиниловый эфир¹⁰⁷.

г. *Неполные эфиры многоатомных спиртов*. Винилирование 1-алкокси-пропандиолов-2,3^{20, 21, 108} дает 2-метил-4-алкоксиметил-1,3-диоксоланы и 1-алкокси-2,3-дивинилоксипропаны. 2-2-Диалкил-4-метилол-1,3-диоксоланы винилируются при более низкой температуре (110—120°), чем одноатомные спирты¹⁰⁹. Выход виниловых эфиров близок к количественному



Ряд соединений подобного типа без подробной характеристики описан ранее^{4—6}. Циклические кетали ацетола винилируются без осложнений¹¹⁰.



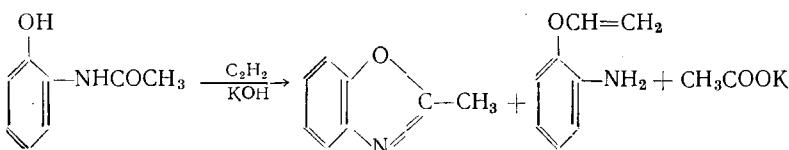
Описано¹¹¹ получение моно-, ди- и тривиниловых эфиров целлюлозы. Позднее¹¹² при винилировании того же углевода удалось выделить лишь соответствующие ацетали. Недавно осуществлено винилирование целлюлозы в водно-диоксановой системе¹¹³. Для винилирования крахмала в качестве растворителя применяли тетрагидрофуран¹¹⁴. При винилировании маннита¹¹⁵ получен лишь его триацеталь с невысоким выходом. Для успешного подавления изомеризации в ходе винилирования многоатомных спиртов необходимо проводить реакцию при 10—15-кратном избытке ацетилена¹¹⁶. Таким путем получены тетравиниловый эфир α -метилглюкозида и виниловые эфиры целлюлозы с выходом 65—80%. Осуществлено винилирование моно- и диацетопроизводных α -глюкозы, α -галактозы, маннита, сорбита и дульцита. Во всех случаях, как сообщается, выделены полные виниловые эфиры¹¹⁷. При взаимодействии с ацетиленом поливинилового спирта¹¹⁸ в водно-щелочных растворах этерифицируется не более 6 мол. % гидроксильных групп.

д. *Спирты с другими кислородсодержащими функциями*. Очень кратко упомянуто^{4, 6} о получении виниловых эфиров неполных ацетатов этиленгликоля и глицерина в присутствии солей органических кислот. Выходы не приведены, единственной характеристикой эфиров служит температура кипения. Реакция сопровождается интенсивным перераспределением ацилоксигрупп. Из окисиосединений с другими кислородсодержащими функциями успешно провинилированы кетофенолы⁹⁸. Условия реакции аналогичны синтезу виниловых эфиров алкил- и арилзамещенных фенолов^{119, 120}. По данным¹²¹, нафтиленгликоловая кислота превращается в условиях винилирования в смесь моно- и дивиниловых эфиров, последний был получен также непосредственно из аценафтенхинона.

4. Азотсодержащие спирты

а. Аминоспирты. Виниловые эфиры этианоламинов получены³¹⁻³⁵ в присутствии основных катализаторов при 80—250°. Условия винилирования алифатических спиртов являются слишком жесткими^{122, 123} для оксиалкиламинов. Лучшие результаты получены при осуществлении реакции в бензole с применением в качестве катализатора алкоголята соответствующего спирта. Синтезированы¹²⁴ полные и неполные виниловые эфиры ди- и триэтаноламинов. Для получения тривинилового эфира триэтаноламина предложена¹²⁵ установка, в которой с помощью мешалки создается газо-жидкостная эмульсия. Как утверждается, винилирование в таком аппарате можно проводить в широком диапазоне давлений (2—12 атм). Понижение давления и присутствие влаги ухудшает выходы виниловых эфиров. Согласно кинетическим исследованиям⁴⁴ (β -диэтаноламин в трет.-бутаноле, начальное давление ацетилена 19,5 атм), порядок реакции по аминоспирту меняется с изменением его концентрации от первого до нулевого. Кинетику винилирования триэтаноламина изучали с привлечением методов математического планирования эксперимента¹²⁶. При винилировании N-фенилэтаноламина в бутаноле в присутствии KOH получен винилфениламиноэтиловый эфир⁴; в аналогичных условиях, но в присутствии ацетата кадмия¹²⁷ образуется N-фенилоксазолидин.

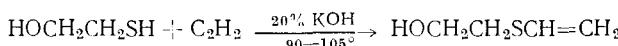
б. Аминофенолы. Винилированию подвергались различные аминофенолы¹²⁸⁻¹³³ и оксидифениламины^{132, 134}. Во всех случаях получены ожидаемые виниловые эфиры. Вода в количестве 15—20% от веса аминофенола способствует винилированию¹²⁸. Соответствующие виниловые эфиры синтезированы при винилировании N-ацетиламинофенолов¹³⁵. Реакция осуществлена в среде диоксана в присутствии 20—25% едкого кали. Не выделен виниловый эфир N-ацетил-*o*-аминофенола вследствие циклизации и омыления исходного фенола:



в. Нитрофенолы. Возможность непосредственного винилирования *p*-нитрофенола, по-видимому, впервые была показана в работе⁴⁰, посвященной изучению кинетики винилирования замещенных фенолов. Препаративное винилирование *o*-, *m*-, *p*-нитрофенолов осуществлено^{136, 137} в водно-диоксановой среде в присутствии ацетата кадмия. Едкое кали и ацетат цинка оказались менее эффективными катализаторами (выход эфиров не превышал 2,5—3,5%). Наиболее легко винилируются *p*-изомеры (145—150°). Для успешного винилирования *m*- и *o*-нитрофенолов требуется температура 175—185°. Галогензамещенные нитрофенолы (2-хлор-4-нитрофенол, 2,6-дихлор- и 2,6-дигидро-нитрофенолы) винилируются при температуре не ниже 180°, что связано¹³⁶ с пространственными затруднениями, создаваемыми орто-заместителями.

5. Оксисульфиды

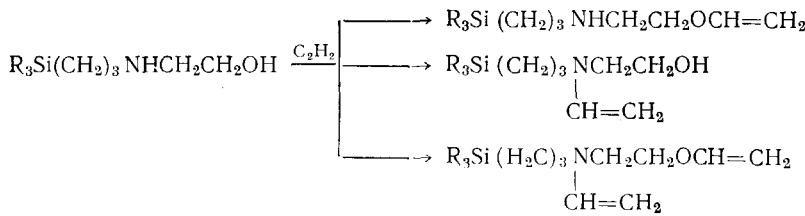
Шостаковский с сотр.¹³⁸ исследовали взаимодействие ацетилена с монотиоэтиленгликолем и синтезировали с выходом 70—75% 1-винилтио-2-оксиэтан, что наглядно иллюстрирует большую по сравнению с гидроксилом реакционную способность сульфидильной группы в реакции винилирования.



Дальнейшее винилирование в более жестких условиях (120—135°) дает полный эфир. При винилировании β -этилмеркаптоэтанола¹³⁹ получен с выходом 40—60% 1-этилтио-2-винилоксистан. Винилирование тиодигликоля^{140, 141} происходит с осложнениями и лишь отчасти подчиняется обычной схеме. Имеет место весьма интенсивный конкурирующий процесс, приводящий к виниловым эфирам монотиоэтиленгликоля. Опыты в отсутствие ацетилена при прочих равных условиях не привели к виниловым эфирам монотиоэтиленгликоля. Это доказывает, что образование последних не является результатом дегидратации тиодигликоля. Возможно, что ацетилен активно участвует в процессе расщепления связи C—S. Не исключено, что разрыв связи C—S в процессе винилирования является общим для β -оксиалкилсульфидов, хотя работы по винилированию β -этилмеркаптоэтанола¹³⁹ и 2,2-бис(алкио)пропанолов, где были выделены только нормальные продукты реакции¹⁴², как будто не подтверждают этого предположения. Винилированием α -тиенилкарбинолов в диоксане в присутствии KOH получены соответствующие виниловые эфиры¹⁴³.

6. Кремнийсодержащие спирты

γ -Кремнийорганические спирты способны винилироваться¹⁴⁵ по методике Фаворского—Шостаковского. Лучшие выходы (65—68%) получены¹⁴⁶ при 150—160° и давлении ацетилена 15—20 atm, в присутствии алкоголята калия. Третичные γ -кремнийсодержащие спирты в данных условиях¹⁴⁷ не винилируются. Этиленовые и ацетиленовые третичные γ -кремнийсодержащие спирты расщепляются в ходе реакции по связи SiC≡C, образуя гексаалкилдисилоксаны. Винилирование α - и β -кремнийсодержащих спиртов в присутствии едкого калия и алкоголятов ведет к распаду исходных соединений¹⁴⁷. Триалкилванилоксисилианы могут быть получены винилированием триалкилсиланолов¹⁴⁸ при 65—70° в среде диоксана в присутствии силианолята калия. Винилирование триалкилсилилпропилюксиламинов¹⁴⁹ приводит к трем различным продуктам:



В свете сообщения⁵ о неудачных попытках винилирования первичных и вторичных алифатических аминов строение двух последних продуктов, возможно, нуждается в уточнении.

7. Галогеноспирты и галогенофенолы

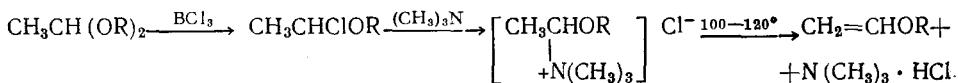
По-видимому, в литературе нет ни одного примера прямого винилирования галогеноспиртов: препятствием является их чувствительность (особенно 1,2- и 1,3-галогеногидринов) к действию оснований. Исключение составляет 2,2,2-трифторэтанол, который превращается в винило-

вый эфир с конверсией 90% при винилировании (17% KOH, 135–150°, 10 часов) в автоклаве под давлением¹⁵⁰. Галогенофенолы подвергаются винилированию без заметных осложнений^{151, 152}. С хорошими выходами получены виниловые эфирыmonoхлор(фтор)-, 2,4-дихлор-, 2,4,6-трихлор-, пентахлор- и пентафторфенолов¹⁵³. При замене едкого кали на ацетат цинка синтезированы также виниловые эфиры неустойчивых в щелочной среде 2,4,6-трибром- и хлорнитрофенолов. Виниловые эфиры *o*-хлор-, *p*-хлор-, 2,4-дихлор-, 2,4,6-трихлор- и пентахлорфенолов получены⁴ при винилировании ацетиленом, разбавленным азотом, в присутствии цинковых и кадмевых солей уксусной кислоты. Способность галогенофенолов к винилированию находится в непосредственной зависимости от кислотности^{151, 152}; наиболее легко винилируется фторфенол,最难 — бром- и хлорфенолы. Эти результаты находятся в противоречии с кинетическими данными^{39, 154} и, по-видимому, объясняются различной стабильностью фенолов в условиях винилирования.

III. ЭЛИМИНИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ В ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ЭФИРАХ

Несмотря на высокую подвижность галогена в α -галогенэтиловых эфирах (замещение и отщепление идет по мономолекулярному механизму) и сравнительную доступность^{155, 156} этих соединений, они значительно реже используются для синтеза функциональных эфиров, чем β -галогенэтиловые эфиры, что связано с их малой устойчивостью.

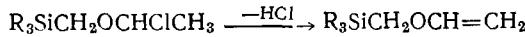
Таким путем получены¹⁵⁷ виниловые эфиры аллилового и пропаргилового спиртов, а также метил- и диметилэтинилкарбинолов. Эффективность схемы



обусловлена применением хлористого бора на стадии получения α -хлорэфира. 2-Хлорэтинилвиниловый эфир образуется¹⁵⁸ при нагревании α, β' -дихлордиэтилового эфира в среде диэтиланилина при 80–85°. В аналогичных условиях синтезирован¹⁵⁸ 1-винилокси-2-бромэтилен:

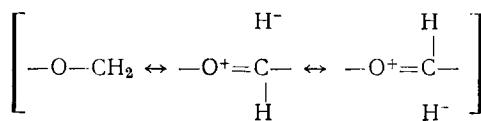


Дегидрохлорированием α -галоидэтиловых эфиров соответствующих спиртов получены¹⁵⁹ α -кремнийсодержащие виниловые эфиры:

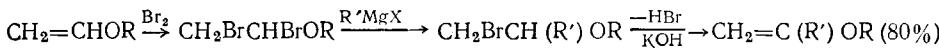


Условия дегидрогалогенирования β -галогенэтиловых эфиров подробно рассмотрены в монографии¹⁵⁶. Реакция идет значительно труднее, чем в случае γ -галогеналкиловых эфиров и галогеналкилов. Как правило, β -галогенэтиловый эфир перегоняется над твердым KOH или NaOH, взятым в избытке. Факт особой устойчивости β -галогенэфиров к дегидрогалогенированию заслуживает большего, чем констатации. Процесс, несомненно, бимолекулярен, и главное здесь, следовательно, не подвижность галогена, на чем акцентировалось внимание до сих пор¹⁵⁶, а подвижность α -водородного атома (по отношению к кислороду), являющееся объектом первичной атаки нуклеофила. В силу полярности связи $\text{O} \leftarrow \text{C}^{+\delta}$ отрыв протона от группировки OCH_2 , казалось, должен быть облегчен, в действительности же он сильно затруднен. Можно полагать, что в фрагменте $\text{O}-\text{CH}_2$ имеется особое взаимодействие, состоящее в

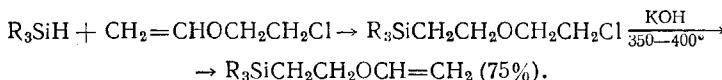
частичном перекрывании орбит C—H-связей с орбитами свободных электронных пар атома кислорода (p - σ -сопряжение):



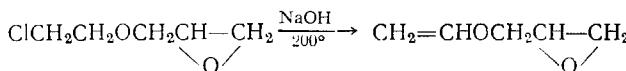
Дегидрохлорированием β , β' -дихлордиэтилового эфира (хлорекса) получают 2-хлорэтиловый эфир^{160–162}. В ходе реакции побочно образуется диксан и незначительные количества дивинилового эфира и ацетальдегида¹⁶³. Описано получение 2-хлорэтилового эфира пиролизом 2-хлорэтоксиэтилацетата¹⁶⁴. Полное дегидрохлорирование хлорекса — удобный путь получения простого дивинилового эфира^{165–167}. Из β , β' -дигалогенированного эфира синтезирован 2-галогенированный эфир¹⁶⁸. Известны примеры получения винилаллилового эфира через β -галогенирование эфира^{169, 170}. Для синтеза α -замещенных винилаллиловых эфиров^{171, 172} использована схема:



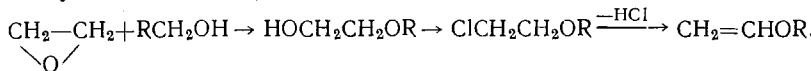
На основе реакции дегидрохлорирования синтезированы виниловые эфиры β -кремнийсодержащих спиртов¹⁷³.



Дегидрохлорированием соответствующего β -хлорэтилового эфира удалось получить виниловый эфир глицидола¹⁷⁴:

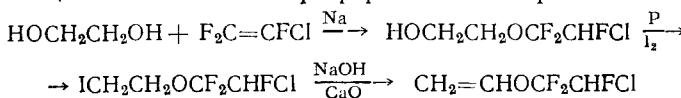


Дегидрогалогенирование β -галогенированных эфиров происходит значительно легче^{153, 175}. В свете высказанных соображений это может быть объяснено тем, что свободные электронные пары атома кислорода участвуют в сопряжении с бензольным кольцом и эффект p - σ -сопряжения с α -C—H-связями ослаблен. Синтез некоторых фторзамещенных виниловых эфиров осуществлен следующим образом¹⁷⁶:

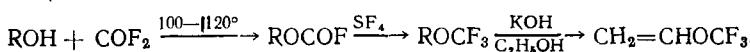


где $\text{R}=\text{CH}_2\text{CHFCI}$, CH_2CF_3 , $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$.

Для этой же цели использованы фторированные олефины¹⁷⁷:



Для получения винилтрифторметилового эфира предложена¹⁷⁸ следующая серия реакций:



где $\text{R}=\text{ClCH}_2\text{CH}_2$, BrCH_2H_2 .

Из трихлорэтанола таким же путем синтезирован¹⁷⁸ дихлорвинилтрифторметиловый эфир ($\text{CCl}_2=\text{CHOFC}_3$).

Дивиниловые эфиры *гем*-диолов (дивинилацетали) получены дегидрохлорированием соответствующих β -хлорэтилацеталей^{179–181}. Аналогич-

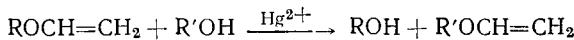
но из несимметричных алкил- β -хлорэтиловых ацеталей синтезированы^{179, 180} α -алоксизамещенные виниловые эфиры (винилалкилакетали): $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{OCH}=\text{CH}_2$. Алкил- β -галогенэтилформали ($\text{ROCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$, где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) в контакте с KOH при $350-400^\circ$ дают¹⁸² винил-аллоксиметиловые эфиры ($\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{OR}$).

В случае ди- β -хлорэтилового ацетала хлорацетальдегида удается выделить все три возможных виниловых эфира¹⁸³. Наиболее трудно элиминирование проходит в альдегидной части молекулы, где атакуемый основаниями единственный β -водородный атом по отношению к галогену в соответствии с приведенными выше представлениями может взаимодействовать своей σ -связью с p -электронами сразу двух атомов кислорода; в результате существенно ограничивается его протонная подвижность.

Дегидрохлорирование было применено также в случае циклических ацеталей хлоргидрина глицерина¹⁸⁴. Хлорацетальдегидацетали гликолей, глицерина, хлоргидрина глицерина, диэтиленгликоля, пентаэритрита, маннита и сорбита под действием едкого кали в бутиловом спирте не отщепляют хлористого водорода, а образуют соответствующие ацетали бутиоксиацетальдегида¹⁸⁵. Дегидрохлорирование идет только под действием *трет.*-бутилата калия.

IV. РЕАКЦИЯ ВИНИЛОВОГО ОБМЕНА

Простые¹⁸⁶⁻¹⁹² и сложные¹⁹³⁻¹⁹⁷ виниловые эфиры способны обменивать винильную группу со спиртами в присутствии ртутных солей:

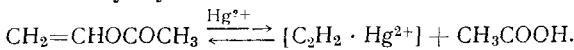


где R — алкил или ацил.

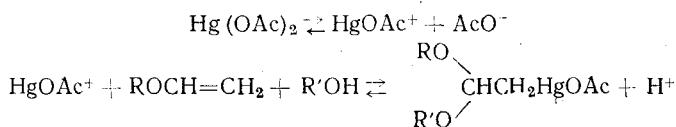
Реакция дает возможность получать виниловые эфиры, содержащие функциональные группы, неустойчивые к действию оснований. Катализатором обычно служит уксуснокислая или сернокислая ртуть, а винилирующим агентом — винилалкиловые эфиры¹⁸⁶⁻¹⁹¹ или винилфениловый эфир¹⁹², а также винилацетат^{193-195, 197}.

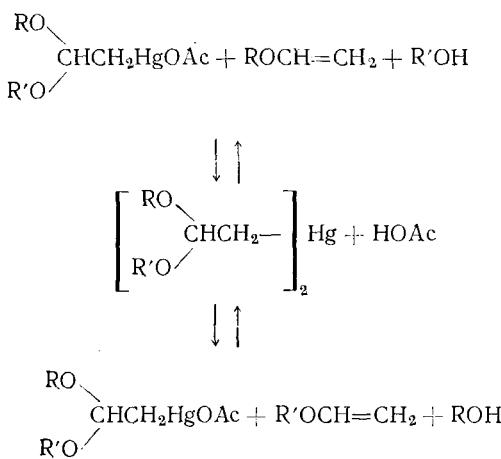
Механизм обмена сложен и окончательно не выяснен. Представления о π -комплексах объясняют активацию винилового эфира, но не сам акт винильного переноса. Кажется парадоксальной возможность сосуществования винилового эфира и органической кислоты (или спирта) в присутствии солей ртути, являющихся одним из самых сильных катализаторов электрофильного присоединения. В действительности, по-видимому, высвобождающийся гидроксилсодержащий компонент связывается избыtkом винилирующего агента с образованием соответствующего ацетала или ацилала.

Для объяснения реакции винилового обмена с участием винилацетата допускается¹⁹⁷ диссоциация последнего с образованием ртутьантиленового комплекса и уксусной кислоты:



Простые виниловые эфиры, по мнению Ватанабе и Конлана¹⁸⁹, предварительно присоединяют катализатор по кратной связи:





Однако, согласно данным кинетического исследования с применением изотопов¹⁸⁹, виниловый обмен, катализируемый солями ртути, не идет через образование ртутьацетиленовых комплексов или промежуточное ацетоксимеркурирование, поэтому в работе¹⁹⁸ предложен механизм прямого замещения.

Реакцию виниловой переэтерификации широко применяют для синтеза функциональных алcoxистиленов. Получены виниловые эфиры некоторых диолов^{187, 191, 197}. Описано¹⁹⁷ винилирование метилового эфира гликолевой кислоты. Различные простые виниловые эфиры использованы^{189, 190} для винилирования этилцеллозолыча, аллилового, металлилового и хлораллилового спиртов, этиленхлоргидрина, этиленциангидрина, 2-метил-2-нитроэтанола и 1-метил-1-оксибутанона-3. При кипячении дивинилкарбинола в избытке винилэтилового или винилизобутилового эфиров с ацетатом ртути и ацетатом натрия получен¹⁹⁹ виниловый эфир $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CHOCN}=\text{CH}_2$. Для винилирования β -нафтола, *p*-фенилфенола и гидрохинона в условиях катализа ацетатом ртути с успехом применен¹⁹² винилфениловый эфир. Американские авторы²⁰⁰ получили виниловые эфиры фенола, *p*-крезола, 2,6-дихлорфенола с выходом 80—100%, используя в качестве винилирующего агента дивинилртуть. Переэтерификации винилацетата фторированными спиртами синтезированы²⁰¹ полифторзамещенные виниловые эфиры. Исследовалась виниловая переэтерификация метилового и этилового эфиров гидробензоина винилбутиловым эфиром^{69, 202}. При обработке салициловой кислоты винил-ацетатом в присутствии ацетата ртути удается выделить только циклический ацилаль (2-метил-4-кето-1,3-бензодиоксан)²⁰³.

V. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРАХ

Основными препятствиями к реализации таких реакций является известная труднодоступность функциональных виниловых эфиров, способных к дальнейшей модификации с участием функционального заместителя, и высокая реакционная способность самой винилоксигруппы. Обычно требуются мягкие условия, *электрофильные* реагенты при этом, как правило, непригодны. Тем не менее эти методы обладают большими синтетическими возможностями.

1. Моновиниловые эфиры гликолей

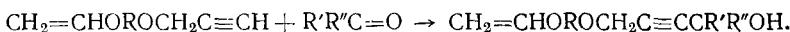
До самого последнего времени было известно лишь несколько единичных примеров синтезов функциональных эфиров на основе моновиниловых эфиров гликолей^{76, 204-208}. После того как в ходе разработки и опытно-промышленного освоения безрутной технологии получения уксусного альдегида через виниловые эфиры гликолей^{21, 91} был найден технологически реальный путь синтеза моновинилового эфира этиленгликоля при атмосферном давлении, появилась возможность действительно широкого использования этого соединения в органическом синтезе.

Исследования²⁰⁹ последних лет позволили сформулировать некоторые общие закономерности селективной модификации функциональных фрагментов винилового эфира и показали, что гидроксилсодержащие виниловые эфиры могут стать новым доступным источником полифункциональных мономеров.

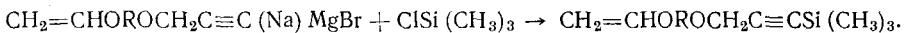
Обработкой натриевых производных моновиниловых эфиров гликолей бромистым пропаргилом получены^{210, 211} новые непредельные диэфиры:



Винилоксиалкоксиалкинолы синтезированы^{212, 213} по схеме:



Позднее эта реакция была повторена на других примерах²¹⁴. Дегидратация винилоксиалкоксиалкинолов²¹³ приводит к виниловым эфирам с синтетической системой в составе алкооксирадикала. Пропинилоксиалкилвиниловые эфиры реагируют^{215, 216} с триметилхлорсиланом как в виде натрий-, так и магнийбромпроизводных, образуя триметилсилилпропинилоксиалкилвиниловые эфиры:



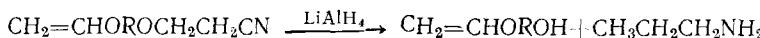
Аналогичная реакция с триэтилхлороловом приводит к получению триэтилоловпропинилоксиалкилвиниловых эфиров²¹⁷. Триалкилолово-алкинилвиниловые эфиры получены взаимодействием винилалкиниловых эфиров, содержащих концевую ацетиленовую группировку, с гексаалкилдистаноксанами и триалкилалкоксистаннанами²¹⁸.

Изучено поведение пропинилоксиалкилвиниловых эфиров в условиях конденсации Манниха^{219, 220} и синтезированы диалкиламинопропинилоксиалкилвиниловые эфиры.

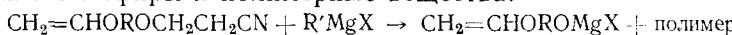


В дальнейшем²²¹ по той же схеме синтезирован эфир $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Под действием трет.-бутилата калия в трет.-бутианоле пропинилоксиалкилвиниловые эфиры превращаются в соответствующие аллены²²² ($\text{CH}_2=\text{CHOROCH}=\text{C}=\text{CH}_2$). Винилоксиэтин, последовательно обработанный амидом лития в жидким аммиаке и бромистым бутилом¹⁵⁸, превращается в винилокси-1-гексин с выходом 60%.

Цианетилирование моновиниловых эфиров гликолей сопровождается²²³⁻²²⁵ образованием β -цианэтоксизамещенных виниловых эфиров $\text{CH}_2=\text{CHOROCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. При восстановлении этих соединений литий-алюминийгидридом²²⁶ вместо образования ожидаемых аминосодержащих виниловых эфиров происходит почти количественное расщепление исходной молекулы по связи C—O в цианэтоксигруппе:



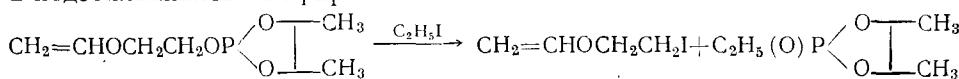
Аналогичное расщепление наблюдается при взаимодействии цианэтоксизамещенных виниловых эфиров с натрием в спирте²²⁶. Предпринята попытка²²⁷ получить на основе цианэтоксизамещенных виниловых эфиров соответствующие кетоны с помощью магнийорганического синтеза. Однако основными продуктами реакции были гидроксилсодержащие виниловые эфиры и полимерные вещества:



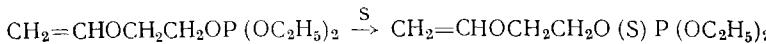
Вторичные амины в сочетании с параформом гладко аминометилируют моновиниловые эфиры гликолей при условии азеотропного удаления выделяющейся воды^{225, 228, 229}. При взаимодействии диалкиламинометоксизамещенных виниловых эфиров со спиртами и меркаптанами²³⁰ вместо ожидаемого присоединения реагентов по винильной группе наблюдается расщепление связи С—О в аминометоксирадикале с образованием моновинилового эфира гликоля и соответствующего амина.

Реакция моновиниловых эфиров этилен-, диэтилен- и триэтиленгликолей с триметилхлорсиланом приводит к соответствующим винилсилиловыми эфирами гликолей^{225, 231}. Натриевые производные гидроксилсодержащих виниловых эфиров в реакции с триэтилхлороловом образуют триэтилоловоокисизамещенные виниловые эфиры с выходом, близким к количественному^{225, 232, 233}. Взаимодействием галоидных ацилов с моновиниловыми эфирами гликолей в присутствии триэтиламина синтезирован ряд простых виниловых эфиров, содержащих сложноэфирную группу²³⁴. Хлорангидриды фосфористых кислот образуют с моновиниловыми эфирами гликолей^{235, 236} или их сернистыми аналогами²³⁷ новый ряд реакционноспособных триалкилфосфитов: $(\text{AlkO})_2\text{POR}$, где $\text{R}=\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{CH}_2=\text{CHS}(\text{CH}_2)_2$ и др.

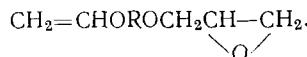
В результате арбузовской перегруппировки 4,5-диметил-2-винилокситетокси-1,2,3-диоксофосфолана под действием иодистого этилена получен 2-иодэтилвиниловый эфир²³⁸:



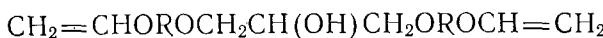
Синтез виниловых эфиров O, O -диалкил- O -оксиалкилтиофосфатов осуществлен с количественным выходом²³⁹ по схеме:



Детально исследована²⁴⁰ реакция моновиниловых эфиров гликолей с эпихлоргидрином и синтезирован ряд глицидилоксиалкилвиниловых эфиров



Избыток гидроксилсодержащего компонента благоприятствует образованию дивинилового эфира строения:



за счет вторичной реакции с участием глицидилового фрагмента. Последующее размыкание окисного щинка тиолами, аминами, металлизированными ацетиленами и органохлорсиланами позволило легко перейти к соответствующим замещенным виниловым эфирам²⁴¹⁻²⁴².

2. Галогензамещенные виниловые эфиры

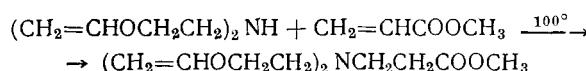
Не меньшими потенциальными возможностями для синтеза функционально замещенных аллоксизиленов обладают галогеналкилвиниловые эфиры, хотя доступным из них пока все еще остается только 2-хлорэтилвиниловый эфир. До начала систематических исследований в ряду виниловых эфиров галогеноспиртов^{243, 244} имелось несколько примеров использования 2-хлорэтилвинилового эфира для получения виниловых эфиров с функциональными заместителями (реакции с алкоголятами²⁴⁵, бензилнитрилом²⁴⁶, N-замещенными 2-трифторметилфентиазинами²⁴⁷ и триалкилfosфитами²⁴⁸). Большой интерес для органического синтеза представляло бы получение реагента Гриньера из галогеналкилвиниловых эфиров. Однако единственная известная попытка в этом направлении¹⁶⁸, предпринятая на основе 2-бромэтилвинилового эфира, не увенчалась успехом. Под действием магния этот эфир, по данным авторов¹⁶⁸, разлагается на ацетилен и этилен. Аналогичный распад наблюдался¹⁶³ при взаимодействии с металлическим натрием.

Исследования нуклеофильного замещения атома хлора в 2-хлорэтилвиниловом эфире²⁴⁴ подтвердили, что последний в спиртовых растворах алкоголятов образует винил-2-аллокси(арокси)-этиловые эфиры с выходом порядка 30%. Аналогично идет реакция в жидким аммиаке с бутинил-1-олом-4²⁴⁹, получающимся непосредственно в реакционной среде из окиси этилена и ацетиленида натрия. Алкины-1 в виде натриевых производных алкилируются 2-хлорэтилвиниловым эфиром в жидким аммиаке²⁵⁰, однако скорость реакции довольно низка. Значительно легче происходит замещение на алкил-(арил)тиогруппу^{244, 251}, при реакции с сульфидом натрия образуется дивиниловый эфир тиодигликоля²⁴⁴. На основе реакции 2-хлорэтилвинилового эфира с вторичными аминами разработан²⁵² удобный способ синтеза винил-2-диалкил(арил)-аминоэтиловых эфиров разнообразного строения. Обработка 2-хлорэтилвинилового эфира иодистым натрием в ацетоне привела к замещению атома хлора на иод²⁴⁴. 2-Иодэтилвиниловый эфир алкилирует третичные амины с образованием соответствующих солей винилоксизильтриалкиламмония²⁴⁴, а при взаимодействии с фтористым калием в диэтиленгликоле²⁵³ превращается в виниловый эфир 2-фторэтанола. Предлагалось²⁵⁴ использовать виниловые эфиры галоидфенолов для синтеза алкил- и аллоксизамещенных винилариловых эфиров.

3. Азотсодержащие виниловые эфиры

Применение дивинилового эфира диэтаноламина для аминометилирования ацетилена²⁵⁵, спиртов^{255, 256} и тиолов²⁵⁶ открывает простой путь к различным классам азотистых соединений с винилоксигруппой: $R_2C\equiv CH$, $RC\equiv CR$, $RC\equiv CCH_2OH$, $RSCH_2CH\equiv CH_2$ и др., где $R=CH_2N(CH_2CH_2OCH=CH_2)_2$.

Виниловый эфир этаноламина и дивиниловый эфир диэтаноламина под действием винилацетата образуют²⁵⁷ соответствующие N-ацетильные производные. Дивиниловый эфир диэтаноламина с метиловым эфиром хлоруксусной кислоты дает метиловый эфир N-дивинилоксизил- α -аминокислоты²⁵⁸ ($CH_2=CHOCH_2CH_2)_2NCH_2COOCH_3$. Метиловый эфир N-дивинилоксизил- β -аминокислоты²⁵⁸ получен из дивинилового эфира диэтаноламина и метилакрилата по схеме:



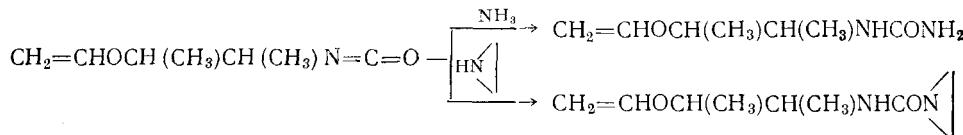
Описано²⁵⁹ также присоединение винилового эфира этаноламина к метилметакрилату. В ходе изучения реакции циклоприсоединения диалкилкетенов к виниловым эфирам²⁶⁰ отмечено, что виниловый эфир этаноламина вначале подвергается энергичному ацилированию по аминогруппе.

Винилоксиалкилцианамиды^{261, 262} образуются при взаимодействии аминоалкилвиниловых эфиров с цианистым галогеном:



где R — метил-, аллил-, циклогексил-.

Полученные эфиры реагируют с дициандиамидом с образованием²⁶² N-метил-N- (винилоксиэтил-меламинов). Обработкой аминоалкилвиниловых эфиров цианатом калия²⁶³ в подкисленной воде ($\text{pH} > 6,8$) получены виниловые эфиры оксиалкилпроизводных мочевины. Аналогичные соединения синтезированы взаимодействием мочевины с аминоалкилвиниловыми эфирами. Обработка изоцианатоалкилвиниловых эфиров водным аммиаком и этиленимином^{264, 265} также приводит к соответствующим виниловым эфирам, содержащим карбамидный остаток:



Ацилированием виниламинофениловых эфиров хлорангидридами синтезированы²⁶⁶ винилоксианилиды различных кислот, а также *bis*(4-винилоксифенил)-карбамин и изопропиловые эфиры 3- и 4-винилоксифенилкарбаминовой кислоты. Взаимодействие аммониевых солей диалкилдитиофосфорных кислот с 4-(N-хлорацетиламино)-фенилвиниловым эфиром²⁶⁶ получен O, O-диэтил-S-(N-4-винилоксифенилкарбамида)-метилдитиофосфат $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}=\text{CH}_2 \cdot 4$.

Описано также ацилирование виниловых эфиров аминофенолов с помощью ангидридов органических кислот^{135, 267}. Предложены способы получения виниловых эфиров алкенил-²⁶⁸ и фурилальдиминфенолов²⁶⁹, основанные на взаимодействии виниловых эфиров аминофенолов с акролеином и фурфуролом.

В то время как присоединение диалкилдитиофосфорных кислот по двойной связи винилариловых эфиров, не имеющих в ядре заместителей основного характера, происходит легко^{266, 270}, виниламинофениловые эфиры в аналогичной реакции образуют соли²⁷¹ $[\text{CH}_2=\text{CHOOC}_6\text{H}_4\text{NH}_3]^+[(\text{RO})_2\text{PSS}]^-$. Восстановление виниловых эфиров нитрофенолов в щелочной среде приводит к дивиниловым эфирам азо- и азоксифенолов^{272, 273}.

4. Дивиниловые эфиры

Присоединение хлористого водорода к простому дивиниловому эфиру идет ступенчато, в итоге удается выделить α -хлорэтилвиниловый эфир с выходом до 60%^{158, 165}. При взаимодействии простого дивинилового эфира с четыреххлористым углеродом²⁷⁴ сколько-нибудь существенно затормозить реакцию на первой стадии затруднительно; выход тетрахлорпропильтвинилового эфира составляет всего 17%. Простой дивиниловый эфир вступает в диеновый синтез с гексахлорциклогептадиеном^{275, 276} и антраценом²⁷⁷. Реакция приводит к образованию двух аддуктов, выходы которых зависят от соотношения компонентов и тем-

пературы реакции. Некоторые дивинилловые эфиры гликолей подвергнуты гидроксилированию^{278, 279}, однако моноаддукты не выделены.

Взаимодействием дивинилпропаналей с окисью ртути²⁸⁰ в водно-спиртовой среде в присутствии ацетата ртути получены виниловые полуацетали (α -оксиалкилвинилловые эфиры) $\text{RCH}(\text{OH})\text{OCH}=\text{CH}_2$.

Перспективные пути синтеза функционально-замещенных виниловых эфиров, исходя из дивинилловых, открываются, по-видимому, при исследовании реакций гомолитического присоединения, протекающих преимущественно по одной из винилоксигрупп.

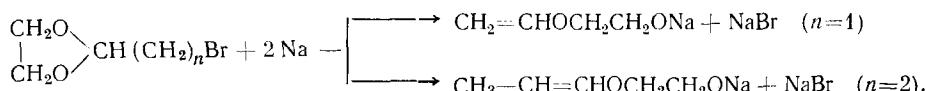
VI. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ В РЯДУ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЦЕТАЛЕЙ

Синтез простых виниловых эфиров с функциональными заместителями путем отщепления одной молекулы спирта от соответствующего ацетала не получил пока широкого распространения. Исходные функциональные ацетали в общем являются труднодоступными соединениями и в ряде случаев сами легче всего получаются именно из виниловых эфиров. Другая причина — в условиях реакции^{281—285}, которые зачастую оказываются либо жесткими, либо вообще неприменимыми для некоторых функциональных групп. Метод находит применение главным образом для синтеза β -замещенных виниловых эфиров^{283, 286—288} типа $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ (R = алкил), которые нельзя получить прямым винилированием. В литературе все же имеется ряд примеров использования этого метода для синтеза виниловых эфиров функциональных спиртов (винилаллилового эфира^{289, 290}, винилэтилового эфира этиленгликоля²⁸², полифторзамещенного винилового эфира $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_3$ ^{291, 292}, винилалкиниловых эфиров^{293, 294}). При расщеплении несимметричных этилалкиниловых ацеталей²¹⁴ соотношение винилэтилового и винилалкинилового эфиров зависит от строения радикала, выход ацетиленового эфира возрастает в последовательности: $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (5%) $<$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ $<$ $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (70%). Из этого мы заключаем, что кислотно-катализитический пиролиз несимметричных ацеталей идет преимущественно с отщеплением наиболее электроотрицательного радикала с образованием более стабильного иона карбония $\text{CH}_3-\text{CH}^+-\text{OR}$.

VII. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

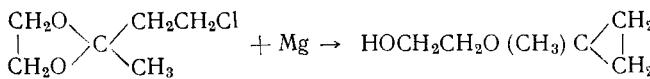
1. Взаимодействие ацеталей α -галогенальдегидов с металлами

Метод²⁹⁵ редко использовался в практике, и то лишь главным образом для получения виниловых эфиров одноатомных спиртов^{286, 296, 297}. Из функциональных виниловых эфиров этим путем, по-видимому, получены только α , β -непредельные гидроксилсодержащие эфиры^{76, 298, 299}:



Фюже и Норман³⁰⁰ сообщили, что при действии металлического магния в эфире на циклический кеталь α -хлорацетона (2-хлорметил-2-метил-1,3-диоксолан) вместо магнийорганического соединения образуется моно- α -метилвиниловый эфир этиленгликоля. Та же реакция с циклическими ацеталями β -галогенкетонов приводит не к виниловому эфиру, а

к эфиру циклопропанола:



Аналогично, с образованием β -оксиэтиловых эфиров соответствующих циклических спиртов, реагируют с металлическим магнием циклические кетали α , β , γ , ζ -галогенкетонов. Видимо, и авторы работы²⁹⁸ имели дело не с β -метил- и β -этилвиниловыми эфирами этиленгликоля, а соответствующими производными циклопропанола $\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$.

2. Реакция алкоголятов функциональных спиртов с винилгалогенидами

Возможность распространения реакции Бутлерова³⁰¹ на функциональные спирты продемонстрирована на примере синтеза виниловых эфиров этиленгликоля, которые были получены нагреванием (80—90°) хлористого винила и гликолятов натрия под давлением³⁰². Не исключено, что процесс является нуклеофильным замещением лишь формально, а в действительности реакция идет через стадию образования свободного ацетилен⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. G. E. Schildknecht, Vinyl und Related Polymers, John Willy und Son. Inc., New York, 1952, Ch. XI.
3. W. R. Hanford, D. L. Fulle, Ind. Eng. Chem., **40**, 1171 (1948).
4. W. Reppe и сотр., Ann., **601**, 81 (1956).
5. W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, B. 1949, стр. 23.
6. Химия ацетиlena, Сб. под редакцией А. Д. Петрова, ИЛ., М., 1954.
7. А. С. Атавин, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1947.
8. А. В. Богданова, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1949.
9. В. М. Власов, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1954.
10. В. И. Беляев, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1955.
11. Ф. Головод, Кандид. диссерт., Каз. ГУ, Алма-Ата, 1954.
12. А. В. Тарасова, Кандид. диссерт., ВГУ, Воронеж, 1955.
13. Г. Красильникова, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1958.
14. Б. В. Крупцов, Кандид. диссерт., М., 1957.
15. Г. Ушакова, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1962.
16. А. Н. Волков, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1962.
17. Г. И. Плотникова, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1962.
18. Е. Н. Прилежаева, Докт. диссерт., ИОХ, М., 1963.
19. Б. А. Трофимов, Кандид. диссерт., ИГУ, Иркутск, 1965.
20. Н. П. Васильев, Кандид. диссерт., ТГУ, Томск, 1965.
21. А. С. Атавин, Докт. диссерт., ХТИ, Казань, 1966.
22. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **19**, 414 (1887); **20**, 418 (1888).
23. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. СССР 59308 (1941); ЖОХ, **13**, 1 (1943).
24. Взрывные свойства ацетиlena. ГИАП, М., Отдел научно-техн. информации, 1964.
25. М. Ф. Шостаковский, Н. Ф. Конопов, Ф. П. Сидельковская, И. А. Чекулаева, В. В. Заруцкий, в сб. Химия ацетиlena, «Наука», М., 1968, стр. 480.
26. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова, ЖПХ, **15**, 260 (1942).
27. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ, **17**, 1129 (1947).
28. М. И. Батуев, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 123.
29. М. Ф. Шостаковский, Вестник АН СССР, **4**, 61 (1949).
30. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, в сб. Синтезы органических соединений, АН СССР, **1950**, стр. 27.
31. W. Reppe, Герм. пат. 584840 (1933); С. А., **28**, 1058 (1934).

32. W. Reppe, Acetylene chemistry, N. Y., 1949.
33. Ам. пат., 1959927; С. А., 28, 4431 (1934).
34. Франц. пат. 724955 (1931); С. А., 26, 4825 (1932).
35. Англ. пат. 369297 (1930); С., 1932, II, 923.
36. А. И. Левченко, Е. И. Затолокин, см.²⁵, стр. 215.
37. Д. Е. Степанов, Кандид. диссерт., ИГУ, Иркутск, 1965.
38. S. J. Miller, G. Shkarapko, J. Am. Chem. Soc., 77, 5038 (1955).
39. Otsuka, Matsui, Murgahashi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect., 77, 766 (1956); РЖХим., 1957, 65998.
40. Вап, Ямотото, Otsuka, Там же, 77, 176 (1956).
41. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Усп. химии, 33, 129 (1964).
42. S. J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 78, 6091 (1956).
43. Е. Мюллер, Новые взгляды в органической химии, под ред. А. Н. Несмейнова, ИЛ, М., 1960, стр. 569.
44. Otsuka, Matsui, Murgahashi, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect., 80, 1153 (1959); РЖХим., 1960, 92226.
45. Nagasawa, Matsuzawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 61, 28 (1958); РЖХим., 1959, 8120.
46. А. В. Калабина, Докт. диссерт., ИОХ, М., 1966.
47. Е. Н. Прилежаева, Е. Н. Петров, Г. С. Васильев, Н. С. Никольский, М. Ф. Шостаковский, см.²⁵, стр. 113.
48. Б. С. Купин, ЖОРХ, 1, 1206 (1965).
49. А. Л. Неппе, М. Наге, J. Am. Chem. Soc., 74, 650 (1953).
50. L. Claisen, Ber., 36, 3664 (1903).
51. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, Усп. химии, 30, 493 (1961).
52. М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, А. Д. Даринев, в сб. статей по общей химии, 1953, стр. 1297.
53. А. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 280.
54. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. Н. Уварова, Там же, 1955, 910.
55. W. Reppe, F. Nicolai, Герм. пат. 617543 (1935); С. А., 30, 733 (1936).
56. Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена под ред. А. Д. Петрова, ИЛ, М., 1947, стр. 195.
57. C. J. Strosaker, C. C. Kennedy, E. L. Pelton, Ам. пат. 1866430 (1932); С. А., 26, 4345 (1932).
58. H. J. Schneider, Ам. пат. 2910480 (1959); С. А., 54, 2361 (1960).
59. N. Schachat, H. J. Schneider, J. J. Nedwick, C. C. Nurdoch, J. J. Baggett, J. Org. Chem., 26, 3712 (1961).
60. E. D. Holly, Там же, 24, 1752 (1959).
61. V. A. Sims, J. F. Vitcha, Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Developm., 2, 293 (1963).
62. G. M. Tester, E. D. Dufick, C. B. Coleman, S. A. Glass, E. G. Melvin, D. S. Cowap, J. Am. Oil Chem. Soc., 33, 396 (1956).
63. Б. И. Михантьев, Э. А. Пряхина, ЖОХ, 30, 958 (1960).
64. Франц. пат. 46453 (1936); С. А., 30, 8241 (1936).
65. М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпавев, в кн. Синтез органических соединений, Сб. 2, Изд. АН СССР, 1952, стр. 51.
66. W. Reppe, О. Несчт, Ам. пат. 2157348; С. А., 33, 6342 (1939).
67. Б. И. Михантьев, Л. П. Павлов, ЖОХ, 30, 402 (1960).
68. Б. И. Михантьев, Л. П. Павлов, В. Л. Лапенко, в сб. Мономеры, полимеризация, латексы, вып. 1. Воронеж, Изд. ВГУ, 1962, стр. 21.
69. Л. П. Павлов, Б. Н. Михантьев, см.²⁵, стр. 207.
70. А. Г. Рычкова, Р. Э. Келлер, ЖОХ, 31, 1849 (1961).
71. Н. И. Уварова, Изв. СО АН СССР, 1962, 78.
72. М. Ф. Шостаковский, В. П. Шишков, М. Г. Зеленская, ЖПХ, 24, 1166 (1951).
73. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, Т. Н. Писарева, В. М. Пенская, Изв. СО АН СССР, 1960, 47.
74. М. Ф. Шостаковский, П. В. Тюпавев, см.⁶⁵, стр. 39.
75. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, 19, 1250 (1949).
76. H. S. Hill, L. M. Ridgeon, J. Am. Chem. Soc., 50, 2716 (1928).
77. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, ЖОХ, 27, 355 (1957).
78. Англ. пат. 182112; С. А., 16, 4214 (1922).
79. W. Reppe, U. S. Dept. Commerce, Р. В. 95217 (1943).
80. Англ. пат. 773331 (1957); С. А., 52, 1199 (1958).
81. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпавев, А. Д. Матвеева, ДАИ, 89, 93, 501 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 1103.

82. Sango Kinichika, Vasumasa Sakakibara, *J. Chem. Soc. Japan*, **60**, 761 (1957); *C. A.*, **53**, 10009 (1959).
83. Герм. пат. 958383 (Cl 120. 1903); *C. A.*, **53**, 19888 (1959).
84. R. L. Zimmerman, G. D. Jones, W. R. Nummy, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 296 (1963).
85. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, *ЖХ*, **34**, 2112 (1964).
86. G. D. Jones, W. R. Nummy, R. L. Zimmerman, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Chem. Preprints* **23** (1), 207 (1963); *C. A.*, **62**, 696 (1965).
87. Р. Д. Якубов, И. Н. Азарбаев, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. Е. Науменко, *Вестник АН КазССР*, **7**, 21 (1963).
88. Т. Фишер, Авт. свид. СССР 128856 (1960).
89. В. Н. Антонов, И. Н. Азарбаев, М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Р. Д. Швецов, Авт. свид. СССР 149421 (1961).
90. T. Fisher, Пат. ГДР 21530 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 17Л46.
91. Р. Д. Якубов, Кандид. диссерт., ТГУ, Томск, 1965.
92. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 163308 (1962).
93. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, *ЖПХ*, **37**, 2706 (1964).
94. Л. Я. Царик, Кандид. диссерт., ИГУ, Иркутск, 1967.
95. Б. И. Михантьев, Л. П. Павлов, *ЖХ*, **28**, 487 (1958).
96. Л. П. Павлов, Сб. научных работ аспирантов, Воронеж, Изд. ВГУ, **1959**, стр. 13.
97. А. И. Левченко, Авт. свид. СССР 170068 (1964).
98. А. В. Калабина, Е. Ф. Гречкин, Т. И. Бычкова, А. Х. Филиппова, Н. А. Тюкавкина, Л. Т. Ермакова, Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., **1964**, стр. 267.
99. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, см.³⁰, стр. 144.
100. Н. П. Васильев, М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Р. И. Дубова, Л. П. Дмитриева, см.²⁵, стр. 185.
101. J. C. Scaig, D. P. G. Napier, W. H. Brewster, H. Hargreaves, *J. Org. Chem.*, **30**, 907 (1965).
102. J. C. Scaig, D. P. G. Napier, Там же, **30**, 4168 (1965).
103. А. С. Атавин, Тезисы докл. XI отчетной научной сессии Зап.-Сиб. филиала АН СССР, Новосибирск, **1956**, 60.
104. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Н. П. Васильев, Р. И. Дубова, А. А. Васильева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 133.
105. А. С. Атавин, Н. П. Васильев, в сб. Синтез и свойства мономеров, «Наука», М., 1964, стр. 264.
106. N. Shachat, J. J. Vagnell, *J. Org. Chem.*, **27**, 471 (1962).
107. I. Itoh, K. Kitamiga, *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, **84**, 846 (1963); *РЖХим.*, **1964**, 15Ж96.
108. Р. И. Дубова, Н. П. Васильев, А. С. Атавин, см.²⁵, стр. 187.
109. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Н. П. Васильев, Р. И. Дубова, Л. П. Дмитриева, А. И. Михалева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1232.
110. А. С. Атавин, Н. П. Васильев, Л. П. Дмитриева, *ЖОрХ*, **3**, 1136 (1967).
111. А. Е. Фаворский, К. И. Иванов, З. И. Кузнецова, *ДАН*, **32**, 630 (1941).
112. В. В. Штишевский, Н. А. Оболенская, Н. И. Никитин, *ЖХ*, **24**, 1045 (1951).
113. J. W. Bergi, U. Ticker, A. J. Deutschman, *Ind. Eng. Chem.*, **5**, 165 (1966). *C. A.*, **64**, 14406 (1966).
114. J. W. Bergi, U. Ticker, A. J. Deutschman, *Ind. Eng. Chem.*, **2**, 318 (1963).
115. В. В. Штишевский, Н. А. Оболенская, *ЖХ*, **20**, 671 (1950).
116. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, А. В. Цымбал, *ДАН*, **96**, 99 (1954); *ЖХ*, **26**, 739 (1956).
117. Б. И. Михантьев, В. Л. Лепенко, *ЖХ*, **27**, 2840 (1957); **31**, 1843 (1961); **32**, 2505 (1962); **34**, 694 (1964).
118. С. Н. Ушаков, С. Н. Кириллова, *ЖПХ*, **22**, 1094 (1949).
119. В. Г. Гольденберг, А. В. Калабина, М. Ф. Шостаковский, Изв. физ.-хим. научн.-исслед. ин-та при Иркутском гос. ун-те, **5**, 209 (1961); **4**, 127 (1959).
120. А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, Г. В. Дмитриева, Л. Я. Царик, Высокомол. соед., **6**, 1020 (1961).
121. Р. А. Мороз, А. И. Левченко, см.²⁵, стр. 223.
122. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, *ОХН*, **1951**, 328.
123. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Там же, **1953**, 368; **1957**, 75.
124. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Там же, **1954**, 1111.
125. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. Ф. Кононов, В. В. Зарупа

- кий, С. А. Островский, В. Г. Аракелян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 698.
126. А. Г. Погорелов, В. Н. Писаренко, В. В. Заруцкий, С. А. Островский, Н. Ф. Кононов, см. ²⁵, стр. 445.
127. Е. Д. Вегман, и сотр., Rec. trav. chim., 71, 235 (1952).
128. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова, Ю. М. Фарштейн, ЖОХ, 31, 3226 (1961).
129. Б. И. Михантьев, В. Б. Михантьев, ЖОХ, 31, 3050 (1961).
130. Б. И. Михантьев, Л. В. Раджунас, ЖОХ, 34, 3424 (1964).
131. Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова, З. М. Колбина, З. В. Степанова, ЖОрХ, 1, 111 (1965).
132. Б. И. Михантьев, Л. В. Раджунас, Тр. Лабор. хим. высокомол. соед., Воронежский ун-т, 1963, вып. 2, 24; РЖХим., 1964, 15Ж177.
133. Б. И. Михантьев, Л. В. Раджунас, Там же, 1963, вып. 2, 28; РЖХим., 1964, 15Ж178.
134. Б. И. Михантьев, Л. В. Раджунас, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 6, 697 (1963); РЖХим., 1964, 15Ж180.
135. Г. Г. Скворцова, Г. Н. Куро, М. Я. Самойлова, ЖОрХ, 2, 1054 (1966).
136. А. В. Калабина, Э. И. Дубинская, А. Х. Филиппова, Ю. Л. Фролов, Г. В. Ратовский, Изв. вузов, химия и химич. технол., 1964, 232.
137. А. В. Калабина, Д. Е. Степанов, В. А. Крон, А. Б. Чернов, Изв. СО АН СССР, 1964, 106.
138. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1245.
139. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Высокомол. соед., 1, 582 (1959).
140. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 554.
141. С. В. Амосова, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Там же, 1967, 619.
142. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, А. И. Михалева, Н. П. Васильев, Л. П. Дмитриева, Там же, 1967, 1380.
143. А. С. Нахманович, Г. Г. Скворцова, М. Ф. Шостаковский, Л. А. Шуляк, см. ²⁵, стр. 256.
145. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 745.
146. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Н. В. Комаров, ДАН АзССР, 11, 757 (1955); ДАН СССР, 108, 279 (1956); Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1493.
147. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Н. В. Комаров, ЖОХ, 29, 366 (1959).
148. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Авт. свид. СССР 132223 (1960).
149. Н. В. Комаров, Э. В. Серебренникова, ЖОХ, 37, 2120 (1967).
150. Р. Раггант, Е. С. Ститр, мл., J. Org. Chem., 29, 1198 (1964).
151. А. Х. Филиппова, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1962.
152. А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, Е. С. Домнин, Т. И. Ермолаева, М. Л. Навстанович, Г. В. Дмитриева, Изв. СО АН СССР, 1958, 9.
153. W. J. Pittenger, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Std., A70, 233 (1966); С. А., 65, 5390 (1966).
154. Ван, Ямомото, Otsuka, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc., 75, 1115 (1954); РЖХим., 1957, 65998.
155. L. Summers, Chem. Rev., 55, 301 (1955).
156. Ю. В. Поконова, Галоидоэфиры, «Химия», М.—Л., 1966.
157. D. H. Black, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 5225.
158. L. Brandoma, J. F. Agens, Rec. trav. chim., 79, 1307 (1960).
159. Н. В. Комаров, И. И. Цыханская, Г. П. Томилина, Н. Н. Власова, Симп. «Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами». Тезисы докладов, «Химия», Л., 1967, 47.
160. W. Chalmers, Can. J. Res., 7, 464 (1932), С. А., 27, 701 (1932).
161. Франц. пат. 815148 (1937); С. А., 32, 1278 (1938).
162. С. Е. Rehberg, С. Н. Fisher, Bur. Agr. Ind. Chem., AIG-255, 11 (1949); С. А., 46, 7038 (1952).
163. B. H. Hibbert, S. Z. Pegg, K. U. Tauler, J. Am. Chem. Soc., 51, 1153 (1929).
164. С. Е. Rehberg, J. Am. Chem. Soc., 71, 3247 (1949).
165. М. Ф. Шостаковский, Е. В. Дуброва, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 339.
166. Z. H. Gretter, J. A. Koch, W. H. Pittenger, J. Am. Chem. Soc., 47, 1173 (1925).
167. W. Rugh, R. Major, Там же, 53, 2662 (1931).
168. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, Е. И. Васильева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 708.
169. C. D. Hurd, M. A. Pollack, J. Am. Chem. Soc., 60, 1905 (1938).

170. С. D. Hurd, M. A. Pollack, *J. Org. Chem.*, **3**, 550 (1939).
171. М. Ф. Шостаковский, М. Мамедов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1636.
172. М. Ф. Шостаковский, М. Мамедов, *ЖХХ*, **29**, 3922 (1959).
173. Н. В. Комаров, И. И. Игонина, *ЖХХ*, **37**, 2108 (1967).
174. W. Kawai, S. Trutsumi, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **80**, 88 (1959); *C. A.*, **55**, 4466 (1961).
175. F. Montanari, *Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna*, **14**, 55 (1956); РЖХим., **1957**, 51224.
176. M. L. Brey, R. Taggart, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6533 (1957).
177. J. K. Lawson, м.т., Ам. пат. 2631975 (1953); *C. A.*, **47**, 6702 (1953).
178. P. E. Aldrich, W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, **29**, 11 (1964).
179. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, *ЖХХ*, **30**, 697 (1960).
180. А. К. Горбань, М. Р. Кулибеков, С. М. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 754.
181. М. Р. Кулибеков, Автореф. докт. диссерт., Баку, 1964.
182. D. R. Swan, Ам. пат. 2299189 (1942); *C. A.*, **37**, 1723 (1943).
183. B. S. M. McElwain, A. N. Bolstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1988 (1951).
184. M. Goodman, A. Abe, *J. Polymer Sci.*, **2**, 3471 (1964).
185. Б. Г. Ясницкий, С. А. Саркисян, Е. Г. Иванюк, *ЖХХ*, **34**, 1940 (1964).
186. G. A. Weeks, W. L. Grant, Англ. пат. 709106 (1954); *C. A.*, **49**, 10360 (1955).
187. R. L. Adelman, Ам. пат. 2579411 (1951); *C. A.*, **46**, 11227 (1952).
188. R. L. Adelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1669 (1955).
189. W. H. Watanaabe, L. E. Conlon, *Tam Jhe*, **79**, 2828 (1957).
190. G. A. Weeks, M. J. Graft, Англ. пат. 709106 (1954); *C. A.*, **49**, 10360 (1955).
191. D. M. Jones, N. F. Wood, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1560; РЖХим., **1965**, 18Ж113.
192. H. Lussi, *Helv. chim. acta*, **49**, 1681 (1966); РЖХим., **1967**, 5Ж100.
193. W. O. Herrmann, Ам. пат. 2079068 (1937); *C. A.*, **31**, 4346 (1937).
194. W. J. Toussaint, L. G. MacDowell, Ам. пат. 2299862 (1942); *C. A.*, **37**, 1722 (1943).
195. R. L. Adelman, *J. Org. Chem.*, **14**, 1057 (1949).
196. J. B. Dickey, T. E. Stain, Ам. пат. 2646437 (1953); *C. A.*, **48**, 7052 (1954).
197. R. L. Adelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2678 (1953).
198. А. Ф. Фекашева, Л. А. Киприанова, И. П. Самченко, Л. Ф. Кулиш, Симп. Механизм у ароматического и ненасыщенного атомов углерода, Тезисы докладов, Новосибирск, **1965**, 150.
199. F. Jr. Reed Samiel, *J. Org. Chem.*, **30**, 1663 (1965); РЖХим., **1967**, 10Ж151.
200. D. Foster, E. Tobler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 851 (1961).
201. D. W. Coddington, Ам. пат. 2732370; *C. A.*, **50**, 8249 (1956).
202. Л. П. Павлов, Б. И. Михальтьев, в сб. Мономеры, химия и технология синтетического каучука, вып. 3. Воронеж, Изд. ВГУ, **1964**, стр. 26.
203. B. D. T. Nowry, W. H. Vanko, E. L. Ringwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2358 (1947).
204. C. D. Hurd, D. G. Botteron, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1200 (1946).
205. M. J. Hurwitz, P. L. DeBennerville, Ам. пат. 2865899 (1959); *C. A.*, **53**, 5735 (1959).
206. P. L. De Bennerville, M. J. Hurwitz, Ам. пат. 2865884 (1958); *C. A.*, **53**, 5736 (1959).
207. C. C. Murdoch, H. J. Schneider, Пат. ФРГ 1075594 (1960); *C. A.*, **55**, 19787 (1961).
208. C. C. Murdoch, H. J. Schneider, Ам. пат. 29474 (1960); *C. A.*, **55**, 1071 (1961).
209. В. И. Лавров, Кандид. диссерт., ИГУ, Иркутск, 1967.
210. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Авт. свид. СССР 176888 (1965).
211. А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, *ЖОрХ*, **1**, 12 (1967).
212. А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 186451 (1965).
213. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, Н. И. Голованова, *ДАН*, **171**, 1355 (1966).
214. В. М. Власов, Т. С. Кузнецова, А. С. Ложеницына, В. Г. Чернова, *ЖОрХ*, **3**, 1550 (1967).
215. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 184858 (1965).
216. А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1864.
217. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вяльых, Б. А. Трофимов, Р. Д. Якубов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2118.
218. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Мирсков, *ДАН*, **159**, 869 (1964).
219. А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 176889 (1965).

220. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 543.
221. В. М. Власов, В. Г. Чернова, Ю. М. Фаерштейн, ЖОрХ, **2**, 1319 (1966).
222. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, В. И. Лавров, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **37**, 743 (1967).
223. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Авт. свид. СССР 170489 (1967).
224. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **10**, 119 (1965).
225. В. И. Лавров, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. М. Никитин, Е. П. Вялых, см. ²⁵, стр. 278.
226. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Н. А. Водбольская, Н. К. Гусарова, В. И. Лавров, ДАН, **166**, 1381 (1966).
227. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, ДАН, **171**, 887 (1966).
228. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Авт. свид. СССР 170964 (1964).
229. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, В. К. Базанова, ЖОрХ, **2**, 33 (1966).
230. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, ЖОрХ, **1**, 1169 (1965).
231. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. М. Никитин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, В. В. Кейко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 2049.
232. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вялых, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 176582 (1965).
233. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вялых, Б. А. Трофимов, ЖОХ, **35**, 751 (1964).
234. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, С. Е. Орлова, ЖОрХ, **1**, 14 (1966).
235. А. С. Атавин, В. М. Никитин, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 194818 (1965).
236. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. М. Никитин, И. М. Коротаева, ЖОрХ, **3**, 284, (1967).
237. А. С. Атавин, С. В. Амосова, Б. А. Трофимов, В. М. Никитин, Г. А. Ринкус, ЖОрХ, **4**, 785 (1968).
238. А. С. Атавин, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, В. М. Никитин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 594 (1966).
239. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. М. Никитин, Авт. свид. СССР 196821 (1966).
240. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вялых, Б. А. Трофимов, А. Ф. Татаринова, ЖОрХ, **3**, 1972 (1967).
241. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вялых, Б. А. Трофимов, А. Ф. Татаринова, Симп. Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами, Тезисы докладов, Л., 1967, 131.
242. Е. П. Вялых, Кандид. диссерт., ИГУ, Иркутск, 1968.
243. А. С. Атавин, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, ЖОрХ, **3**, 280 (1967).
244. А. С. Атавин, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, ЖОрХ, **3**, 1407 (1967).
245. G. B. Butler, J. L. Nash, мл., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2538 (1951).
246. F. Bergel, N. C. Hindley, A. L. Morrison, H. Kinderknecht, Ам. паг. 2398575 (1946); С. А., **40**, 4396 (1946).
247. U. L. Harrge, F. Sowinski, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2039 (1960).
248. R. Rabinowitz, J. Org. Chem., **26**, 5152 (1961).
249. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Г. Г. Балезина, Авт. свид. СССР 203664 (1966).
250. В. М. Власов, Г. Г. Балезина, Э. И. Косицына, ЖОрХ, **2**, 2137 (1966).
251. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, А. В. Гусаров, Авт. свид. СССР 196889 (1966).
252. А. С. Атавин, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 185874 (1966).
253. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, А. В. Гусаров, Б. А. Трофимов, Авт. свид. СССР 213822 (1967).
254. А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, Авт. свид. СССР 133063 (1959).
255. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, З. Т. Дмитриева, Б. А. Трофимов, Д. Д. Тарышникова, ЖОрХ, **4**, 254 (1968).
256. А. С. Атавин, З. Т. Дмитриева, Б. А. Трофимов, ЖОХ, **38**, 1024 (1968).
257. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, И. В. Липович, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 532.

258. И. А. Чекулаева, И. В. Липович, М. Ф. Шостаковский, Там же, 1963, 535.
259. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов, Там же, 1954, 323.
260. R. H. Hasek, R. G. Goot, J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, **29**, 1239 (1964).
261. P. L. De Venneville, Ам. пат. 2727068 (1955); С. А., **50**, 10766 (1956).
262. P. L. De Venneville, S. Melamed, Ам. пат. 2694687 (1954); С. А., **49**, 14041 (1955).
263. S. Melamed, B. F. Ausecock, Ам. пат. 2734890 (1956); С. А., **51**, 3484 (1957).
264. S. Melamed, B. F. Ausecock, Ам. пат. 2727020 (1955); С. А., **50**, 10766 (1956).
265. S. Melamed, Ам. пат. 2694696 (1954); С. А., **49**, 3576 (1955).
266. А. В. Калабина, Лю Мынинь, Л. Д. Асалхеева, ЖОХ, **35**, 72 (1965).
267. Г. Г. Скворцова, З. В. Степанова, Л. А. Крон, ЖОРХ, **3**, 1623 (1967).
268. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова, З. М. Колбина, Авт. свид. СССР 187010 (1962).
269. З. М. Гаращенко, Г. Г. Скворцова, В. В. Ап, Л. М. Кокоурова, Авт. свид. СССР 181660 (1965).
270. А. В. Калабина, Лю Мынинь, Н. Н. Пугачева, Изв. СО АН СССР, 1963, 141.
271. А. В. Калабина, Лю Мынинь, ЖОХ, **35**, 70 (1965).
272. А. Х. Филиппова, М. Ф. Шостаковский, Э. И. Дубинская, Авт. свид. СССР 109512 (1964).
273. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Филиппова, Э. И. Дубинская, Ю. Л. Фролов, ДАН **169**, 1358 (1966).
274. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Е. В. Дуброва, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 756.
275. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Т. М. Ушакова, Там же, 1961, 709.
276. A. Goldman, Ам. пат. 2795619 (1957); С. А., **52**, 1685 (1958).
277. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, А. Н. Волков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 346.
278. L. A. Haluska, Ам. пат., 2846454 (1958); С. А., **53**, 6081 (1959).
279. S. L. Midland, Амл. пат., 801709 (1959); С. А., **53**, 3766 (1959).
280. Т. Н. Веретенова, А. И. Балин, ЖОХ, **36**, 2022 (1966).
281. F. Sig mund, R. Uchani, Monatsh., **51**, 234 (1929).
282. W. Reppre, Герм. пат. 525836 (1929); Франц. пат. 703509 (1930); С., 1931, II, 1191.
283. L. Claisen, Ber., **31**, 1019 (1898).
284. D. B. Hillian, G. H. Hennion, L. A. Newland, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 544 (1935).
285. А. А. Ваит, Г. Г. Неппиноп, Там же, **60**, 568 (1938).
286. L. Неппин, Bull. Soc. Chim., **44**, 458 (1885).
287. А. Е. Арбузов, Б. М. Михайлов, ЖОХ, **6**, 39 (1936).
288. H. Staudinger, E. Suter, Ber., **53**, 1100 (1920).
289. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев, Н. Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 1099.
290. К. С. Вгаппоск, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3379 (1959).
291. Амл. пат. 790824 (1958); С. А., **53**, 1149 (1959).
292. Ам. пат. 2870218 (1959); С. А., **53**, 1124 (1959).
293. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, П. И. Грековский, Н. И. Голованова, ЖОХ, **33**, 4020 (1963).
294. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Ю. М. Скворцов, А. И. Львов, ЖОРХ, **1**, 1514 (1965).
295. J. Wislicenus, Ann., **192**, 106 (1878).
296. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган, Ф. П. Сидельская, ЖОХ, **17**, 958 (1947).
297. P. Freundler, P. Legvli, С. г., **140**, 795 (1905).
298. H. S. Hill, L. M. Pidgeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2725 (1928).
299. H. S. Hill, G. J. C. Potter, Там же, **51**, 1509 (1929).
300. Cl. Feugeas, H. Nogmant, *Bull. soc. chim. France*, **7**, 1441 (1963).
301. А. М. Бутлеров, ЖРХО, **2**, 192 (1870); Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, **1951**, 231.
302. Герм. пат. 540403 (1928), 540495, (1929); С. А., **26**, 4825 (1932); Амл. пат. 398173 (1932); С., **1935**, I, 3598.