

УДК 541.128 : 537.311

## УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА *α*-АЦЕТИЛЕНОВЫХ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Р. И. Каткевич и Л. И. Верещагин*

Рассмотрены методы синтеза *α*-ацетиленовых карбонилсодержащих соединений. Основное внимание удалено способам синтеза, имеющим промышленное значение. Несмотря на практический подход, в обзоре приведено значительное количество работ, посвященных методам, представляющим чисто теоретический интерес.

Библиография — 215 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1964
II. Окисление ацетиленовых спиртов и углеводородов	1965
III. Реакция дегидрогалогенирования	1969
IV. Взаимодействие ацетиленовых металлов и реагентов Иоцича с производными кислот	1971
V. Ацилирование ароматических соединений хлорангидридами ацетиленкарбоновых кислот в условиях реакции Фриделя — Крафтса	1978
VI. Гидратация поликацетиленовых соединений	1979
VII. Другие методы синтеза	1982

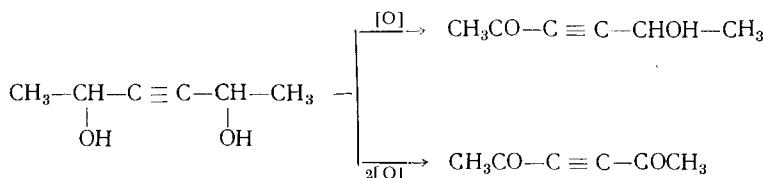
### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к химии ацетиленовых карбонилсодержащих соединений, что обусловливается двумя причинами. Во-первых, этинилкетоны содержат в своей молекуле несколько реакционных центров и поэтому по праву относятся к числу синтетически перспективных веществ. Кроме того, ряд ацетиленовых кетонов, выделенных из растительного сырья, показал антибиотические свойства. Последнее обстоятельство особенно важно, так как клиническая химиотерапия, несмотря на применение антибиотиков широкого спектра, открытых в последнее время, продолжает остро нуждаться в новых антибактериальных препаратах и требует непрерывных и интенсивных изысканий в этой области. Химия ацетиленена развивается очень быстро. Если самому ацетилену, ацетиленовым спиртам и кислотам посвящены большие обзорные работы, то каких-либо обобщений, относящихся к методам синтеза и химии ацетиленовых карбонилсодержащих соединений до сих пор не существует. В этом смысле наш обзор является по существу первой попыткой изложить основные сведения по данному вопросу. Материал, положенный в основу обзора, подобран с точки зрения его практической ценности. Основное внимание удалено методам синтеза *α*-ацетиленовых карбонилсодержащих соединений, на наш взгляд, наиболее интересных представителях этого класса соединений, а также оценке этих методов и выяснению границ их применения. Следует однако отметить, что общезвестные и широко используемые методы получения алифатических кетонов и альдегидов, к сожалению, не могут быть в большинстве случаев перенесены в область ацетиленовых соединений. Среди же способов синтеза последних многие носят исключительно специфический характер и не могут рассчитывать на общеприменимость.

## II. ОКИСЛЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И УГЛЕВОДОРОДОВ

Одним из наиболее распространенных методов синтеза ацетиленовых карбонилсодержащих соединений является окисление соответствующих первичных и вторичных карбинолов и некоторых углеводородов. Для окисления спиртов могут быть использованы самые разнообразные окислительные агенты, но наличие в молекуле ацетиленового карбинола такой реакционноспособной группировки, как тройная связь в значительной степени сужает число приемлемых окислителей. Применение таких энергичных окислителей, как например, перманганат калия или азотная кислота нецелесообразно из-за вызываемого ими расщепления молекулы по кратной связи.

Исторически первым окислителем явился хромовый ангидрид. Впервые для получения ацетиленовых кетонов хромовый ангидрид в уксусной кислоте использовал Андре<sup>1</sup>. В зависимости от реакционной способности и стабильности спиртов этот окислитель может применяться в сочетании с различными растворителями в различных температурных условиях. Природа используемого растворителя, концентрация реагентов и температура оказывают заметное влияние на течение реакции. Так, действием хромового ангидрида в серной кислоте получены различные ацетиленовые кетоны алифатического, ароматического, гетероциклического рядов<sup>2-6</sup>. В аналогичных условиях окисляются диацетиленовые вторичные карбинолы<sup>7-12</sup>, винилацетиленовые карбинолы<sup>6, 13</sup>, ацетиленовые оксикислоты<sup>14, 15</sup>, ацетиленовые гликоли<sup>2, 16-18</sup>. При этом было отмечено, что гликоли алифатического ряда окисляются значительно труднее, чем ароматические<sup>2</sup>. В сравнении с диароилацетиленами выходы аналогичных алифатических дикетонов значительно ниже, что, по всей вероятности, связано с их малой устойчивостью. Окислению подвергаются первичные и вторичные оксигруппы. Подбором реакционных условий и соотношения вещества:окислитель можно добиться окисления только одной из гидроксильных групп<sup>2, 19</sup>:



Так, при окислении гексин-3-диола-2,5 эквимолекулярным количеством хромового ангидрида в серной кислоте при низких температурах получен гексин-3-ол-2-он-5. Используя избыток хромового ангидрида, можно гликоль превратить в соответствующий дикетон. Для окисления более неустойчивых спиртов и гликолей используются менее энергично действующие растворы хромового ангидрида в ацетоне<sup>20-22</sup> или в уксусной кислоте<sup>23-26</sup>. Недавно для окисления ацетиленовых карбинолов был предложен комплекс хромовый ангидрид—пиридин<sup>27-29</sup>. Благодаря мягкости условий реакции метод дает хорошие результаты; замена пиридина ацетоном в качестве растворителя ухудшает выходы.

По окислению первичных ацетиленовых спиртов опубликованы весьма разноречивые данные. Так, Джонс и сотр.<sup>30, 31</sup> показали, что окисление первичных спиртов и гликолей хромовой кислотой в ацетоне не останавливается на стадии образования карбонильного соединения. Реакция идет с образованием моно- и дикарбоновых кислот, выходы которых колеблются в пределах от 20 до 40%.

В то же время Виль<sup>32</sup>, при окислении пропаргилового спирта этим же окислителем, а также Джекобс<sup>33</sup> при окислении 1-фенилпентин-1-ен-3-

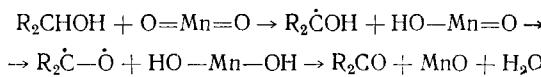
ола-5 получили соответствующие альдегиды с выходом  $\sim 50\%$ . Это различие результатов связано с изменением длительности контакта реагентов и их соотношения.

Вопрос о механизме окисления различных спиртов хромовой кислотой широко обсуждался в литературе. На основании многочисленных кинетических исследований предложены две основные гипотезы механизма окисления: так называемый «эфирный» механизм Уэстхеймера<sup>34</sup> и механизм, предусматривающий отщепление водорода в виде гидрид-иона<sup>35</sup>. Вышеизложенный материал наглядно показывает, насколько широким оказался масштаб применения хромового ангидрида в синтетических целях. Следует, однако, отметить и некоторую ограниченность данного метода: ряд высоконенасыщенных кетонов, очень чувствительных к кислотности среды, не может быть получен этим путем. Реже для окисления спиртов используется бихромат калия<sup>36</sup>.

В последнее время найдены новые окислители, обладающие широким диапазоном действия и высокой селективностью. Среди них видное место занимает активная двуокись марганца, получившая с 1948 г. значительное распространение для окисления самых разнообразных классов соединений. С помощью активной двуокиси марганца были синтезированыmonoацетиленовые<sup>37-39</sup>, винилацетиленовые и полиацетиленовые кетоны<sup>40-42</sup>, ацетиленовые, винилацетиленовые и полиацетиленовые альдегиды<sup>43-45</sup>. С несколько меньшим успехом окисляются гликоли<sup>17, 46</sup> и эфиры ацетиленовых окисицислот<sup>28</sup>. Характерной особенностью этой реакции является нечувствительность углеродного скелета, в частности двойных и тройных связей, к действию окислителя. Благодаря специфичности действия активная двуокись справедливо считается очень удобным и почти незаменимым дегидрирующим агентом для окисления высоконенасыщенных и крайне неустойчивых окисисоединений. Окисление проводят в самых различных условиях: с различными растворителями, в довольно широком интервале температур, с различными соотношениями компонентов. Эмпирически установлено<sup>47, 48</sup>, что полярность растворителя весьма существенно влияет на скорость и направление данной реакции.

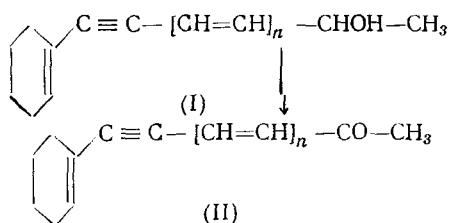
Считается более целесообразным использование хлороформа, бензола, пентана, эфира, чем ацетона, так как степень дезактивации активной двуокиси марганца находится в прямой зависимости от полярности применяемого растворителя. Наиболее дезактивирующими растворителями являются алифатические спирты, особенно третичные; ацетон и этилацетат также дезактивируют окислитель, но значительно медленнее. Время и температура реакции зависят от активности двуокиси марганца, окисляемого вещества, соотношения компонентов. Для сокращения времени реакцию часто ведут при повышенной температуре. Весовое соотношение вещества: реагент обычно варьирует в пределах 1:5—1:20, а в некоторых случаях 1:50. По мнению многих авторов, легкость окисления зависит от адсорбируемости данного соединения на окислителе. Экспериментально было подтверждено<sup>40</sup> ранее сделанное Боллом, Мортоном и Гудвином<sup>50</sup> предположение о том, что более насыщенные соединения, хуже адсорбирующиеся на окислителе, должны реагировать с меньшей скоростью. Однако степень адсорбции вряд ли является единственным фактором, определяющим скорость реакции.

Пратт предложил свободнорадикальный механизм окисления активной двуокисью марганца<sup>51-52</sup>:



Следует особо подчеркнуть, что способность селективно окислять именно активированный кратными связями и ароматическим кольцом гидроксил — одна из многих специфических черт двуокиси марганца.

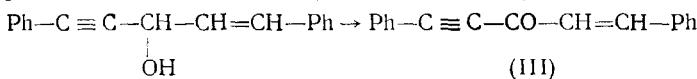
Менее распространенным методом синтеза карбонилсодержащих ацетиленовых соединений является окисление ацетиленовых спиртов по Оппенауэрю. Ацетиленовые карбинолы при длительном кипячении с трет-бутилатом алюминия в ацетоново-бензольном растворе превращаются в соответствующие кетоны<sup>53-56</sup>:



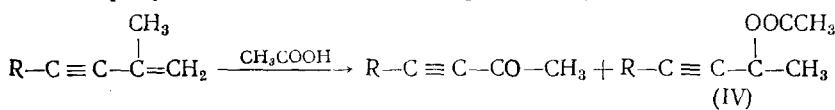
Было отмечено, что ацетиленовые спирты (I) с  $n=0$  медленно реагируют с этим окислителем. Увеличение числа двойных связей благоприятно сказывается на ходе реакции и приводит к повышению выходов кетонов (II).

Значительно менее распространеными, но дающими хорошие результаты окислителями являются перекись никеля и ацетат марганца<sup>57, 58, 59</sup>. Перекись никеля используется чаще<sup>57</sup>; реакцию проводят в нейтральной среде, так как в щелочной первичные спирты превращаются в кислоты. Выходы целевых продуктов достаточно высоки.

Хороший результат был получен при окислении ацетиленовых и этиленовых спиртов хинонами<sup>60</sup>. Так, 1,5-дифенилпентин-1-ен-4-ол-3 при перемешивании с *o*-хлоранилом в спиртовом растворе при комнатной температуре дает винилацетиленовый кетон (III) с выходом 91%:



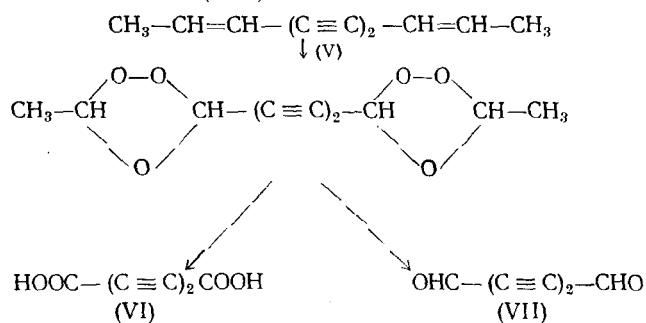
Наряду с окислением спиртовой группы для получения кетонов успешно используют метод расщепления ненасыщенных соединений по двойной связи. Известно, что двойная связь винилацетиленовых соединений окисляется надкислотами значительно быстрее тройной, причем скорость окисления возрастает с увеличением числа заместителей при двойной связи. Эту особенность использовали для получения ацетиленовых кетонов<sup>61</sup>. Нагреванием изопропенилацетилен и винилизопропенилацетилен с перекисью водорода в течение 35—40 часов при 35—45° в среде уксусной кислоты и уксусного ангидрида синтезированы соответственно ацетилацетилен и винилацетилацетилен. Иногда наряду с кетонами образуются моноацетаты спиртов (IV):



где  $R = H, -CH=CH_2$

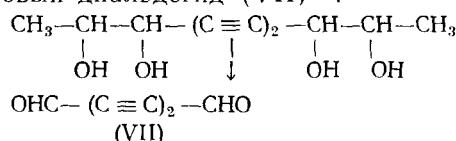
Двойная связь енинов также более чувствительна по сравнению с тройной к действию озона. Это различие в реакционной способности красных связей было применено в препаративных целях<sup>62</sup>. Как было установлено, озонирование диендинов (V) идет гладко с образованием диозонидов, кислотное расщепление которых приводит к ацетиленовым

кислотам (VI) с 65%-ным выходом. В то же время восстановительное расщепление озонидов цинковой пылью в воде или диоксане дает возможность получить с хорошим выходом даже крайне неустойчивый ди-ацетиленовый диальдегид (VII):

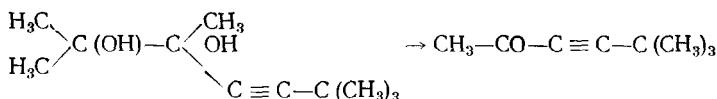


Однако этот метод в большей степени пригоден для получения ацетиленовых кислот, чем альдегидов.

одним из известных методов синтеза алифатических карбонилсодержащих соединений является расщепление углеродной цепи  $\alpha$ -гликолей между гидроксилированными атомами углерода с помощью тетраацетата свинца, периодата натрия, иодной кислоты. Этот метод нашел успешное применение и в ряду ацетиленовых соединений. Для расщепления диолов Больман с сотр. использовали периодат натрия и иодную кислоту. Так были получены тиенилпропиоловый альдегид<sup>63</sup>,  $\alpha$ -гексиаль<sup>64</sup>, диацетиленовый диальдегид (VII)<sup>62</sup>:

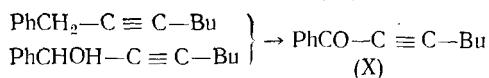
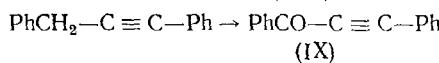
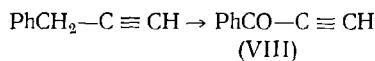


Также сравнительно легко протекает окисление  $\alpha$ -гликолей тетра-ацетатом свинца<sup>65</sup>. Для этого достаточно 2—3-часового нагревания диола до 60—65° в ледяной уксусной кислоте с 20%-ным избытком окислителя<sup>66,67</sup>:

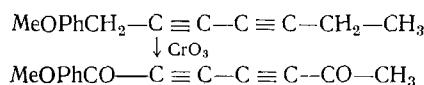


В зависимости от строения исходного гликоля этим методом могут быть получены как альдегиды, так и кетоны<sup>68</sup>. Метод нельзя считать препаративным, однако он достаточно удобен для идентификации и доказательства строения органических веществ.

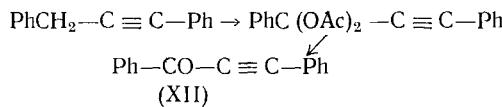
Для введения карбонильной группы в ацетиленовые соединения Иваи и Окайма<sup>69-71</sup> применили метод прямого окисления пропаргильного метилена двуокисью селена. Длительным кипячением углеводорода и сублимированной двуокиси селена в спирте или в смеси спирт—диоксан 1:1 получены ацетиленовые кетоны (VIII, XI, X).



Реакция протекает более однозначно и образуется меньшее число побочных продуктов при окислении пропаргильной метиленовой группировки, активированной другими кратными связями. Подбором экспериментальных условий реакция может быть остановлена на стадии образования карбинола<sup>69,70</sup>. В то же время в литературе имеются указания на возможность окисления первичных и вторичных ацетиленовых спиртов до соответствующих кетонов и альдегидов<sup>71,72</sup>. Выходы целевых продуктов колеблются в пределах 5—27%. Несмотря на кажущуюся простоту, метод не находит широкого применения из-за токсичности двуокиси селена и труднодоступности исходных ацетиленовых углеводородов. Наряду с двуокисью селена для окисления пропаргильной метиленовой группы были использованы также хромовый ангидрид в уксусной кислоте<sup>73</sup> и тетраацетат свинца<sup>74</sup>:

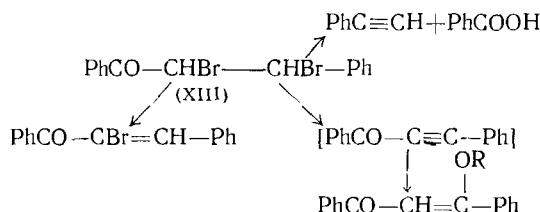


Бензилацетиленовые углеводороды обменивают атом водорода, активированный близлежащей ацетиленовой связью, и фенильным ядром на ацетоксигруппу при обработке тетраацетатом свинца. Так, взаимодействием дифенилпропина с тетраацетатом свинца в уксусной кислоте при 100° получен диацетат (XI), гидролизованный кипячением с раствором соды до дифенилпропиона (XII):

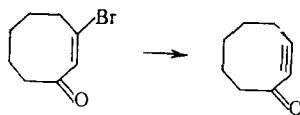


### III. РЕАКЦИЯ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

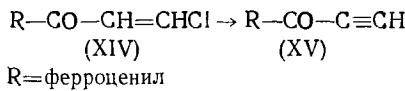
Самым распространенным методом синтеза ацетиленовых соединений является дегидрогалоидирование галоидпроизводных. Однако в ряду ацетиленовых карбонилсодержащих веществ применение этого метода весьма ограничено, что связано с исключительной реакционной способностью  $\alpha$ -этинилкарбонильной группировки. Тройная связь  $\alpha$ -этинилкетонов сильно активирована соседней карбонильной группой и легко подвергается различным реакциям нуклеофильного присоединения<sup>75—76</sup>. Как известно, дегидрогалоидирование дигалоидпроизводных проводят спиртовыми растворами щелочей или амидом натрия в жидким аммиаке. Эти методы за небольшим исключением неприменимы для получения ацетиленовых кетонов. В 1904 г. Уотсон<sup>77</sup> пытался получить фенилбензоилацетилен из дигалоидкетона (XIII) спиртовой щелочью в зависимости от условий реакция идет в нескольких направлениях:



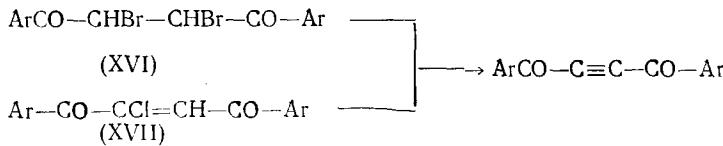
В мягких условиях реакция не доходит до конца. От дибромбензальцетофенона отщепляется лишь одна молекула бромистого водорода. При продолжительном кипячении был выделен продукт присоединения спирта —  $\beta$ -этоксибензальцетофенон. В воде реакция не идет, а при попытках отщепления бромистого водорода твердой щелочью наблюдалось расщепление молекулы до фенилацетилена и бензойной кислоты<sup>78</sup>. Под воздействием поташа удалось провести дегидробромирование бромвинилкетонов<sup>79</sup>:



Дегидрогалоидирование пиридином и ацетатом натрия останавливается на стадии образования моногалоидпроизводного<sup>80</sup>. При обработке монобромкетонов аммиаком, первичными или вторичными аминами обычно идет замещение галоида на аминогруппу. В то же время после дегидрохлорирования  $\beta$ -хлорвинилкетона (XIV) амидом натрия в жидком аммиаке был выделен этинилкетон (XV)<sup>81</sup>:

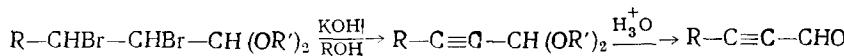


Реакции присоединения по тройной связи удается избежать в некоторых случаях при проведении дегидрогалоидирования основанием в таких растворителях, как бензол или ацетон<sup>78,82</sup>. Применение триэтиламина в бензole или в ацетоне позволяет получить дibenзоилацетилен из дибромида (XVI)<sup>82</sup> с выходом 82—95%, а также из монохлорида (XVII)<sup>83</sup>:



Следует отметить, что японским химикам<sup>84</sup> удалось получить фенилэтинилкетон обычным путем: дегидрохлорированием дихлорпроизводного спиртовой щелочью при кипячении в течение 5 часов. Однако эти результаты вызывают некоторые сомнения.

Более успешно дегидрогалоидируются соединения с защищенной карбонильной группой. Первый ацетиленовый альдегид получил еще в 1896 г. Кляйзен дегидробромированием диметилацетала дибромпропионового альдегида<sup>85</sup>:

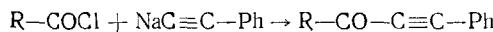


Впоследствии этот метод стал одним из основных путей синтеза  $\alpha$ -ацетиленовых альдегидов<sup>86—90</sup>. Защитная ацетальная группа предотвращает возможность протекания побочных реакций, а ее удаление гидролизом в кислой среде не вызывает особых осложнений<sup>91</sup>.

#### IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТИЛЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И РЕАКТИВОВ ИОЧИЧА С ПРОИЗВОДНЫМИ КИСЛОТ

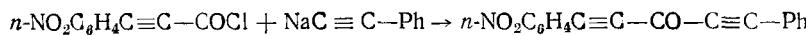
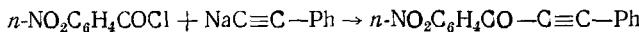
##### 1. Действие ацетиленидов металлов и реактивов Иоичи на галоидангидриды кислот

До 40-х годов нашего столетия ацетиленовые кетоны получали в основном конденсацией ацетиленидов щелочных металлов и галоидангидридов кислот. Так, Неф<sup>92</sup> в 1899 г. действием фенилацетиленода натрия в эфире на ацетил- и бензоилхлорид впервые получил фенилацетилацетилен и фенилбензоилацетилен соответственно:

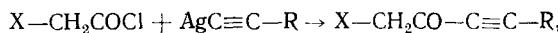


где  $R=Me, Ph$ .

Позднее эта реакция была распространена на другие ацетиленовые углеводороды и галоидангидриды<sup>93-96</sup>. В качестве ацетиленидов были использованы натриевые, калиевые и литиевые производные. В виде ацетиленовой компоненты удобным в препаративном отношении оказался фенилацетиленид натрия. Бромангидриды в некоторых случаях реагируют мягче соответствующих хлорангидридов<sup>2, 96, 97</sup>. Как было показано<sup>93</sup>, взаимодействие фенилацетиленда натрия с хлорангидридом бензойной кислоты осложняется побочными реакциями. Образующийся ацетиленовый кетон легко вступает в реакцию со второй молекулой ацетиленода, давая соответствующий третичный карбинол. Поэтому указанный метод дает неудовлетворительные выходы целевых продуктов, загрязненных карбинолами и галоидными соединениями. Хорошие результаты были достигнуты лишь в случае получения малореакционноспособных нитроарилацетиленовых кетонов и подобных им соединений<sup>98, 99</sup>.

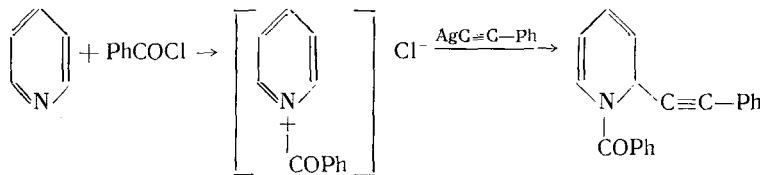


Попытка получить симметричный кетон, исходя из фенилацетиленда натрия и хлорангидрида фенилпропиловой кислоты оказалась безуспешной<sup>100</sup>. Однако при тщательном проведении этой реакции Шовалье<sup>24</sup> удалось синтезировать 1,5-дифенилпентадиин-1,4-он-3, который был охарактеризован в виде гидразона. В 1936 г. Крегер и Ньюленд показали, что замена ацетиленидов металлов на реактив Иоичи приводит к более удовлетворительным результатам<sup>101</sup>. При этом лучше всего использовать магнийхлорацетиленовые производные, менее реакционноспособные по сравнению с аналогичными бром- и иодпроизводными, которые легко вступают во вторичные реакции<sup>102-104</sup>. Применение ацетиленидов серебра, не взаимодействующих с карбонильной группой, исключает возможность появления побочных продуктов. Еще Неф<sup>92</sup> при нагревании фенилацетиленда серебра с бензоилхлоридом получил 1,3-дифенилпропин-1-он-3 с хорошим выходом. Удобнее производить эту реакцию с серебряными производными, растворимыми в четыреххлористом углероде, хлороформе или бензole. В некоторых случаях для нормального течения реакции необходима добавка хлористого алюминия<sup>105</sup>. В этой же работе приведен синтез галоидацетиленовых кетонов на основе ацетиленидов серебра и хлорангидридов галоидкарбоновых кислот.

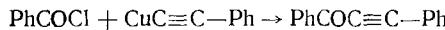


где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}$ .

Синтез этих кетонов, исходя из ацетиленидов натрия, дает очень низкие выходы. Ацетилениды серебра значительно лучше растворимы в пиридине<sup>106</sup>, однако реакция в этом растворителе в основном идет в сторону образования  $N$ -ацил-2-алкинил-2-дигидропиридинов:

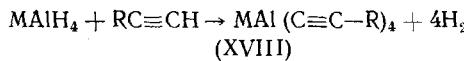


Известный интерес представляет возможность получения  $\alpha$ -этилкетонов взаимодействием ацетиленидов меди с галоидангидридами кислот<sup>107</sup>. Авторы определили условия, в которых образование целевых продуктов протекает с весьма удовлетворительными выходами (до 45%).



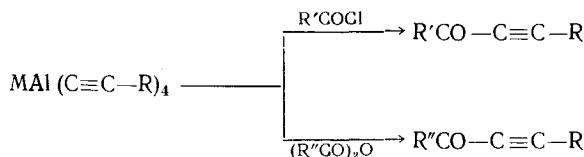
Более перспективными в этом плане могут оказаться цинк и кадмийорганические соединения, которые нашли широкое применение в синтезе предельных и этиленовых кетонов. Попытки распространить этот метод на этинилкетоны оказались безуспешными<sup>108</sup>, и лишь в последние годы установлено<sup>109</sup>, что фенил- и винилацетилены, реагируя с растворами цинкиодалкилов, образуют цинкиодацетилены. Последние при обработке хлорангидридами алифатических и ароматических кислот дают соответствующие **ацетиленовые кетоны**. Реакция протекает со значительным осмолением, применение цинкхлорацетиленов позволяет уменьшить смолообразование. Выходы кетонов достигают 40—70%. Аналогичные результаты были получены с кадмийгалоидацетиленами<sup>110</sup>. Кадмийгалоидацетиленовый реагент был получен действием хлористого кадмия на магнийгалоидацетиленовое производное. Образующийся реагент взаимодействует с хлорангидридами моно- и дикарбоновых кислот, приводя к ацетиленовым кетонам с выходом 40—70%. Аналогично этинилкетоны были получены на основе свинецацетиленового реагтива<sup>111</sup>.

Недавно Гавриленко, Иванов, Захаркин<sup>112</sup> предложили использовать для синтезов этинилкетонов комплексные ацетилениды алюминия, которые легко получаются из алюмогидридов лития, калия или натрия и монозамещенных ацетиленов в тетрагидрофуране, диглиме или пиридине:



Образование комплексных ацетиленидов (XVIII) протекает в определенных условиях строго селективно и не сопровождается присоединением алюмогидрида лития по тройной связи. Взаимодействие комплексных ацетиленидов алюминия с хлорангидридами кислот проводят при

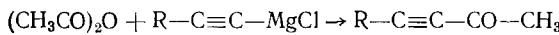
29—40°, с ангидридами — при 70°.



Повышение температуры выше указанных пределов приводит к увеличению осмоляния и понижению выходов ацетиленовых кетонов, достигающих даже в оптимальных условиях лишь 20—40%. Таким образом, этот метод вряд ли сможет найти широкое применение.

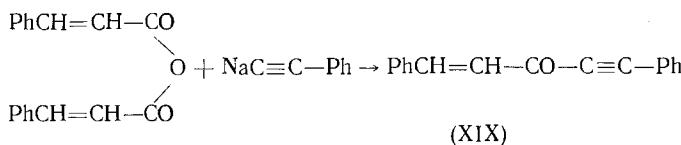
## 2. Взаимодействие ацетиленидов щелочных металлов и реактивов Иоцича с ангидридами кислот

Хотя еще в 1899 г. Неф<sup>92</sup> указал на принципиальную возможность получения ацетиленовых кетонов, исходя из ацетиленидов натрия и уксусного ангидрида, лишь в 1936 г. Кригер и Ньюленд<sup>101</sup> подробно изучили эту реакцию и показали преимущество ангидридов по сравнению с хлорангидридами. Было установлено, что значительно лучшие результаты, так же как и в случае хлорангидридов, достигаются при использовании реактивов Июцича вместо ацетиленидов щелочных металлов. Сравнительно мало реакционноспособные магнийхлорацетиленовые производные следует предпочитать бром- и иод-производным, в значительной степени способствующим протеканию побочных реакций образования ацетиленовых карбинолов.



Выходы этинилкетонов в этой реакции находятся в пределах 40—80%. Согласно Ньюленду, при работе с алкилацетиленами более удовлетворительные результаты получаются, если прибавление ангидрида к реагенту Иоичи проводить при  $-25^\circ$ . Проведение подобных конденсаций при  $-50\div-70^\circ$  увеличивает выход целевых продуктов<sup>113—115</sup>. Проведение реакции при комнатной температуре требует обратного порядка смешения реагентов (т. е. осторожного прибавления магнийгaloидацетилена к ангидриду) для более полного предотвращения побочных эффектов. Этот метод был успешно применен в синтезе ацетиленовых кетонов с алифатическими заместителями<sup>113, 114, 116—118</sup>, нафтенового ряда<sup>119, 120</sup>, кремнийацетиленовых<sup>115, 121</sup> и несимметричных винилацетиленовых карбонилсодержащих соединений<sup>122</sup>.

Ацетилениды натрия при взаимодействии с ангидридами кислот дают соответствующие кетоны лишь за большими исключениями<sup>123</sup>. Известно, что симметричные винилацетиленовые кетоны (XIX) были получены с удовлетворительным выходом на основе ангидридов коричной, кротоновой, янтарной и малеиновой кислот и фенилацетиленода натрия<sup>108, 109</sup>:



Попытка получить аналогичные кетоны, исходя из ангидрида акриловой кислоты и магнийхлорацетиленов или ацетиленидов лития окончательно не удалась.

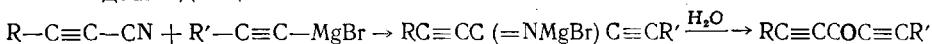
чились неудачей<sup>124</sup>. При этом либо возвращались исходные вещества, либо выход продуктов реакции был неудовлетворительным.

Использование ацетиленидов лития в качестве ацетиленовой компоненты приводит к образованию третичных ацетиленовых карбинонов. Преимущественное образование спиртов объясняется большой растворимостью литиевого комплекса в эфире, способностью легко давать кетон, который последующей реакцией со второй молекулой ацетиленода не менее легко образует нежелательный в данном случае ацетиленовый спирт. Однако в ряде работ было отмечено, что проведение конденсации ацетиленидов лития с ангидридами кислот при температурах порядка  $-80^{\circ}$  дает возможность остановить процесс на стадии образования карбонильного соединения<sup>125</sup>. Взаимодействие ацетиленидов лития с циклическими ангидридами дикарбоновых алифатических<sup>126</sup>, нафтеновых и ароматических кислот<sup>127</sup> приводит к образованию  $\alpha$ -ацетиленовых кетокислот с высокими выходами. Попытки применения в таком синтезе магнийбромацетиленидов и аналогичных магнийхлорацетиленидов дают отрицательные результаты.

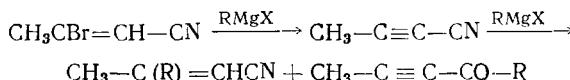
Для подавления побочной реакции образования ацетиленовых оксикислот конденсацию необходимо проводить при  $-5 \div +30^{\circ}$ .

### 3. Взаимодействие нитрилов, амидов и солей кислот с реагентами Иоцича и ацетиленидами щелочных металлов

Общеизвестен метод получения насыщенных кетонов на основе реагента Гриньяра и нитрилов насыщенных кислот. Ацетиленовые магний-производные значительно менее реакционноспособны, чем предельные и ароматические. Однако и они, реагируя с нитрилами и амидами алифатических и ароматических кислот, дают соответствующие этинилкетоны. Так, при реакции магнийбромфенилацетилен с бензонитрилом был получен дифенилпропинон<sup>128</sup>. В то же время реагенты Иоцича не реагируют ни с ацетонитрилом, ни с ацетамидом<sup>101</sup>. Нитрилы замещенных пропиловых кислот довольно легко вступают во взаимодействие с ацетиленовыми магнийорганическими соединениями, образуя с хорошими выходами диацетиленовые кетоны<sup>129</sup>:



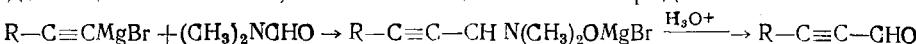
Исследуя взаимодействие реагента Гриньяра с нитрилом  $\beta$ -бромкетоновой кислоты Буларанд и др. показали, что реакция протекает как процесс элиминирования — присоединения<sup>130</sup>:



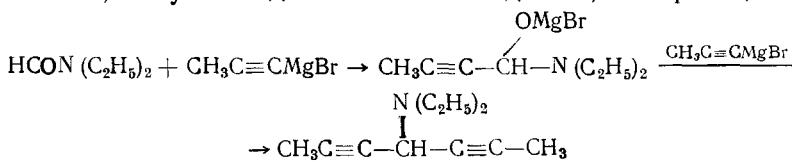
где  $R = Me, Et$ .

Использование ароматических магнийорганических соединений дает возможность получать в качестве единственного продукта реакции арилированные нитрилы типа  $CH_3-C(Ar)=CH-CN$ .  $\beta$ -Метокси- $\beta$ -мезитилакрилонитрил реагирует с фенилмагнийбромидом по типу 1,2-присоединения с образованием бензоилмезитилацетилен<sup>131</sup>.

В 1903 г. был предложен метод синтеза насыщенных альдегидов на основе дизамещенных формамидов и реагентов Гриньяра<sup>132</sup>. Позднее этот метод нашел довольно широкое применение для синтезов альдегидов ацетиленового<sup>63, 133</sup> и винилацетиленового рядов<sup>134</sup>:

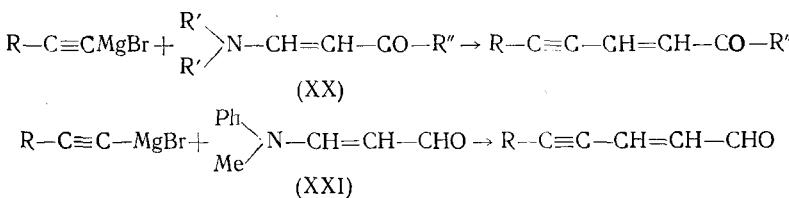


При взаимодействии амидов уксусной кислоты с магнийбромоацетиленами образуются соответствующие этинилкетоны<sup>135</sup>. При проведении этой реакции наблюдались и аномалии. К примеру Вигье<sup>136</sup>, пытаясь получить тетроловый альдегид из диэтилформамида и бромистого пропионилмагния, получил 4-диэтиламиногептадиен-2,5 по реакции:



Так же, как и при применении реактива Иоцича, бромистый гептиллитий не дает в реакции с ацетамидом ацетиленовых кетонов, а регенерирует ацетиленовый углеводород<sup>101</sup>.

Енаминооктоны (XX) и енаминоальдегиды (XXI), являющиеся винилогами амидов карбоновых кислот, реагируют с реактивами Иоцича по следующей схеме:

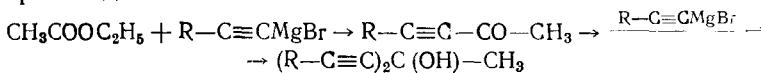


приводя к карбонилсодержащим винилацетиленовым соединениям<sup>137, 138</sup>.

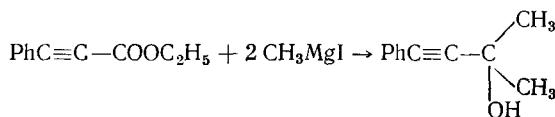
Как установил Залькинд<sup>139</sup>, для получения альдегидов и кетонов может быть использована реакция между реактивами Гриньара и безводными солями муравьиной и уксусной кислот. Позднее эта реакция была использована для синтеза ацетиленовых карбонилсодержащих соединений. Так, натриевая соль фенилпропиоловой кислоты с иодистым метилмагнием превращается в фенил-ацетиляцетилен<sup>140</sup>. Подобный результат получен при взаимодействии избытка метиллития со свободной ацетиленовой кислотой<sup>141</sup>. Магнийбромфенил и фениллитий в эту реакцию не вступают. Выходы кетонов здесь обычно ниже, чем при использовании хлорангидридов, амидов, нитрилов, поэтому реакция не получила применения для препаративных целей.

#### 4. Взаимодействие реактивов Иоцича и ацетиленидов щелочных металлов со сложными эфирами

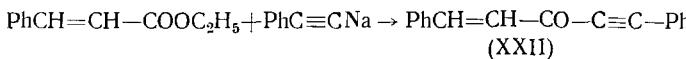
Обычно реакция эфиров муравьиной кислоты с реактивами Гриньара ведет к получению вторичных спиртов. Однако Гаттерман<sup>142</sup>, применив избыток эфира, сильное охлаждение и обратный порядок смешения реагентов, смог направить процесс в сторону образования альдегидов. В аналогичных экспериментальных условиях могут применяться реактивы Иоцича благодаря своей сравнительно меньшей реакционной способности<sup>143</sup>. Эфиры муравьиной кислоты с эквимолекулярным количеством ацетиленидов щелочных металлов дают соответствующие альдегиды<sup>144-146</sup>, однако этот путь синтеза мало удобен, так как даже при строгом соблюдении экспериментальных условий ацетиленовые альдегиды образуются в смеси со спиртами, а выход не превышает 30 %. Иоцичем<sup>146-149</sup> было проведено довольно подробное исследование взаимодействия сложных эфиров карбоновых кислот с ацетиленовыми магнийпроизводными.



Первичными продуктами реакции являются кетоны. В случае этилacetата и эфиров высших карбоновых кислот выделить кетоны не удается, поэтому единственными продуктами реакции являются диацетиленовые третичные спирты<sup>150-152</sup>. Конденсация магнийacetиленовых соединений с этилбензоатом также приводит к ацетиленовым карбонатам<sup>153</sup>. Аналогично ведут себя эфиры кислот, содержащие ацетиленовую связь, в том числе и в *α*-положении. Так реагирует этилфенилпропиолат с иодистым метилмагнием, бромистым фенилмагнием<sup>140</sup>, бромистым толилмагнием<sup>154</sup>:



В то же время Хурд<sup>155</sup>, исходя из этилфенилпропиолата и фенилмагнийбромида, получил 1,3-дифенилпропин-1-он-3 с выходом 85%. Взаимодействие этилового эфира коричной кислоты с фенилацетиленидом натрия приводит к винилацетиленовому кетону (XXII)<sup>156</sup>:



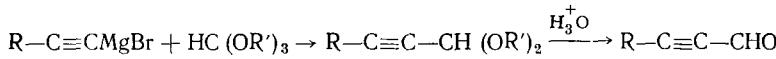
Но образование (XXII) является недостаточно доказанным, так как аналогичный кетон, полученный из ангидрида коричной кислоты и фенилацетиленида натрия, резко отличается от него по константам и химическим свойствам<sup>109</sup>. Эфиры щавелевой кислоты с реактивами Иоцича с успехом применяются в синтезах сложных эфиров ацетиленовых кетокислот<sup>157</sup>:



Способ синтеза прост и удобен в выполнении и заключается в смешении эфирных растворов эквимолекулярных количеств алкил- или арилэтинилмагнийбромидов и сложных эфиров щавелевой кислоты при температуре, не превышающей 5°. С усложнением алкооксильной группы, входящей в состав сложного эфира, выход продуктов реакции возрастает.

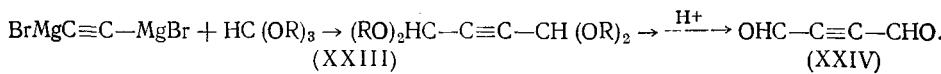
### 5. Синтез ацетиленовых кеталей и ацеталей и омыление их до этинилкетонов и альдегидов

Чичибабин<sup>158</sup> и Борд<sup>159</sup> показали, что ортомуравыиний эфир реагирует с магнийорганическими производными с образованием ацеталей. Эта реакция представляет собой один из лучших путей получения альдегидов посредством реакции Гриньяра и превосходит по выходам и доступности другие методы их получения (из эфиров карбоновых кислот, солей муравьиной кислоты, амидов и т. д.). Ортомуравыиний эфир гладко реагирует с эквимолекулярным количеством реактива Иоцича, образуя ацетиленовые ацетали с выходами 75—80%<sup>143, 160—162</sup>.

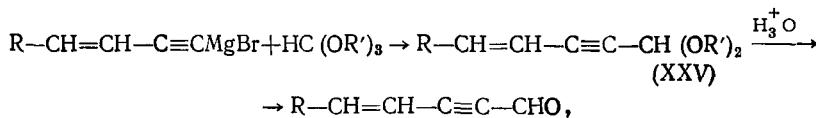


При разложении магнийорганического комплекса, в зависимости от условий, удается выделить ацеталь, либо непосредственно ацетиленовый альдегид. Реакция димагнийдибромацетилена с ортоформиатом пред-

ставляет собой простой и удобный путь синтеза диацетала бутиндиала<sup>163</sup>.

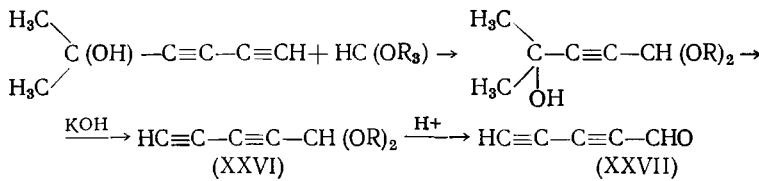


Хорошие результаты были получены при проведении реакции в бензоле. В среде эфира диацеталь (XXIII) удалось получить лишь после кипчения в течение нескольких суток. Выделение ацетиленового дигидрофурана (XXIV) затруднено из-за его малой устойчивости. Этим же путем был осуществлен синтез ацеталей винилацетиленовых альдегидов<sup>164</sup>:

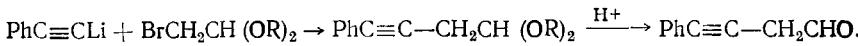


где  $R = H$ , алкил.

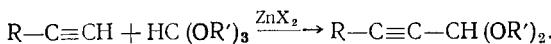
При гидролизе ацеталей винилацетиленовых альдегидов (XXV) 3%-ной соляной кислотой наблюдается значительное смелообразование. Гусев и Кучеров показали<sup>165, 166</sup>, что оптимальными условиями для омыления ацетала (XXVI) диацетиленового альдегида является кратковременное кипячение (XXVI) с разбавленной соляной кислотой в диоксане. Крайняя лабильность альдегида (XXVII) препятствует получению его в чистом виде:



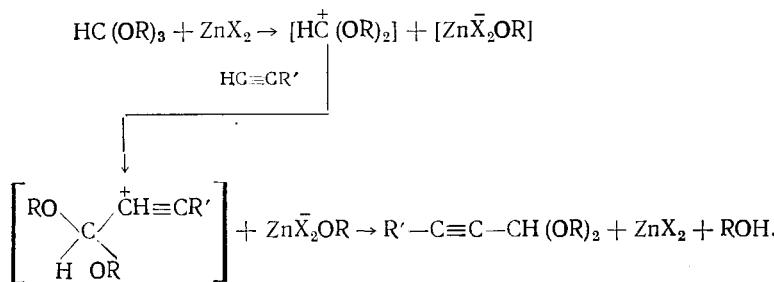
При взаимодействии фенилацетиленида лития или нитрия с ацеталем *α*-бромуксусного альдегида был получен ацеталь 4-фенилбутин-3-аля<sup>167</sup>:



Хаук<sup>168</sup> предложил одностадийный каталитический процесс получения ацеталей и кеталей из легко доступных исходных продуктов — монозамещенных ацетиленов и эфиров ортомуравьиной кислоты:

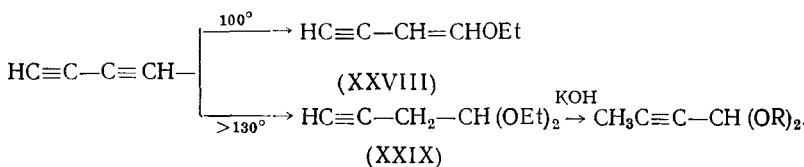


Предполагаемый механизм представлен на схеме:



Наилучшими катализаторами оказались хлорид, иодид и нитрат цинка, а также иодид кадмия. В качестве эфирной компоненты были использованы ортоформиат, ортоацетат и ортовалерат. Методика синтеза яроста, выходы ацеталей и кеталей колеблются в пределах 15—80%<sup>169</sup>.

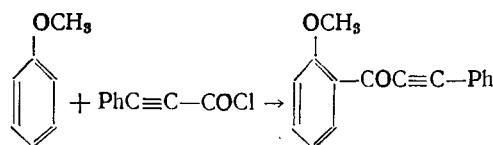
Диацеталь тетролового альдегида можно получить при обработке диацетилена этианолом и едким кали в условиях реакции Фаворского<sup>170</sup>. При нагревании реакционной смеси до 100° наблюдается образование простого ( $\beta$ -этинилвинил)-этилового эфира (XXVIII). В заметных количествах ацетали образуются лишь при температурах выше 130°, а также при увеличении количества спирта. Ацеталь (XXIX) изомеризуется в ацеталь тетролового альдегида по механизму, открытому Фаворским для ацетиленовых углеводородов.



Гидролиз ацеталей до альдегидов<sup>91</sup> разбавленными минеральными кислотами вызывает значительную полимеризацию. Было найдено<sup>171—173</sup>, что нагревание ацеталей ацетиленовых альдегидов со щавелевой кислотой дает возможность получить альдегиды с выходами порядка 35%. Еще лучшие результаты достигаются при кипячении ацеталей с водной винной кислотой с последующим удалением одновременно образующегося спирта хлористым кальцием. В этом случае выход тетролового альдегида возрастает до 55%.

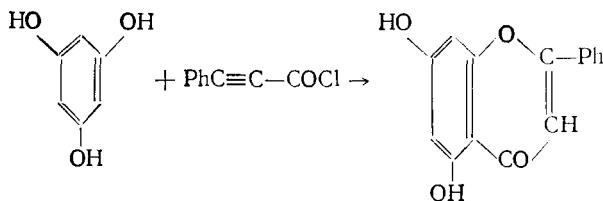
#### V. АЦИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРАНГИДРИДАМИ АЦЕТИЛЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА

Реакция Фриделя — Крафтса, открытая еще в 1877 г., является важнейшим способом получения ароматических кетонов. После подробного и широкого ее изучения было установлено, что ацилирование жирными карбоновыми кислотами, их хлорангидридами и ангидридами возможно для самых различных ароматических соединений — бензола и его гомологов, нафтилина и его производных, а также ряда гетероциклов. Реакция Фриделя — Крафтса с хлорангидридами  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот изучена в значительно меньшей степени. Опыт показал, что ацилирование ароматических соединений хлорангидридами ацетиленовых кислот имеет большое число ограничений. Первым таким синтезом было проведенное Гаттерманом, ацилирование анизола хлорангидридом фенилпропиоловой кислоты<sup>174</sup>:



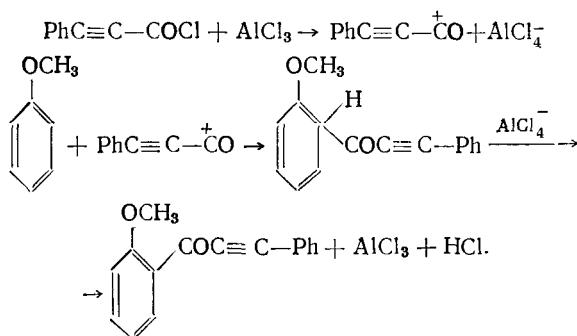
Для прямого синтеза оксифлавонов Сека и Прош<sup>175</sup> также успешно применили конденсацию по Фриделя — Крафтсу хлорангидрида фенил-

пропиоловой кислоты и многоатомных фенолов:



Попытка проведения этой реакции с бензолом не привела к получению ацетиленового кетона<sup>77</sup>. Описанное получение тетрадецилбензоил-ацетилены в аналогичных условиях вызывает сомнение<sup>176</sup>.

Различное поведение бензола, анизола, фенолов, по-видимому, связано с электронной природой метокси-, и оксигрупп. Если учесть, что механизм данной конденсации включает стадию образования ацильного карбониевого иона с последующей атакой им положения бензольного ядра с наибольшей электронной плотностью, то становится понятным промотирующее действие HO- и CH<sub>3</sub>O-групп на процесс ацилирования. Аналогичное влияние должны оказывать и другие заместители, обладающие +I-эффектом и приводящие к увеличению электронной плотности в орто- и пара-положениях.

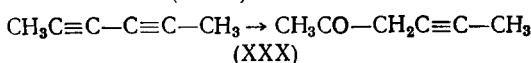


Это предположение подтверждается исключительной легкостью ацилирования хлорангидридом фенилпропиоловой кислоты *p*-метиланизола<sup>77</sup>. Интересно, что реакция с избытком хлористого алюминия приводит к образованию только продуктов хлорирования.

Вышеописанный метод синтеза этинилкетонов не нашел широкого распространения.

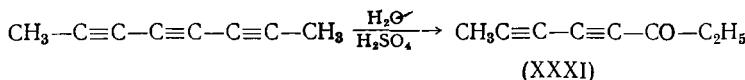
## VI. ГИДРАТАЦИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гидратация полиацетиленовых соединений изучена довольно подробно. Известно<sup>178-179</sup>, что в присутствии солей двухвалентной ртути присоединение воды к полиацетиленам идет с участием всех тройных связей и приводит к образованию смеси поликетонов. Однако Гринер<sup>180</sup> еще в 1892 г. при гидратации гексадиена-2,4 на холода в присутствии водной серной кислоты получил вещество, которому он приписал строение  $\beta$ -ацетиленового кетона (XXX):

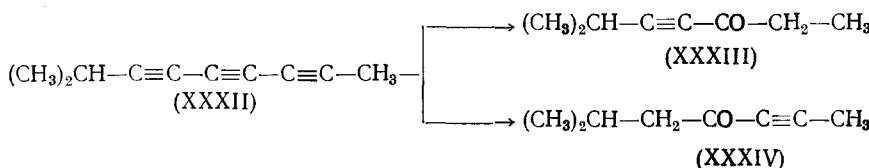


Позднее Больман с сотр.<sup>181</sup> на основании ИКспектров кетонов и их гидразонов установили, что продуктом присоединения воды к диметил-

диацетилену является  $\alpha$ -ацетиленовый кетон. Ди-*трет*-бутилацетилен реагирует с водой медленно, по-видимому, из-за стерических препятствий. В аналогичных условиях из октатриина получен соответствующий  $\alpha$ -ацетиленовый кетон (XXXI):

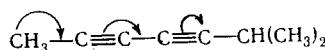


Тетраацетилен при попытке гидратации полностью разрушается. При гидратации несимметричных диацетиленов (XXXII) возможно образование нескольких изомерных ацетиленовых кетонов (XXXIII, XXXIV):



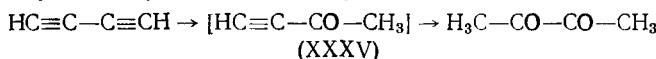
Петров с сотр.<sup>182</sup>, анализируя спектры ЯМР продуктов гидратации изопротилеметилдиацетиленов установили, что они представляют собой смесь (XXXIII) и (XXXIV) с преобладанием изомера (XXXIV). Хроматографически было показано, что кетоны (XXXIV) и (XXXIII) образуются в соотношении 9:1. Авторы выводят общую закономерность присоединения воды к несимметричным диацетиленам, основываясь на гиперконъюгационном эффекте заместителей, который изменяется в ряду  $\text{CH}_3 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

Распространение по сопряженной системе гиперконъюгационного эффекта, определяющего направление присоединения, изображается следующим образом:



Следовательно, гидратация изопропилеметилдиацетиленов будет преимущественно протекать по тройной связи, соседней с изопропильной группой, так как именно эта связь обладает наиболее высокой плотностью электронного облака. В зависимости от условий гидратации диацетиленовые углеводороды способны превращаться в дикетоны и далее в 2,5-дизамещенные фураны<sup>183</sup>.

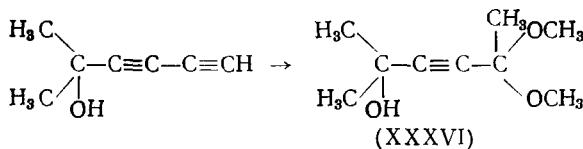
Горн и Горин изучали гидратацию диацетиленов над кадмийкальций-фосфатным катализатором в газовой фазе<sup>184</sup>. Известно, что при жидкофазной гидратации диацетиленов в кислой среде в присутствии солей ртути образуется диацетил. По заключению немецких авторов<sup>185</sup>, наряду с диацетилем получается метилэтинилкетон (XXXV), который нацело полимеризуется в условиях этой реакции:



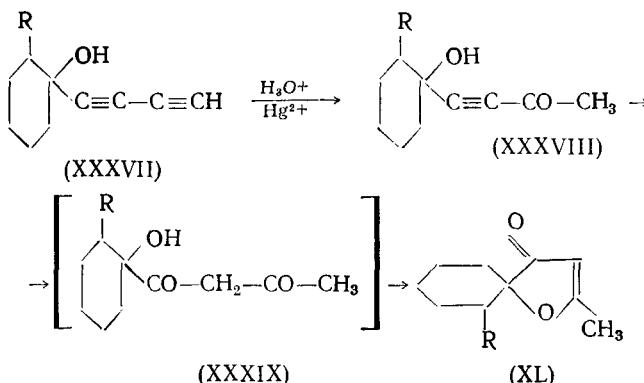
Парофазная гидратация диацетиленов дает такие же результаты. Авторы предлагают механизм гидратации, аналогичный вышеприведенному. О промежуточном образовании метилэтинилкетона авторы косвенно судят по значительному осадку полимерного характера на катализаторе.

Реакцию кислотной гидратации можно использовать для синтеза ацетиленовых кетонов с монозамещенной тройной связью. Соколов и

Петров<sup>186</sup> получили из пентадиина-1,3 и гексадиина-1,3 соответственно пропионил- и бутирилацетилены. При этом вода присоединяется к тройной связи, соседней с алкильным заместителем. В то же время<sup>187</sup> в реакции 5-метилгексадиин-1,3-ола-5 с метанолом в присутствии солей ртути образуется диметилкеталь 5-метилгексин-3-ола-5-она-2 (XXXVI):



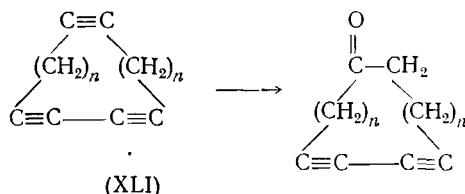
Работы<sup>188, 189</sup> посвящены гидратации третичных диацетиленовых спиртов (XXXVII) в щелочной и кислой средах и подбору условий селективного использования тройных связей спиртов (XXXVII) в условиях этой реакции.



Гусев, Назарова и Кучеров нашли<sup>189</sup>, что единственными продуктами реакции в кислой среде являются дигидрофураноны (XL), образующиеся путем циклизации промежуточных  $\beta$ -дикетонов (XXXIX).

После тщательного изучения гидратации диацетиленовых спиртов в кислой среде<sup>188</sup> был сделан вывод о ступенчатом характере этой реакции. Считается, что основными первичными продуктами являются ацетиленовые кетоны (XXXVIII), выделенные с хорошими выходами.

В условиях реакции Кучерова макроциклические триацетилены (XLI) с большей легкостью присоединяют воду по изолированной тройной связи<sup>190</sup>; для гидратации сопряженных тройных связей необходимы более жесткие условия:

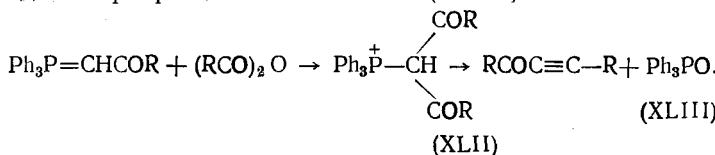


Гидратация ацетиленов в препаративном отношении сложностью не отличается, и если учесть, что в настоящее время существует много доступных методов получения полиацетиленовых систем, то можно надеяться, что вышеописанная реакция займет достойное место среди методов синтеза ацетиленовых кетонов.

## VII. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

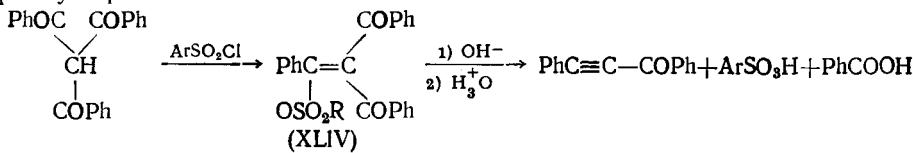
Помимо общих методов, рассмотренных в данном обзоре, существует еще значительное число специфических способов получения этинилкетонов, имеющих частное значение и не нашедших широкого практического использования.

В последние годы для синтеза различных ненасыщенных соединений широко используется внутримолекулярная реакция Виттига. Чопард с сотр.<sup>191</sup> применил эту реакцию для получения этинилкетонов: стабильные фосфораны с ацильными заместителями при нагревании с ангидридами кислот ацилируются по углеродному атому, соседнему с фосфором, образуя диацилфосфораны (XLII), которые при пиролизе с хорошими выходами превращаются в кетоны (XLIII).



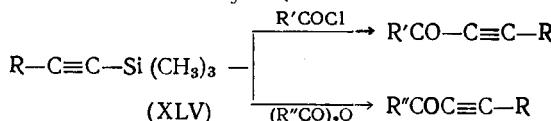
Несимметричные диацилфосфораны в результате пиролиза дают смесь двух ацетиленовых кетонов. Выходы целевых продуктов составляют 70—90%.

Оригинальный путь получения ацетиленовых кетонов недавно описал Харлей-Мезон<sup>192</sup>; трибензоилметан действием сульфохлорида переводят в эфир енола (XLIV), который при обработке щелочью в смеси диоксан — вода превращается в фенилбензоилацетилен, бензойную и арилсульфокислоты:

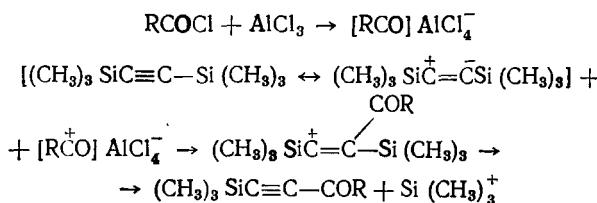


В качестве сульфокомпоненты можно использовать бромфенилсульфохлорид и толуолсульфохлорид.

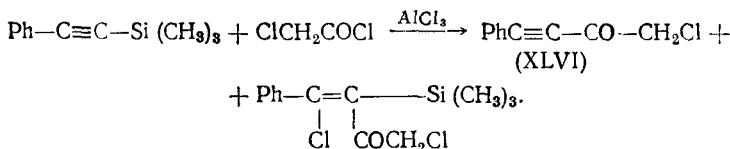
Перспективным, на наш взгляд, является кремнийорганический синтез *α*-ацетиленовых карбонилсодержащих соединений по Биркофферу<sup>193</sup>. Известно, что *бис*-триметилсилилацетилен стабилен по отношению к кипящей воде и щелочи. Триметилсилильные производные гептина-1 и гексина-1 не чувствительны даже к действию минеральных кислот. Однако в присутствии хлористого алюминия кремнийацетилены (XLV) реагируют с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот с образованием соответствующих этинилкетонов:



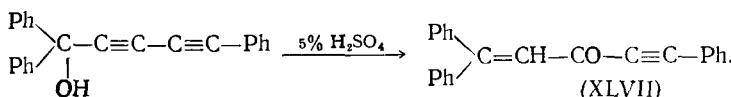
Считается, что реакция протекает по следующему механизму:



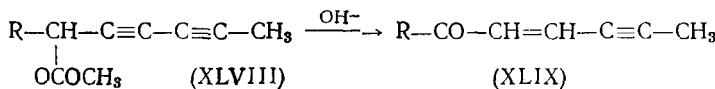
Синтез проводят при температурах ниже 10° в сероуглероде или нитробензоле. В случае дисилильного производного ацетиленна на ацильный остаток заменяется только одна триметилсилильная группа. Обычно реакция идет легко, образуя кетоны с выходом 40—90%. И лишь при использовании хлорацетилхлорида выходы кетона (XLVI) понижаются за счет побочной реакции присоединения его по тройной связи:



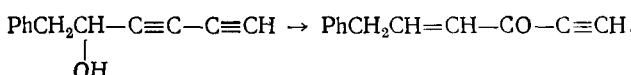
Несомненно заслуживают внимания некоторые перегруппировки ацетиленовых карбинолов, приводящие к образованию кетонов. Так, в условиях реакции Мейера — Шустера, как показал Кадьо с сотр.<sup>194</sup>, из 1,1,5-трифенилпентадиин-1,3-ола-5 получен винилацетиленовый кетон (XLVII):



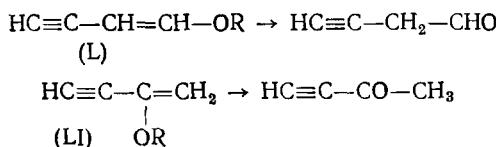
При щелочном гидролизе ацетатов вторичных диацетиленовых карбинолов (XLVIII) вместо ожидаемых спиртов образуются винилацетиленовые кетоны (XLIX)<sup>195</sup>.



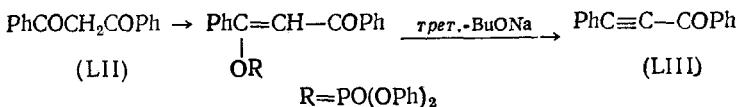
Авторы считают, что образующиеся диацетиленовые карбинолы крайне неустойчивы в щелочной среде и подвергаются прототропной перегруппировке. Это предположение было подтверждено Кучеровым<sup>196</sup>. При нагревании с 3%-ным спиртовым раствором гидроокиси калия 6-фенилгексадиин-1,3-ол-5 легко превращается в 6-фенилгексен-3-ин-1-он-5.



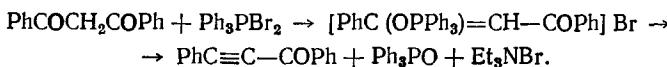
Алкоксивинилацетены (L, LI), при кислотном гидролизе образуют ацетиленовые кетоны или ацетиленовые альдегиды<sup>197—200</sup>:



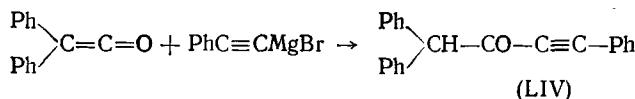
Легко енолизирующиеся  $\beta$ -дикетоны (LII) способны гладко реагировать со спиртами с образованием соответствующих эфиров енолов<sup>201</sup>, которые при щелочном гидролизе превращаются в ацетиленовые кетоны (LIII)<sup>202</sup>:



В качестве этерифицирующего агента иногда используют бромид трифенилфосфина<sup>203</sup>. В этом случае реакцию ведут в среде триэтиламина:

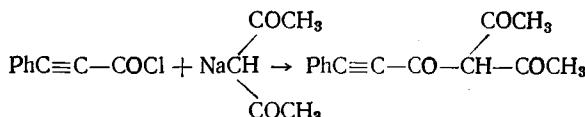


Взаимодействие дифенилкетена с магнийбромфенилацетиленом приводит к ацетиленовому кетону (LIV)<sup>204</sup>:

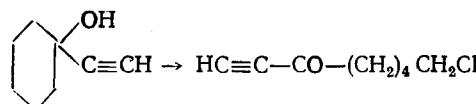


Однако реакция дифенилкетена с димагнийдигромацетиленом привела к веществу, не обладающему свойствами кетонов или соответствующих диенолов<sup>205</sup>.

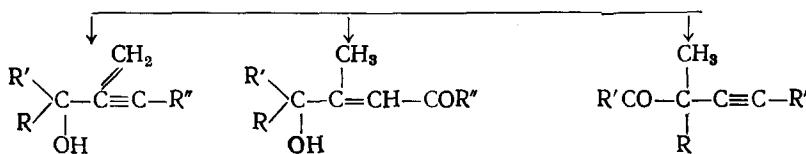
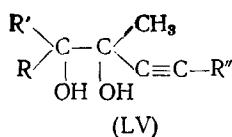
Заслуживает внимания метод синтеза этинилкетонов обработкой натриевой соли ацетилацетона хлорангидридами пропиоловых кислот<sup>206</sup>:



Хорошие выходы монозамещенных кетонов приводятся в патенте<sup>207</sup>, в котором предложен способ расщепления цикланового кольца ацетиленовых спиртов хлорноватистой кислотой по схеме:

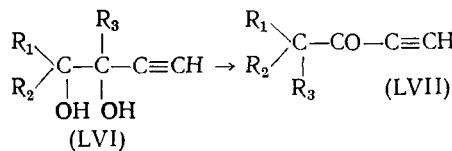


Довольно подробно изучалась изомеризация различных диоксиацетиленовых соединений, приводящая к  $\beta$ -ацетиленовым кетонам<sup>208-215</sup>. Значительное число работ Венус-Даниловой с сотр. посвящено выяснению превращений двутретичных  $\alpha$ -гликолей ацетиленового ряда (LV) при катализическом действии серной кислоты<sup>210-214</sup>. Эти гликоли при нагревании с 20—40%-ной серной кислотой превращаются в соединения следующего строения:



Обычно изомеризация идет одновременно во всех трех направлениях. Одним из продуктов реакции является  $\beta$ -ацетиленовый кетон. В тоже время имеется указание, что подобные  $\alpha$ -гликоли (LVI) в результа-

те пропускания при 200—400° над дегидратирующим катализатором дают  $\alpha$ -этинилкетоны (LVII)<sup>215</sup>:



## ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Andre, Ann. Chim., [8], **29**, 540 (1913).
2. K. Bowden, I. Heilbron, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., **1946**, 39.
3. F. Irving, A. W. Johnson, Там же, **1948**, 2037.
4. A. Vaitiekunas, R. Miller, F. Nord, J. Org. Chem., **16**, 1603 (1951).
5. И. А. Фаворская, А. А. Никитина, ЖОрХ, **1**, 2094 (1965).
6. W. Parker, R. Raphael, D. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1958**, 3871.
7. M. Guademer, Ann. Chim., [13], **1**, 161 (1956).
8. В. Ф. Кучеров, Б. П. Гусев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 517.
9. F. Gaudemer-Bardone, Ann. Chim., **3**, 52 (1958).
10. T. Böhm Gossler, W. Hunsmann, L. Rohrschneider, W. W. Schneider, W. Ziegerbein, Chem. Ber., **96**, 2504 (1963).
11. F. Böhlmann, Там же, **96**, 226 (1963).
12. B. C. Веса, Г. К. Купятыс, Тр. АН ЛитССР, сер. Б., **41**, **1965**, № 4 (43).
13. H. Disselnkoffer, Ann., **679**, 26 (1964).
14. A. W. Nineham, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., **1949**, 118.
15. F. Nord, A. Vaitiekunas, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2737 (1954).
16. F. Gaudemer, С. г., **242**, 20, 2471 (1956).
17. K. Iwai, T. Konozone, Японск. пат. 4133 (1962); РЖХим, **1964**, 14Н461П.
18. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1318.
19. S. Goldschmidt, A. Zoebeltein, Chem. Ber., **94**, 169 (1961).
20. J. Chauvelier, P. Lacombe, С. г., **230**, 2210 (1950).
21. E. A. Braude, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Toogood, J. Chem. Soc., **1949**, 612.
22. J. Chauvelier, F. Bardone, Bull. Soc. Chim. France, **1952**, 386.
23. G. Dupont, Там же, **35**, 604 (1914).
24. J. Chauvelier, Ann. Chim., [12], **3**, 394 (1948).
25. M. Fontaine, J. Chauvelier, P. Barchevitz, Bull. Soc. Chim. France, **1962**, 2145.
26. J. Chauvelier, Там же, **1966**, 1721.
27. I. R. Holm, J. Org. Chem., **26**, 4814 (1961).
28. F. Gunstone, A. Seal, J. Chem. Soc., **1963**, 5772.
29. С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин, ЖОрХ, **1**, 955 (1965).
30. I. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., **1949**, 604.
31. J. Bell, E. R. H. Jones, M. Whiting, Chem. a. Ind., **1956**, 548.
32. F. Wille, L. Saffer, W. Weiskopf, Ann., **568**, 34 (1950).
33. T. L. Jacobs, D. Danker, A. Dankner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 864 (1958).
34. F. Westheimer, Chem. Revs., **45**, 419 (1949).
35. I. Rocek, I. Krupiena, Chem. a. Ind., **1957**, 1668.
36. Gonichi Maemoto, Японск. пат. 6159 (1951); С. А., **47**, 9997а (1953).
37. Okajima Yakutaro, Yakugaku zasshi, **80**, 318 (1960).
38. С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин, Б. Ф. Тимохин, Р. И. Каткевич, сб. ЖОрХ, **1967**, 223.
39. K. R. Bharucha, J. Chem. Soc., **1956**, 2446.
40. Г. Н. Бондарев, А. А. Петров, ЖОрХ, **2**, 782 (1966).
41. J. D. Dinwiddie, U. M. White, W. J. Day, J. Org. Chem., **27**, 327 (1962).
42. F. Böhlmann, H. Borowski, Ch. Arndt, Chem. Ber., **99**, 2828 (1966).
43. F. Böhlmann, U. Hins, A. Seyberlich, J. Reppliger, Chem. Ber., **97**, 809 (1964).
44. F. Böhlmann, K. Kleine, Ch. Arndt, Chem. Ber., **99**, 1642 (1966).
45. F. Böhlmann, R. Enkejmann, W. Plettner, Chem. Ber., **97**, 2118 (1964).
46. Iwai Issey, Tomita Kazuo, Chem. a. Pharmac. Bull., **4**, 524 (1963).
47. B. W. Nash, D. A. Thomas, W. K. Warburton, T. D. Williams, J. Chem. Soc., **1965**, 2983.
48. R. Gitter, G. Dupre, T. Wallace, Nature, **202**, 179 (1964).
49. M. Harienist, A. Bayley, W. Laziez, J. Org. Chem., **19**, 1608 (1954).

50. S. Ball, T. W. Goodwin, R. A. Morton, Biochem. J., **42**, 516 (1948).
51. E. F. Pratt, I. F. Va Castle, J. Org. Chem., **26**, 2973 (1961).
52. E. F. Pratt, T. P. McGowern, Там же, **29**, 1540 (1964).
53. I. Heilbron, E. R. H. Jones, R. Richardson, J. Chem. Soc., **1949**, 287.
54. I. Heilbron, E. R. H. Jones, D. Lewis, Там же, **1949**, 742.
55. J. Toogood, B. C. L. Weedon, Там же, **1949**, 3123.
56. A. T. Bruun, I. Heilbron, B. C. L. Weedon, R. Woods, Там же, **1950**, 633.
57. K. Nakagawa, R. Konaka, J. Org. Chem., **27**, 1597 (1962).
58. С. А. Зонис, ЖОХ, **20**, 1252 (1950).
59. С. А. Зонис, ЖОХ, **24**, 814 (1954).
60. E. A. Graude, R. P. Linstead, K. R. Woolridge, J. Chem. Soc., **1956**, 3070.
61. С. А. Вартанян, Л. Г. Григорян, В. И. Жамагорян, Арм. хим. ж., **19** (7), 507 (1966).
62. F. Bohlmann, H. Sinn, Chem. Ber., **88**, 1869 (1955).
63. F. Bohlmann, H. Bognowski, H. Schonowsky, Там же, **95**, 1733 (1962).
64. M. Winter, Helv. chim. acta, **46**, 1749 (1963).
65. Новые методы препаративной органической химии, М., ИЛ, 1950, 150.
66. А. Фабрицы, Е. Д. Венус-Данилова, ЖОХ, **28**, 3227 (1958).
67. Е. Д. Венус-Данилова, В. И. Серкова, ЖОХ, **28**, 1477 (1958).
68. S. Holand, R. Epsztain, С. г., **212**, 11, 1633 (1961).
69. I. Iwai, Y. Okajima, Yakugaku zasshi, **78**, 1404 (1958); С. А., **53**, 8066 (1959).
70. I. Iwai, Y. Okajima, Yakugaku zasshi, **78**, 1252 (1958).
71. I. Iwai, Y. Okajima, Японск. пат. 118289 (1960); С. А., **55**, 11367b (1961).
72. G. S. D'Abontres, G. Lo. Vecchio, Gazz. chim. Ital., **90**, 337 (1960); С. А., **55**, 12274 (1961).
73. K. Schulze, M. Muhilstad, J. Prakt. Chem., **33**, 84 (1966).
74. I. Jadot, M. Neuray, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, **1961**, 52.
75. C. Mougeu, M. Brachin, Bull. Soc. Chim. France, **33**, 131 (1905).
76. Ch. L. Bickel, J. Am. Chem. Soc., **71**, 336 (1949).
77. E. R. Watson, J. Chem. Soc., **85**, 1319 (1904).
78. Ch. L. Bickel, J. Am. Chem. Soc., **69**, 73 (1947).
79. P. E. Eaton, Ch. E. Stubbs, Там же, **89** (22), 5722 (1967).
80. R. Goto, A. Inokawa, Nippon Kagaku Zasshi, **84**, 650 (1963); С. А., **60**, 444 (1966).
81. K. Schloegel, A. Egger, Monatsch., **94** (6), 1054 (1963).
82. R. E. Lutz, W. R. Smith, J. Org. Chem., **16**, 51 (1951).
83. J. S. Newcomer, Ам. пат. 2787573 (1957); С. А., **51**, 9999d (1957).
84. I. Iwai, Y. Yura, Takamine Kenkyusho Nempo, **10**, 30 (1958); С. А., **55**, 4400 (1961).
85. L. Claisen, Ber., **31**, 1021 (1896).
86. L. Claisen, Ber., **44**, 1161 (1911).
87. J. English, S. Velick, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1413 (1945).
88. G. Belil, J. Castella, J. Castella, R. Mestres, Ann. Real Soc. Espan. Fi. Quim., **57B**, 617 (1961); С. А., **57**, 12455 (1962).
89. L. Claisen, Ber., **36**, 3664 (1903).
90. L. Reitzenstein, K. Bomitsch, J. Prakt. Chem., [2], **86**, 1 (1912).
91. I. Iunt, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., **1950**, 3361.
92. I. V. Nef, Ann., **308**, 264 (1899).
93. C. Mougeu, R. Delange, Bull. Soc. Chim. France, **35**, 303 (1901).
94. C. Mougeu, R. Delange, Там же, **31**, 1327 (1904).
95. Charon, Dugoujon, С. г., **137**, 126 (1903).
96. C. Mougeu, M. Brachin, Bull. Soc. Chim. France, **31**, 345 (1904).
97. C. Mougeu, M. Brachin, Там же, **33**, 134 (1906).
98. U. Tuerck, H. Behring, Chem. Ber., **98**, 3020 (1965).
99. J. Chauvelier, Bull. Soc. Chim. France, **1966**, 1721.
100. K. Hess, W. Weltzien, Ber., **54**, 2511 (1921).
101. I. W. Kroeger, I. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1861 (1936).
102. H. Rupe, Ann., **436**, 184 (1924).
103. Ж. И. Иоцич, Ф. Ф. Кошелев, ЖРФХО, **42**, 1082 (1910).
104. R. C. Fuson, J. S. Meek, J. Org. Chem., **10**, 551 (1945).
105. R. B. Davis, D. H. Schriber, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1675 (1956).
106. T. Agawa, S. I. Miller, Там же, **83**, 449 (1961).
107. А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, ЖОрХ, **3**, 1338 (1967).
108. D. Nightingale, F. Wadsworth, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1181 (1947).
109. Л. И. Верещагин, О. Г. Яшина, Т. В. Зарва, ЖОрХ, **2**, 1895 (1966).
110. О. Г. Яшина, Т. В. Зарва, Л. И. Верещагин, Там же, **3**, 219 (1967).
111. G. A. Davies, R. J. Piddington, J. Chem. Soc., **1968**, С, 317 (1968).
112. В. В. Гавриленко, Л. Л. Иванов, Л. И. Захаркин, ЖОХ, **35**, 635 (1965).

113. И. Л. Котляревский, Т. И. Ермолаева, Изв. СО АН СССР, 1961, 92.
114. M. S. Newman, W. Booth, J. Am. Chem. Soc., 67, 154 (1945).
115. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, ЖХХ, 37, 264 (1967).
116. D. N. Robertson, J. Org. Chem., 26, 335 (1961).
117. H. Sobotka, I. D. Chanley, J. Am. Chem. Soc., 70, 3914 (1948).
118. N. A. Milas, J. T. Nolan, Там же, 80, 5826 (1958).
119. I. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 1827.
120. M. Newman, I. Wallenberger, H. F. Ginsberg, J. Org. Chem., 17, 962 (1952).
121. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Авт. свид. СССР 177885 (1966); РЖХим., 1966, 22Н83.
122. W. Surber, V. Theus, L. Colombi, H. Schinz, Helv. chim. acta, 39, 1299 (1956).
123. K. E. Schulte, J. Reisch, O. Heine, Arch. Pharm., 294, 234 (1961).
124. Stork, M. Tomas, J. Am. Chem. Soc., 86, 471 (1964).
125. R. E. Rosenkranz, K. Allner, R. Good, W. W. Philipsborn, C. U. Egsberger, Helv. chim. acta, 46, 1259 (1963).
126. Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 286.
127. В. С. Веса, Г. К. Купатис, Тр. АН ЛитССР, сер. Б, № 2 (41), 181 (1965).
128. H. Gilman, S. John, Rec. trav. chim., 55, 577 (1936).
129. V. Grignard, L. Perrichon, Ann. Chim., [10], 5, 5 [1926].
130. C. Boulard, R. Vessiere, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2139.
131. R. C. Fuson, G. E. Uillyot, J. H. Hickson, J. Am. Chem. Soc., 61, 410 (1939).
132. I. Bouveault, C. r., 137, 987 (1903).
133. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 3484.
134. E. R. H. Jones, I. Skattebol, M. C. Whiting, Там же, 1958, 1054.
135. F. Serratoss, Tetrahedron, 16, 185 (1961).
136. P. I. Viguier, C. r., 153, 955 (1911).
137. T. Cuvigny, H. Normant, C. r., 247, 1744 (1958).
138. C. Jutz, Пат. ФРГ. 1114798 (1961); C. A., 56, 14031 (1961).
139. I. Salkind, T. Beburischwili, Ber., 42, 4500 (1909).
140. F. Wilson, W. Hyslop, J. Chem. Soc., 123, 2612 (1923).
141. I. Heilbron, E. R. H. Jones, M. Julia, Там же, 1949, 1430.
142. L. Cattermau, Ann., 393, 215 (1912).
143. H. Lohaus, J. Prakt. Chem., [2], 119, 235 (1928).
144. C. Mougeot, R. Delange, C. r., 133, 105 (1901).
145. M. Brachin, Bull. Soc. Chim. France, 35, 1153 (1906).
146. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО, 35, 1270 (1903).
147. Ж. И. Иоцич, Там же, 34, 100 (1902).
148. Ж. И. Иоцич, Ф. Ф. Кошелев, Там же, 42, 1491 (1910).
149. Ж. И. Иоцич, В. И. Лебедев, Там же, 42, 1494 (1910).
150. Ю. С. Залькинд, Е. Ф. Зеберг, ЖХХ, 10, 1798 (1940).
151. Ю. С. Залькинд, К. Плец, ЖХХ, 4, 1088 (1934).
152. А. П. Эльтеков, ЖРФХО, 10, 172, 222 (1878).
153. S. S. Rosander, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 51, 932 (1929).
154. Ch. Dufraisse, I. Monier, C. r., 196, 1327 (1933).
155. Ch. D. Hurd, F. L. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 53, 1072 (1931).
156. D. E. Woggall, Там же, 60, 1266 (1938).
157. И. И. Лапинин, Ю. С. Андрейчиков ЖОрХ, 1, 480 (1965).
158. A. Tschitschibabin, Вег., 37, 186 (1904).
159. F. Bodroux, C. r., 138, 92 (1904).
160. C. Mougeot, R. Delange, C. r., 138, 1339 (1904).
161. A. Kranzfelder, R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., 60, 1714 (1938).
162. Н. А. Преображенский, И. А. Рубцов, Т. Ф. Данкова, В. П. Павлов, ЖХХ, 15, 952 (1945).
163. A. Wohl, B. Mujo, Ber., 45, 322 (1912).
164. Л. Ф. Челпанова, А. А. Петров, Г. П. Бондарев, В. Д. Немировский, ЖХХ, 32, 2487 (1962).
165. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1067.
166. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Там же, 1965, 851.
167. M. H. Durand, Bull. Soc. Chim. France, 1961, 2396.
168. B. W. Hawk, J. C. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 80, 4607 (1958).
169. В. Б. Мочалин, Н. Г. Иванова, ЖХХ, 31, 3896 (1961).
170. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, 114, 1250 (1957).
171. P. L. Viguier, Ann. Chim., [8], 28, 433 (1913).
172. N. Petragnani, Chem. Ber., 97, 3293 (1964).
173. I. Groizeleau-Miginias, Ann. Chim., [13], 6, 1071 (1961).
174. L. Gattermann, Ber., 25, 3535 (1892).

175. R. Seka, K. Prosch, Monatsh., **68**, 284 (1936).
176. F. Kraft, G. Heizmann, Ber., **33**, 3586 (1900).
177. H. Simonis, C. Leag, Ber., **59**, 2908 (1926).
178. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН АрмССР, **16**, 103 (1953).
179. I. D. Campbell, N. A. Dobson, G. Eglington, J. Chem. Soc., **1964**, 1092.
180. G. Griner, Ann. Chim., [6], **26**, 359 (1892).
181. F. Bohlman, H. G. Viche, Chem. Ber., **88**, 1017 (1955).
182. Е. С. Турбанова, Ю. И. Порфириева, А. А. Петров, ЖОрХ, **2**, 772 (1966).
183. M. Vo Quang Yen, Ann. Chim., **7**, 799 (1962).
184. И. К. Гори, Ю. А. Горин, ЖОрХ, **3**, 7 (1967).
185. Д. Копенхаузер, М. Бигелоу, Химия ацетилена, М., ИЛ, 1954, 130.
186. Л. Б. Соколов, А. А. Петров, ЖОрХ, **2**, 1003 (1966).
187. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1318.
188. А. Н. Волков, А. В. Богданова, Г. П. Кугатова-Шемякина, ЖОрХ, **3**, 316 (1967).
189. Б. П. Гусев, И. И. Назарова, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 688.
190. Э. П. Зинкевич, И. К. Сарычева, Н. А. Преображенский, ЖОрХ, **2**, 2021 (1966).
191. B. A. Chopard, R. Searle, F. Bevitt, J. Org. Chem., **30**, 1015 (1965).
192. E. J. D. Brown, J. Harley Mason, J. Chem. Soc., C, **1966**, 1390.
193. L. Birkoff, A. Ritter, Chem. Ber., **96**, 3280 (1963).
194. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemsart, C. r., **250**, 150 (1960).
195. F. Bohlmann, K. M. Kleine, Chem. Ber., **95**, 39 (1962).
196. Е. А. Эльперина, Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 2215.
197. T. Herbertz, Chem. Ber., **85**, 475 (1952).
198. С. А. Вартаниян, Л. Б. Оганова, Ш. О. Баданиян, Изв. АН АрмССР, **16** (5), 515 (1963).
199. А. А. Петров, ЖОХ, **10**, 1682 (1940).
200. И. А. Мартина, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 1127 (1962).
201. M. Nakagawa, G. Nakaminami, F. Ogura, H. Opo, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1485 (1962).
202. G. Nakaminami, Там же, **35**, 1629 (1962).
203. H. Hoffmann, H. J. Diehr, Tetrahedron Letters, **1962**, 583.
204. L. Smith, H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1175 (1941).
205. R. Kuhn, G. Platzer, Ber., **73**, 1410 (1940).
206. S. Ruhemann, J. Chem. Soc., **87**, 1383 (1905).
207. S. Rhone-Poulenc, Франц. пат. 1324312 (1963); С. А., **59**, 11261h (1963).
208. Т. А. Фаворская, Г. М. Толстопятов, М. Р. Гальдинг, ЖОХ, **35**, 593 (1965).
209. Т. А. Фаворская, Л. В. Маршуева, Сюй Дин-юй, ЖОХ, **30**, 2516 (1960).
210. Е. Д. Венус-Данилова, Е. П. Бричко, Л. А. Павлова, ЖОХ, **19**, 951 (1949).
211. Е. Д. Венус-Данилова, Л. А. Павлова, ЖОХ, **19**, 1755 (1949).
212. Е. Д. Венус-Данилова, В. И. Серкова, Л. А. Павлова, ЖОХ, **21**, 2210 (1951).
213. Е. Д. Венус-Данилова, В. И. Серкова, ЖОХ, **32**, 1563 (1952).
214. Е. Д. Венус-Данилова, Л. А. Павлова, А. Фабрицы, Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим., **3**, 117 (1956).
215. J. P. Russel, Ам. пат. 3235602 (1966); С. А., **64**, 14095a (1966).

Ин-т нефте и углехимического синтеза при  
Иркутском гос. университете им. А. А. Жданова,  
Ангарск