

УДК 541.128 : 537.311

## УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА $\alpha$ -АЦЕТИЛЕНОВЫХ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Р. И. Каткевич и Л. И. Верещагин*

Рассмотрены методы синтеза  $\alpha$ -ацетиленовых карбонилсодержащих соединений. Основное внимание уделено способам синтеза, имеющим препаративное 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 углеводов	1965
III. Реакция дегидрогалогенирования	1969
IV. Взаимодействие ацетиленовых металлов и реактивов Иодича с производными кислот	1971
V. Ацилирование ароматических соединений хлорангидридами ацетиленкарбоновых кислот в условиях реакции Фриделя — Крафтса	1978
VI. Гидратация полиацетиленовых соединений	1979
VII. Другие методы синтеза	1982

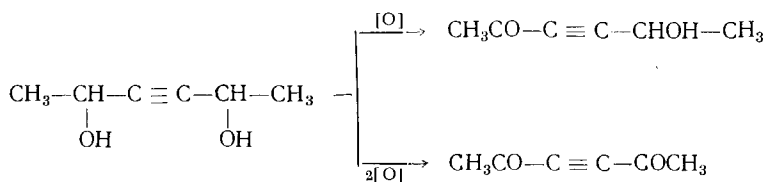
### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к химии ацетиленовых карбонилсодержащих соединений, что обусловливается двумя причинами. Во-первых, этилкетоны 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 исследований в этой области. Химия ацетилена 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 уделено методам синтеза  $\alpha$ -ацетиленовых карбонилсодержащих соединений, на наш взгляд, наиболее интересных представителей этого класса соединений, а также оценке этих методов и выяснению границ их применения. Следует однако отметить, что общеизвестные 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 углеводов. 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 уксуснокислом растворе 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 диацетиленовыми соединениями 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-

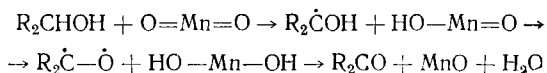
ола-5 получили соответствующие альдегиды с выходом  $\sim 50\%$ . Это различие результатов связано с изменением длительности контакта реагентов и их соотношения.

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 высоконасыщенных 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 синтезированы моноацетиленовые<sup>37–39</sup>, винулацетиленовые и полиацетиленовые кетоны<sup>40–42</sup>, ацетиленовые, винулацетиленовые и полиацетиленовые альдегиды<sup>43–45</sup>. С несколько меньшим успехом окисляются гликоли<sup>17, 46</sup> и эфиры ацетиленовых оксикислот<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 высоконасыщенных и крайне неустойчивых оксисоединений. 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.

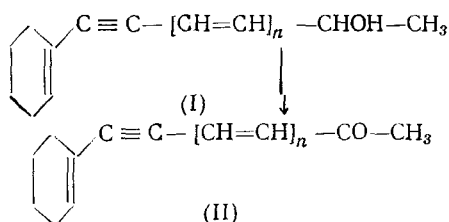
Считается более целесообразным использование хлороформа, бензола, пентана, эфира, чем ацетона, так как степень дезактивации активной двуокиси марганца находится в прямой зависимости от полярности применяемого растворителя. Наиболее дезактивирующими растворителями являются алифатические спирты, особенно 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 вещество : 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, Мортонем 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.

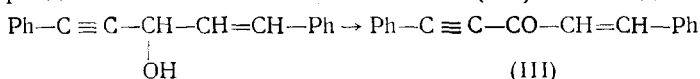
Менее распространенным методом синтеза карбонилсодержащих ацетиленовых соединений является окисление ацетиленовых спиртов по Опеннауэру. Ацетиленовые карбинолы при длительном кипячении с *трет*-бутилатом алюминия в ацетоново-бензольном растворе превращаются в соответствующие кетоны<sup>53–56</sup>:



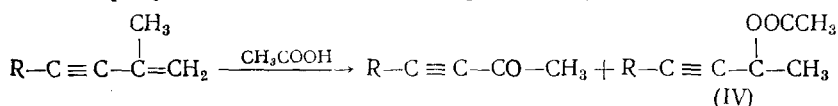
Было отмечено, что ацетиленовые спирты (I) с  $n=0$  медленно реагируют с этим окислителем. Увеличение числа двойных связей благоприятно сказывается на ходе реакции и приводит к повышению выходов кетонов (II).

Значительно менее распространенными, 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 *о*-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 изопропенилацетилена и винилизопропенилацетилена 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):



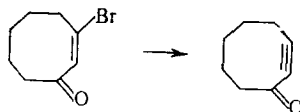
где  $\text{R}=\text{H}, -\text{CH}=\text{CH}_2$

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

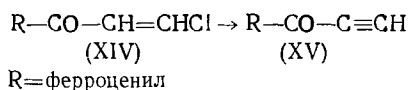




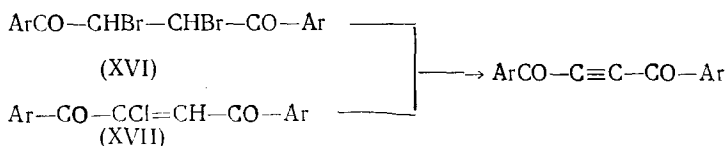
В мягких условиях реакция не доходит до конца. От дибромбензальацетофенона отщепляется лишь одна молекула бромистого водорода. При продолжительном кипячении был выделен продукт присоединения спирта —  $\beta$ -этоксibenзальацетофенон. В воде реакция не идет, а при попытках отщепления бромистого водорода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



Дегидрогалогенирование пиридином и ацетатом натрия останавливается на стадии образования моногалогидпроизводного<sup>80</sup>. При обработке монобромкетон<sup>81</sup> 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>:

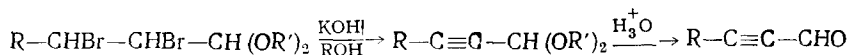


Реакции присоединения по тройной связи удается избежать в некоторых случаях при проведении дегидрогалогенирования основанием в таких растворителях, как бензол или ацетон<sup>78,82</sup>. Применение триэтиламина в бензоле или в ацетоне позволяет получить дибензоилацетилен из дибромида (XVI)<sup>82</sup> 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 дегидрогалогенируются соединения с защищенной карбонильной группой. Первый ацетиленовый альдегид получил еще в 1896 г. Кляйзен дегидробромированием диметилацетата дибромпропионового альдегида<sup>85</sup>.

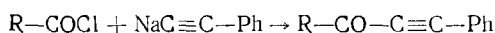


Впоследствии этот метод стал одним из основных путей синтеза  $\alpha$ -ацетиленовых альдегидов<sup>86-90</sup>. Защитная ацетальная группа предотвращает возможность протекания побочных реакций, а ее удаление гидролизом в кислой среде не вызывает особых осложнений<sup>91</sup>.

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

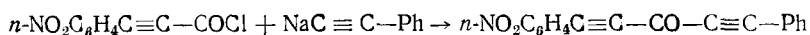
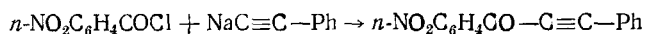
##### 1. Действие ацетиленидов металлов и реактивов Иоича на галоидангидриды кислот

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 фенилацетиленид натрия в эфире на ацетил- и бензоилхлорид впервые получил фенилацетилацетилен и фенилбензоацетилен соответственно:



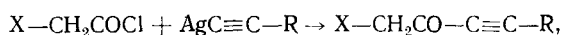
где  $R=Me, Ph$ .

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 фенилацетиленид натрия с хлорангидридом бензойной кислоты осложняется побочными реакциями. Образующийся ацетиленовый кетон легко вступает в реакцию со второй молекулой ацетиленид, 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>.



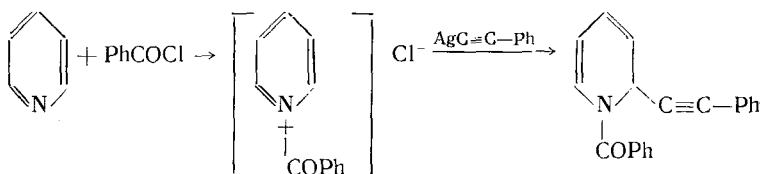
Попытка получить симметричный кетон, исходя из фенилацетиленид натрия и хлорангидрида фенилпропиловой кислоты оказалась безуспешной<sup>100</sup>. Однако при тщательном проведении этой реакции Шовалье<sup>24</sup> удалось синтезировать 1,5-дифенилпентадин-1,4-он-3, который был охарактеризован в виде гидразона. В 1936 г. Крегер и Ньюленд показали, что замена ацетиленидов металлов на реактив Иоича 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 фенилацетиленид 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 бензоле. 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.



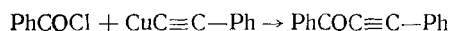


где  $X=Cl, Br$ ;  $R=C_4H_9, C_6H_{13}$ .

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-дигидропиридина:

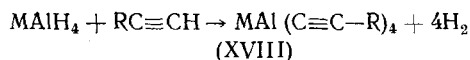


Известный интерес представляет возможность получения α-этинилкетонов взаимодействием ацетиленидов меди с галоидангидридами кислот<sup>107</sup>. Авторы определили условия, в которых образование целевых продуктов протекает с весьма удовлетворительными выходами (до 45%):



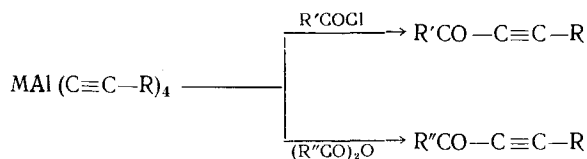
Более перспективными в этом плане могут оказаться цинк и кадмийорганические соединения, которые нашли широкое применение в синтезе предельных и этиленовых кетонов. Попытки распространить этот метод на этинилкетоны оказались безуспешными<sup>108</sup>, и лишь в последние годы установлено<sup>109</sup>, что фенил- и винилацетилены, реагируя с растворами цинкиодакилов, 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 реактив 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 свинеацетиленового реактива<sup>111</sup>.

Недавно Гавриленко, Иванов, Захаркин<sup>112</sup> предложили использовать для синтезов этинилкетонов комплексные ацетилениды алюминия, которые легко получают 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

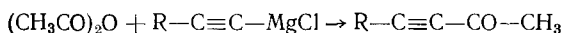
29—40°, с ангидридами — при 70°.



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

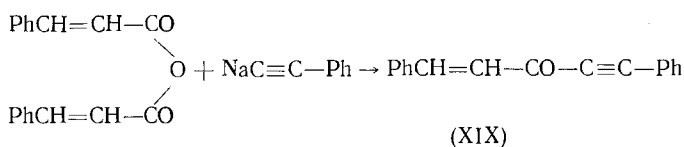
## 2. Взаимодействие ацетиленидов щелочных металлов и реактивов Июича с ангидридами кислот

Хотя еще в 1899 г. Неф<sup>92</sup> указал на принципиальную возможность получения ацетиленовых кетонов, исходя из ацетиленидов натрия и углусного 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 Июича вместо ацетиленидов щелочных металлов. Сравнительно мало реакционноспособные магниихлорацетиленовые 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 реактиву Июича проводить при —25°. Проведение подобных конденсаций при —50÷—70° увеличивает выход целевых продуктов<sup>113—115</sup>. Проведение реакции при комнатной температуре требует обратного порядка смешения реагентов (т. е. осторожного прибавления магниихлорацетилена 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>, нафтенного 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 фенилацетиленида натрия<sup>108, 109</sup>:



Попытка получить аналогичные кетоны, исходя из ангидрида акриловой кислоты и магниихлорацетилена или ацетиленидов лития окон-

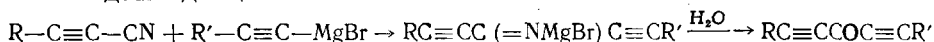
чилась неудачей<sup>124</sup>. При этом либо возвращались исходные вещества, либо выход продуктов реакции был неудовлетворительным.

Использование ацетиленидов лития в качестве ацетиленовой компоненты приводит к образованию третичных ацетиленовых карбинолов. Преимущественное образование спиртов объясняется большой растворимостью литиевого комплекса в эфире, способностью легко давать кетон, который последующей реакцией со второй молекулой ацетилениды 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>, нафтенных 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.

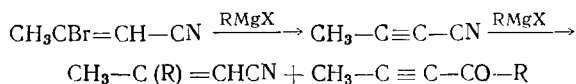
Для подавления побочной реакции образования ацетиленовых оксикислот конденсацию необходимо проводить при  $-5 \div +30^\circ$ .

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

Общезвестен метод получения насыщенных кетонов на основе реактива Гриньяра и нитрилов насыщенных кислот. Ацетиленовые магнийпроизводные 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 магнийбромфенилацетилена с бензонитрилом был получен дифенилпропинон<sup>128</sup>. В то же время реактивы 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>:



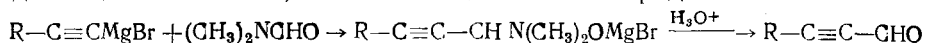
Исследуя взаимодействие реактива Гриньяра с нитрилом  $\beta$ -бромкетоновой кислоты Буларанд и др. показали, что реакция протекает как процесс элиминирования — присоединения<sup>130</sup>:



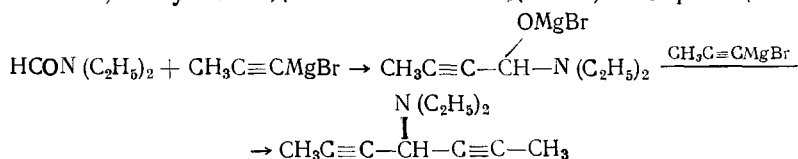
где  $R = Me, Et$ .

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

В 1903 г. был предложен метод синтеза насыщенных альдегидов на основе дизамещенных формамидов и реактивов 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>:

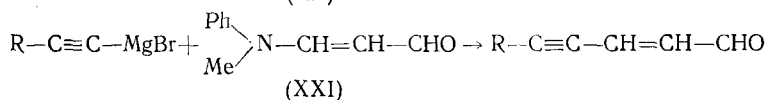
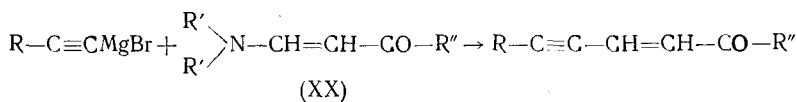


При взаимодействии амидов уксусной кислоты с магнийбромацетиленами образуются соответствующие этинилкетоны<sup>135</sup>. При проведении этой реакции наблюдались и аномалии. К примеру Вигье<sup>136</sup>, пытаясь получить тетроловый альдегид из диэтилформамида и бромистого пропинилмагния, получил 4-диэтиламиногептадин-2,5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



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

Енаминокетоны (XX) и енаминоальдегиды (XXI), являющиеся ви-нилогами амидов карбоновых кислот, реагируют с реактивами Иоцича по следующей схеме:

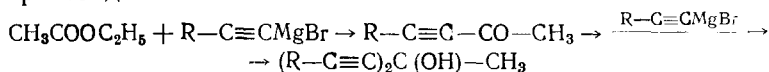


приводя к карбонилсодержащим винилацетиленовым соединениям<sup>137, 138</sup>.

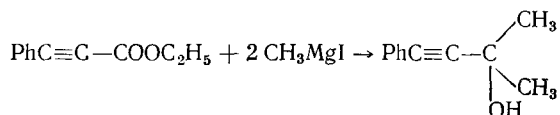
Как установил Залькинд<sup>139</sup>, для получения альдегидов и кетонов может быть использована реакция между реактивами Гриньяра и безводными солями муравьиной и уксусной кислот. Позднее эта реакция была использована для синтеза ацетиленовых карбонилсодержащих соединений. Так, натриевая соль фенилпропиоловой кислоты с иодистым метилмагнием превращается в фенил-ацетилацетилен<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

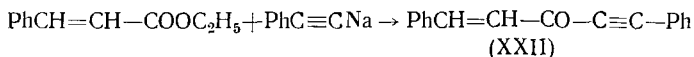
Обычно реакция эфиров муравьиной кислоты с реактивами Гриньяра ведет к получению вторичных спиртов. Однако Гаттерман<sup>142</sup>, применив избыток эфира, сильное охлаждение и обратный порядок смешения реагентов, смог направить процесс в сторону образования альдегидов. В аналогичных экспериментальных условиях с успехом 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.



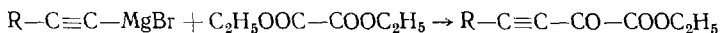
Первичными продуктами реакции являются кетоны. В случае этил-ацетата и эфиров высших карбоновых кислот выделить кетоны не удастся, поэтому единственными продуктами реакции являются диацетиленовые третичные спирты<sup>150-152</sup>. Конденсация магнийацетиленовых соединений с этилбензоатом также приводит к ацетиленовым карбинолам<sup>153</sup>. Аналогично ведут себя эфиры кислот, содержащие ацетиленовую связь, в том числе и в  $\alpha$ -положении. Так реагирует этилфенилпропионат с иодистым метилмагнием, бромистым фенилмагнием<sup>140</sup>, бромистым толилмагнием<sup>154</sup>:



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



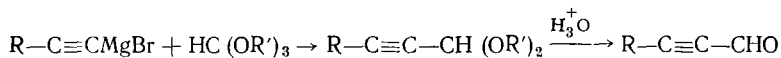
Но образование (XXII) является недостаточно доказанным, так как аналогичный кетон, полученный из ангидрида коричной кислоты и фенилацетиленида натрия, резко отличается от него по константам и химическим свойствам<sup>109</sup>. Эфиры щавелевой кислоты с реактивами Иочи-ча с успехом применяются в синтезах 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 алкоксильной группы, входящей в состав сложного эфира, выход продуктов реакции возрастает.

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

Чичибабин<sup>158</sup> и Борду<sup>159</sup> показали, что ортомуравьиный 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 карбиновых кислот, солей муравьиной кислоты, амидов и т. д.). Ортомуравьиный эфир гладко реагирует с эквимолекулярным количеством реактива Иочи-ча, образуя ацетиленовые ацетали с выходами 75—80%<sup>143, 160-162</sup>.

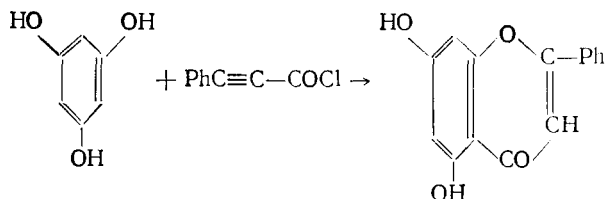


При разложении магнийорганического комплекса, в зависимости от условий, удастся выделить ацеталь, либо непосредственно ацетиленовый альдегид. Реакция димагнийдибромацетилена с ортоформиатом пред-



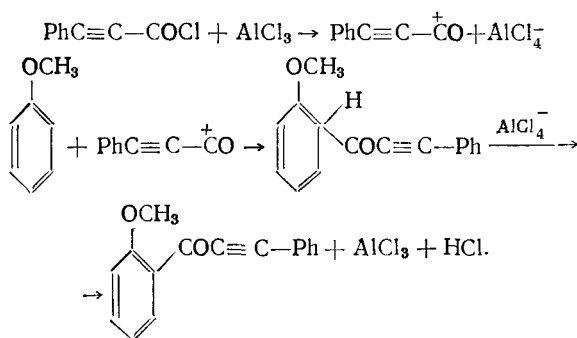
Для прямого синтеза оксифлавонов Сека и Прош<sup>175</sup> также успешно применили конденсацию по Фриделю — Крафтсу хлорангидрида фенил-

пропиоловой кислоты и многоатомных фенолов:



Попытка проведения этой реакции с бензолом не привела к получению ацетиленового кетона<sup>77</sup>. Описанное получение тетрадецилбензоил-ацетилена 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.

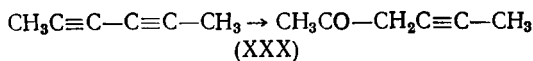


Это предположение подтверждается исключительной легкостью ацилирования хлорангидридом фенилпропиоловой кислоты *p*-метиланизола<sup>177</sup>. Интересно, что реакция с избытком хлористого алюминия приводит к образованию только продуктов хлорирования.

Вышеописанный метод синтеза этинилкетонев не нашел широкого распространения.

## VI. ГИДРАТАЦИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

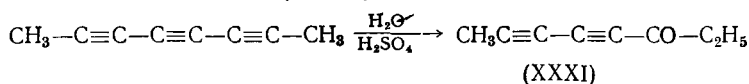
Гидратация полиацетиленовых соединений изучена довольно подробно. Известно<sup>178-179</sup>, что в присутствии солей двухвалентной ртути присоединение воды к полиацетиленам идет с участием всех тройных связей и приводит к образованию смеси поликетонев. Однако Гринер<sup>180</sup> еще в 1892 г. при гидратации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



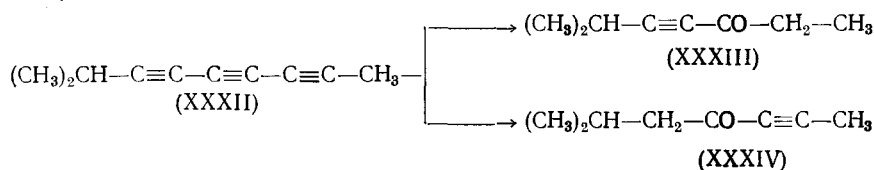
Позднее Больман с сотр.<sup>181</sup> на основании ИК-спектров кетонев и их гидразонов установили, что продуктом присоединения воды к диметил-



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):

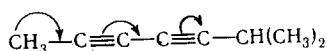


Тетраацетилен при попытке гидратации полностью разрушается. При гидратации несимметричных диацетиленов (XXXII) возможно образование нескольких изомерных ацетиленовых кетонов (XXXIII, XXXIV):



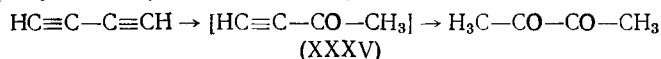
Петров с соотр.<sup>182</sup>, анализируя спектры ЯМР продуктов гидратации изопропилметилдиацетилена установили, что они представляют собой смесь (XXXIII) и (XXXIV) с преобладанием изомера (XXXIV), Хроматографически было показано, что кетоны (XXXIV) и (XXXIII) образуются в соотношении 9:1. Авторы выводят 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 изопропилметилдиацетилена 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>.

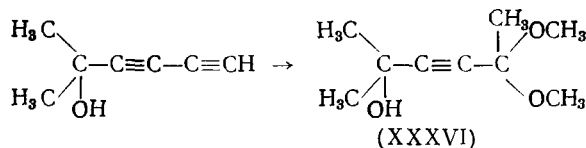
Горн и Горин изучали гидратацию диацетилена над кадмийкальций-фосфатным катализатором в газовой фазе<sup>184</sup>. Известно, что при жидкофазной гидратации диацетилена в кислой среде в присутствии солей ртути образуется диацетил. По заключению немецких авторов<sup>185</sup>, наряду с диацетилем получается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



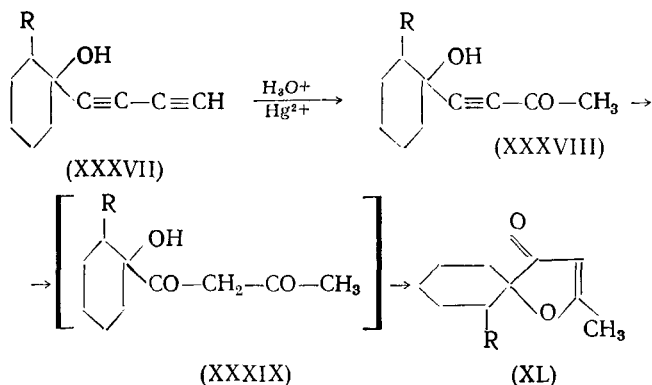
Парофазная гидратация диацетилена дает такие же результаты. Авторы предлагают механизм гидратации, аналогичный вышеприведенному. О промежуточном образовании метилэтинилкетона авторы косвенно судят по значительному осадку полимерного характера на катализаторе.

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

Петров<sup>186</sup> получили из пентадина-1,3 и гексадина-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-метилгексадин-1,3-ола-5 с метанолом в присутствии солей ртути образуется диметилкеталь 5-метилгексин-3-ола-5-она-2 (XXXVI):



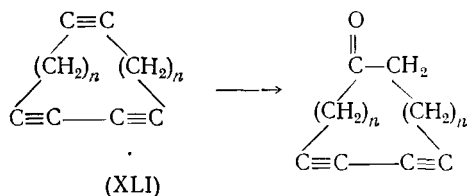
Работы<sup>188, 189</sup> посвящены гидратации третичных диацетиленовых спиртов (XXXVII) в щелочной и кислой средах и подбору условий селективного использования тройных связей спиртов (XXXVII) в условиях этой реакции.



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:

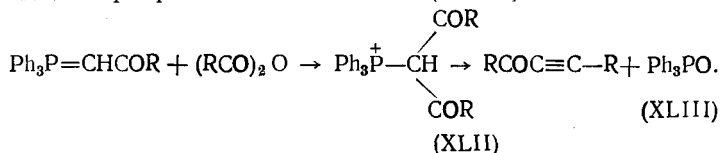


Гидратация ацетиленов в препаративном отношении сложностью не отличается, и если учесть, что в настоящее время существует много доступных методов получения полиацетиленовых систем, то можно надеяться, что вышеописанная реакция займет достойное место среди методов синтеза ацетиленовых кетонов.

## VII. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

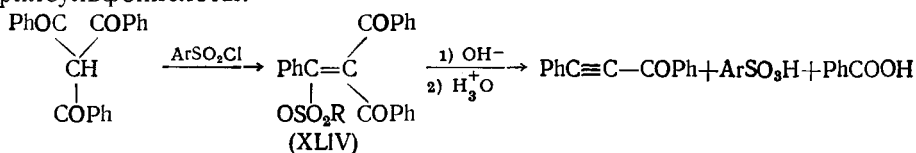
Помимо общих методов, рассмотренных в данном обзоре, существует еще значительное число специфических способов получения этинилкетонов, имеющих частное значение и не нашедших широкого практического использования.

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).



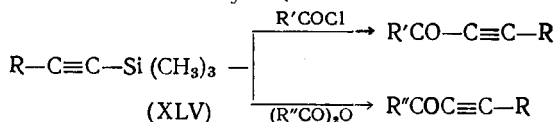
Несимметричные диацилфосфораны в результате пиролиза дают смесь двух ацетиленовых кетонов. Выходы целевых продуктов составляют 70—90%.

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:

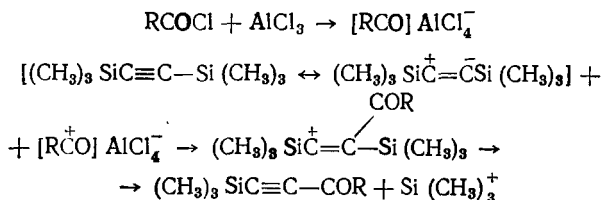


В качестве сульфокomпоненты можно использовать бромфенилсульфохлорид и толуолсульфохлорид.

Перспективным, на наш взгляд, является кремнийорганический синтез  $\alpha$ -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:



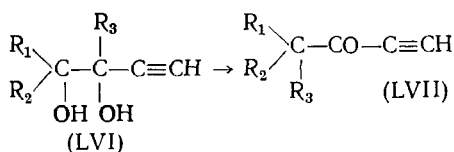
Считается, что реакция протекает по следующему механизму:







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. Guademar, *Ann. Chim.*, [13], **1**, 161 (1956).
8. В. Ф. Кучеров, Б. И. Гусев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 517.
9. F. Gaudemar-Bardone, *Ann. Chim.*, **3**, 52 (1958).
10. T. Bohm Gossel, W. Hunsmann, L. Rohrschneider, W. W. Schneider, W. Ziegerbein, *Chem. Ber.*, **96**, 2504 (1963).
11. F. Bohlmann, *Там же*, **96**, 226 (1963).
12. В. С. Веса, Г. К. Купятис, *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. Gaudemar, *С. г.*, **242**, 20, 2471 (1956).
17. K. Iwai, T. Konozono, Японск. пат. 4133 (1962); *РЖХим*, **1964**, 14Н461П.
18. Б. И. Гусев, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1318.
19. S. Goldschmidt, A. Zoebelein, *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. Holum, *J. Org. Chem.*, **26**, 4814 (1961).
28. F. Gunstone, A. Sealy, *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. Krupien a, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 1668.
36. Gonichi Maemoto, Японск. пат. 6159 (1951); *С. А.*, **47**, 9997a (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. Bohlmann, H. Bornowski, Ch. Arndt, *Chem. Ber.*, **99**, 2828 (1966).
43. F. Bohlmann, U. Hins, A. Seyberlich, J. Reppliger, *Chem. Ber.*, **97**, 809 (1964).
44. F. Bohlmann, K. Kleine, Ch. Arndt, *Chem. Ber.*, **99**, 1642 (1966).
45. F. Bohlmann, 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. Gritter, G. Dupre, T. Wallace, *Nature*, **202**, 179 (1964).
49. M. Harfenist, A. Bavley, 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. VaCastle, *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. Braude, R. P. Linstead, K. R. Woolridge, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3070.
61. С. А. Вартамян, 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. Bornowski, 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. Epszstein, *C. r.*, **212**, 11, 1633 (1961).
69. I. Iwai, Y. Okajima, *Yakugaku zasshi*, **78**, 1404 (1958); *C. A.*, **53**, 8066 (1959).
70. I. Iwai, Y. Okajima, *Yakugaku zasshi*, **78**, 1252 (1958).
71. I. Iwai, Y. Okajima, Японск. пат. 118289 (1960); *C. A.*, **55**, 11367b (1961).
72. G. S. D'Abontres, G. Lo. Vecchio, *Gazz. chim. Ital.*, **90**, 337 (1960); *C. A.*, **55**, 12274 (1961).
73. K. Schulze, M. Muhistad, *J. Prakt. Chem.*, **33**, 84 (1966).
74. I. Jadot, M. Neuray, *Bull. Soc. Roy Sci. Liege*, **1961**, 52.
75. C. Moureu, 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); *C. A.*, **60**, 444 (1966).
81. K. Schloeger, A. Egger, *Monatsch.*, **94** (6), 1054 (1963).
82. R. E. Lutz, W. R. Smithey, *J. Org. Chem.*, **16**, 51 (1951).
83. J. S. Newcomer, Ам. пат. 2787573 (1957); *C. A.*, **51**, 9999d (1957).
84. I. Iwai, Y. Yura, Takamine Kenkyusho Nempo, **10**, 30 (1958), *C. A.*, **55**, 4400 (1961).
85. L. Claisen, *Ber.*, **31**, 1021 (1896).
86. I. 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); *C. A.*, **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. Moureu, R. Delange, *Bull. Soc. Chim. France*, **35**, 303 (1901).
94. C. Moureu, R. Delange, Там же, **31**, 1327 (1904).
95. Charon, Dugoujon, *C. r.*, **137**, 126 (1903).
96. C. Moureu, M. Brachin, *Bull. Soc. Chim. France*, **31**, 345 (1904).
97. C. Moureu, M. Brachin, Там же, **33**, 134 (1906).
98. U. Tuerck, H. Behringer, *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. Иоциц, 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. Rudderhaff, *J. Chem. Soc.*, **1968**, C, 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, ЖОХ, 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. Walicher, H. F. Ginsberg, J. Org. Chem., 17, 962 (1952).
121. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Авт. свид. СССР 177885 (1966); РЖХим., 1966, 22183.
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. Eug-sber, Helv. chim. acta, 46, 1259 (1963).
126. Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 286.
127. B. C. Beca, Г. К. Купятис, 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. Boularand, R. Vessiere, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2139.
131. R. C. Fuson, G. E. Ulliot, 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. Viguer, 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. Cattermann, Ann., 393, 215 (1912).
143. H. Lohaus, J. Prakt. Chem., [2], 119, 235 (1928).
144. C. Moureu, 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, ЖОХ, 10, 1798 (1940).
151. Ю. С. Залькинд, К. Плец, ЖОХ, 4, 1088 (1934).
152. А. П. Эльтеков, ЖРФХО, 10, 172, 222 (1878).
153. S. S. Rofraiser, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 51, 932 (1929).
154. Ch. Dufrasse, I. Monier, C. r., 196, 1327 (1933).
155. Ch. D. Hurd, F. L. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 53, 1072 (1931).
156. D. E. Worrall, Там же, 60, 1266 (1938).
157. И. И. Лапкин, Ю. С. Андрейчиков ЖОрХ, 1, 480 (1965).
158. A. Tschitschibabin, Ber., 37, 186 (1904).
159. F. Bodroux, C. r., 138, 92 (1904).
160. C. Moureu, 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, ЖОХ, 15, 952 (1945).
163. A. Wohl, B. Mylo, Ber., 45, 322 (1912).
164. Л. Ф. Челпанова, А. А. Петров, Г. П. Бондарев, В. Д. Немировский, ЖОХ, 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. Howk, J. C. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 80, 4607 (1958).
169. В. Б. Мочалин, Н. Г. Иванова, ЖОХ, 31, 3896 (1961).
170. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, 114, 1250 (1957).
171. P. L. Viguer, Ann. Chim., [8], 28, 433 (1913).
172. N. Petragani, Chem. Ber., 97, 3293 (1964).
173. I. Groizeleau-Miginias, Ann. Chim., [13], 6, 1071 (1961).
174. L. Gatterman, Ber., 25, 3535 (1892).



175. R. Seka, K. Prosche, *Monatsh.*, **68**, 284 (1936).
176. F. Krait, G. Heizmann, *Ber.*, **33**, 3586 (1900).
177. H. Simonis, C. Lear, *Ber.*, **59**, 2908 (1926).
178. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, *ДАН АрмССР*, **16**, 103 (1953).
179. I. D. Campbell, N. A. Dobson, G. Eglinton, *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. Порфирьева, А. А. Петров, *ЖОрХ*, **2**, 772 (1966).
183. M. Vo Quang Yen, *Ann. Chim.*, **7**, 799 (1962).
184. И. К. Горн, Ю. А. Горин, *ЖОрХ*, **3**, 7 (1967).
185. Д. Коленхауэр, 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. Birkoffer, A. Ritter, *Chem. Ber.*, **96**, 3280 (1963).
194. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *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. Вартамян, Л. Б. Оганова, Ш. О. Баданян, *Изв. АН АрмССР*, **16** (5), 515 (1963).
199. А. А. Петров, *ЖОХ*, **10**, 1682 (1940).
200. И. А. Маретина, А. А. Петров, *ЖОХ*, **32**, 127 (1962).
201. M. Nakagawa, G. Nakaminami, F. Ogura, H. Ono, *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-Roulenс, Франц. пат. 1324312 (1963); *C. A.*, **59**, 11261h (1963).
208. Т. А. Фаворская, Г. М. Толстомятов, М. Р. Гальдинг, *ЖОХ*, **35**, 593 (1965).
209. Т. А. Фаворская, Л. В. Маршьева, Сюй Лин-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); *C. A.*, **64**, 14095a (1966).

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