

УДК 547.385

УСПЕХИ ХИМИИ α -АЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ*Р. Л. Большедворская и Л. И. Верещагин*

В обзоре рассмотрены проблемы реакционной способности и химические свойства α -ацетиленовых кетонов.

Библиография — 201 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	511
II. Реакционная способность α -ацетиленовых кетонов	511
III. Гидрирование	512
IV. Присоединение галогеноводородов	514
V. Присоединение галогенов	516
VI. Присоединение аминов	516
VII. Присоединение гидросиламина, гидразинов, семикарбазидов и других азотсодержащих соединений	521
VIII. Присоединение спиртов, фенолов, тиолов и тиофенолов	524
IX. Присоединение кислот	526
X. Гидратация	528
XI. Присоединение по Михаэлю и родственные реакции	530
XII. Диеновый синтез	534
XIII. Присоединение 1,3-диполярфилов	536
XIV. α -Ацетиленовые кетоны в реакциях магнийорганического синтеза	537
XV. Реакции этинильного атома водорода	540
XVI. Разные реакции	540

I. ВВЕДЕНИЕ

Ацетиленовые кетоны привлекают повышенный интерес не только многогранностью химических свойств и разнообразием синтетических возможностей, но и высокой биологической активностью, проявляющейся в способности подавлять рост различных грибов.

Однако до настоящего времени в литературе нет каких-либо обобщающих работ по химии ацетиленовых кетонов, за исключением обзора¹ по методам синтеза этих веществ. Настоящая работа является первой попыткой систематически рассмотреть имеющиеся в литературе данные по химическим свойствам только тех кетонов, у которых карбонильная и этинильная группы находятся в сопряжении.

Обзор охватывает периодическую литературу по февраль 1971 года.

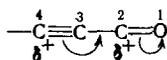
II. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ α -АЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ

Химическое поведение α -ацетиленовых кетонов определяется в общем случае наличием в молекуле трех реакционных центров — карбонильной и этинильной групп и атома водорода при тройной связи.

Известно, что тройная связь, по сравнению с двойной, менее реакционноспособна в реакциях электрофильного присоединения (галогенов, озона, перкислот²) и более активна по отношению к нуклеофильным агентам (спиртам, аминам, тиолам и т. д.)²⁻⁶.

В случае α -ацетиленовых кетонов реакционная способность этинильной группы обусловлена не только электрофильностью самой ацетилено-

вой связи, но и находящейся с ней в сопряжении электроноакцепторной карбонильной группой.



Вследствие этого для соединений рассматриваемого ряда характерны как 1,2-, 3,4-, так и 1,4-присоединения⁷. Если амины, спирты, малоновый эфир присоединяются в положение 3,4⁸⁻¹⁰, то гидразины и семикарбазиды (значительно более сильные основания и нуклеофилы, чем амины) присоединяются преимущественно в положение 1,2. Гидроксиламин, являясь более слабым нуклеофилом, чем гидразины и семикарбазиды, но более сильным, чем амины, способен реагировать одновременно с обоими электрофильными центрами¹¹.

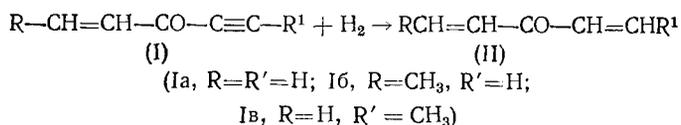
Это разнообразие реакций позволяет использовать α -ацетиленовые кетоны как исходные объекты для синтеза различных гетероциклических систем. Необходимо отметить, что течение реакции в том или ином направлении определяется не только основностью присоединяемого аддента, но и строением α -ацетиленового кетона.

III. ГИДРИРОВАНИЕ

Присоединение водорода к α -ацетиленовым кетонам, в зависимости от метода гидрирования, может проходить либо ступенчато с промежуточным образованием α -винилкетонов и последующим более глубоким их превращением, либо одностадийно и приводить к получению продуктов восстановления только карбонильной группы. Все встречающиеся в литературе методы гидрирования α -ацетиленовых кетонов можно объединить в три группы.

1. Каталитическое гидрирование

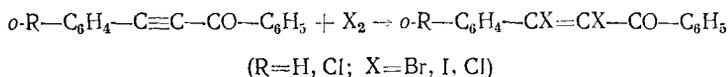
Селективное гидрирование α -ацетиленовых кетонов зависит, прежде всего от природы катализатора. Так, использование малоактивных катализаторов (коллоидного палладия¹², палладия, нанесенного на SiO_2 ¹³ или на CaCO_3 ¹⁴⁻¹⁷, а также Ni-Ренея¹⁶⁻¹⁸) дает возможность остановить гидрирование на стадии присоединения одного моля водорода на моль гидрируемого вещества. Дальнейшее насыщение водородом приводит к гидрированию двойной связи и другим вторичным реакциям¹⁹. Порядок гидрирования винилацетиленовых кетонов типа $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$ (I) зависит, главным образом, от природы заместителей R и R¹. Незамещенный винилацетиленовый кетон (Ia), а также метилвинилацетиленовый кетон (Iб) гидрируются на Pd/CaCO₃ катализаторе в первую очередь по ацетиленовой связи с образованием дивинилкетона (II) (выход 76%)²⁰⁻²²:



При гидрировании кетона (Iв) присоединение первого моля водорода примерно в одинаковой степени проходит как по тройной, так и по двойной связи; в дальнейшем образуются $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (20,6%) и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COC}_3\text{H}_7$ (25,5%). Кроме того, на первой стадии происходит и восстановление СО-группы с последующей изомеризацией вторичного α -ацетиленового спирта до кетона (III):

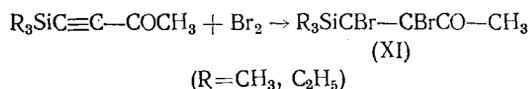
V. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ

Присоединение галогенов к α -ацетиленовым кетонам проводят или в эфирном растворе^{41, 42}, или без растворителя при нагревании^{37, 43}. Реакция с хлором протекает только при пропускании газообразного хлора через расплавленный кетон:



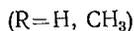
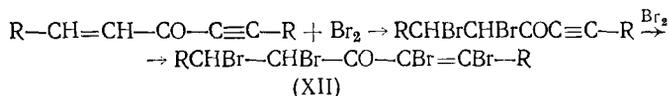
Присоединения второй молекулы галоида в вышеуказанных условиях не наблюдалось.

Бромирование α -кремнийацетиленовых кетонов в хлороформе приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров α , β -дибромвиниловых кетонов (XI) (выход 70—75%):



При действии двух молей брома образуется смесь α , β -дибромвинил-кетонов и соответствующих тетрабромкетонов (выход 15—20%)⁴⁴.

Симметричные винилацетиленовые кетоны бромруются в первую очередь по двойной, а затем — по тройной связи с образованием тетрабромидов (XII):



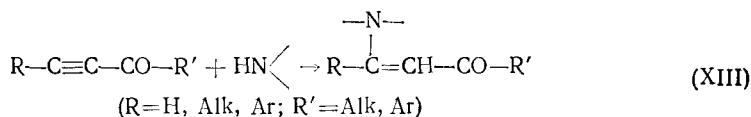
Такое отличие реакционной способности брома по сравнению с HBr объясняется изменением места электрофильной атаки в связи с изменением природы атакующего реагента. Если реакция гидробромирования рассматривалась как 1,4-присоединение с участием CO-группы, то реакция бромирования рассматривается как 3,4-присоединение и носит, как полагают авторы, чисто электрофильный характер^{20, 40}.

Кетоны типа $\text{RCOC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ бромруются неизбирательно по тройной и по двойной связи одновременно. Обращает на себя внимание сравнительно большая скорость присоединения брома к тройной связи, обычно малореакционноспособной по отношению к бромю. Очевидно, присутствие карбонильной группы увеличивает реакционную способность тройной связи, но такое влияние объяснить трудно, если рассматривать присоединение брома как присоединение электрофильного характера. Скорее всего, как предполагается в работе⁴⁵, при бромировании винилацетиленовых кетонов имеет место нуклеофильное присоединение.

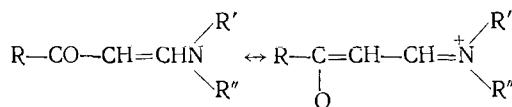
VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АМИНОВ

Взаимодействие аминов с α -ацетиленовыми кетонами известно уже давно. Еще в 1904 г. Уотсон⁴⁶ установил, что амины присоединяются к α -ацетиленовым кетонам так же легко, как и к α -винилкетонам. Однако

точная структура полученных продуктов не была определена. Несколько позже Андре⁴⁷, а затем Боуден^{37, 48} и другие исследователи⁴⁹⁻⁵⁸ доказали, что продукты присоединения алифатических и ароматических аминов, а также аммиака к α -ацетиленовым кетонам имеют структуру β -амино- α , β -ненасыщенных кетонов (XIII):

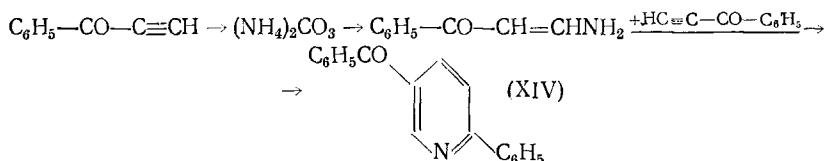


Образующиеся аминovinилкетоны обладают очень высокой степенью поляризации. В результате увеличения отрицательного заряда на атоме кислорода и положительного — на атоме азота резко возрастает дипольный момент молекулы амино- α -винилкетона⁵⁹.



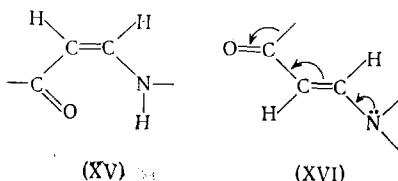
Вследствие этого активность двойной связи по отношению к нуклеофильным реагентам понижается и присоединения второго моля амина не происходит. Только в единственной работе Гофмана⁶⁰, где в качестве нуклеофильного партнера использовались пиразол и его производные, наряду с моноаддуктами получены диаддукты. Однако образование диаддуктов доказывалось спектрально, без выделения их в чистом виде.

С карбонатом аммония фенилэтинилкетоны реагируют в водном спирте, давая производные пиридина (XIV)^{61, 62}:



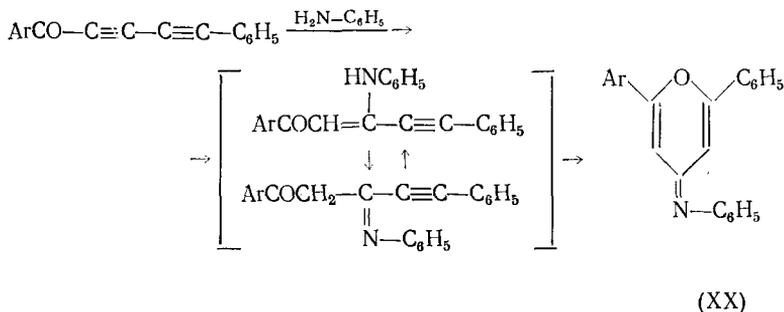
Необходимо отметить, что α -ацетиленовые кетоны реагируют с аминами даже при комнатной температуре без каких-либо катализаторов, причем как в протонных, так и в апротонных растворителях. Скорость реакции зависит не только от основности амина^{54, 58}, но и от строения вступающего в реакцию α -ацетиленового кетона⁵⁴.

Изучение стереохимии присоединения аминов к α -ацетиленовым кетонам ограничивается одной работой⁶³, где показано, что в результате реакции *p*-толуилацетилен с α -фенилэтиламином (по данным ПМР реакционной смеси) образуются *цис*- и *транс*-изомеры β -(1-фенилэтиламиновинил)-*p*-толил кетона (XV) и (XVI) с преобладанием *цис*-изомера (XV):

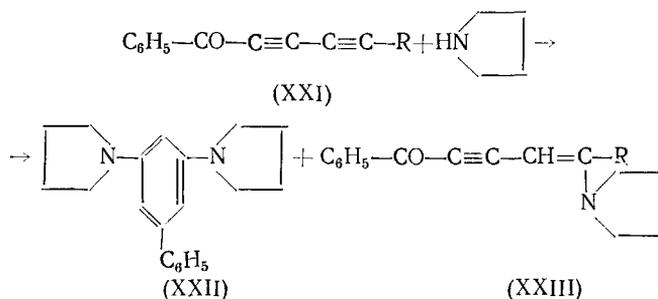


Стабильность *цис*-изомера объясняется возникновением внутримолекулярной водородной связи⁶³.

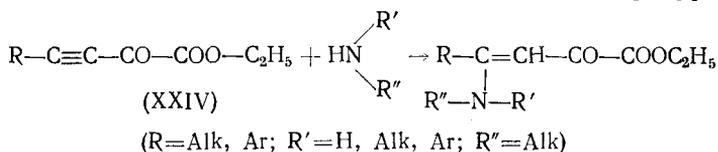
бонилу ацетиленовой связи с последующей циклизацией ⁸³:



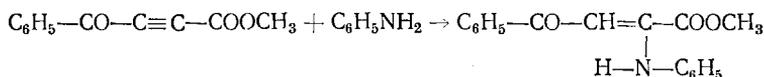
В то же время обработка 1-бензоил-4-алкил-диацетилена (XXI) пирролидином приводит к образованию диаминопроизводных дифенила (XXII) наряду с нормальным продуктом присоединения (XXIII) ⁸⁴:



В сложных эфирах α -кетокислот ацетиленового ряда (XXIV), содержащих в молекуле две рядом стоящие электроноакцепторные группы, тройная связь еще более активна по отношению к нуклеофильным реагентам. Вторичные жирноароматические амины, морфолин, пиперидин ⁸⁵, а так же первичные ароматические амины ⁸⁶ и ароматические амины, содержащие в ядре другие функциональные группы (аминофенолы, ароматические аминокислоты, анизидины и др.) ⁸⁷ легко присоединяются к тройной связи этих соединений уже при комнатной температуре:



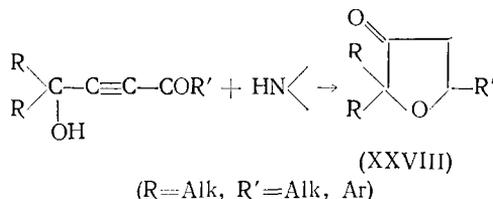
К ацетиленовой связи кетокислот типа $\text{R}-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_3$ анилин присоединяется в β -положение по отношению к кетонной группе ⁸⁸:



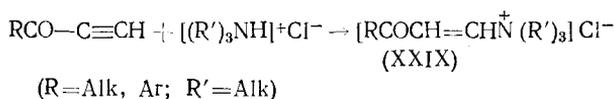
Особый интерес вызывают ацетиленовые кетоны строения $\text{R}-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{CX}$, где X = $-\text{SiR}_3$, $-\text{SR}$, $-\text{NR}_2$, $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, так как нали-

чие функциональных групп в какой-то степени может изменить направление присоединения нуклеофильных реагентов к тройной связи. При взаимодействии триалкилсилил- α -ацетиленовых кетонов с метил- и ди-

β -фураноны (XXVIII) ⁹³:



Монозамещенные ацетиленовые кетоны реагируют с минеральными солями третичных аминов, давая четвертичные аммониевые соли (XXIX) с высоким выходом (87—88%) ^{94, 95}:

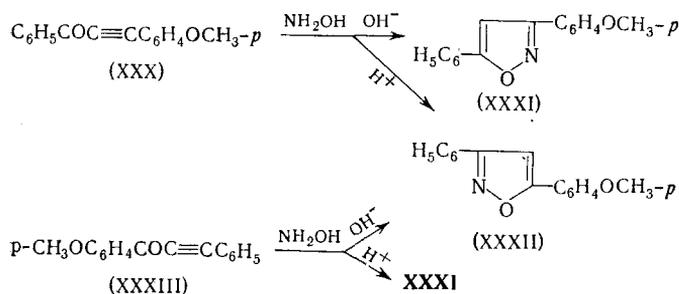


Согласно спектральным данным, соединения (XXIX) имеют *транс*-конфигурацию ⁹⁵.

VII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГИДРОКСИЛАМИНА, ГИДРАЗИНОВ, СЕМИКАРБАЗИДОВ И ДРУГИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Как уже отмечалось, гидразины и семикарбазиды являются более сильными основаниями и нуклеофилами, чем амины и поэтому реагируют с этинилкетонами в основном по карбонильной группе. Гидроксиламин занимает промежуточное положение, поэтому способен атаковать одновременно оба реакционных центра ¹¹.

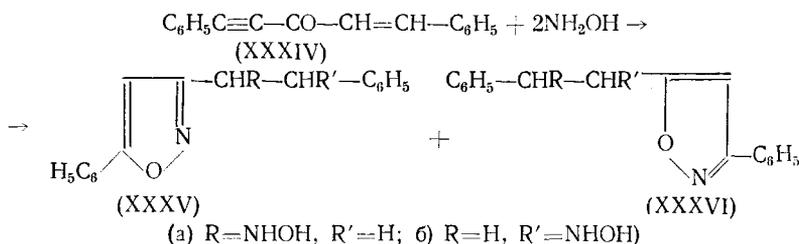
Так, реакция бензил-*p*-анизилацетилен (XXX) и других замещенных бензоилацетиленов ^{46, 62, 96} в спирто-щелочном растворе идет с образованием 5-фенил-3-(*p*-анизил)-изоксазола (XXXI). В кислой среде облегчается атака по карбонильной группе, и образуется 3-фенил-5-(*p*-анизил)-изоксазол (XXXII) ^{11, 97}. Прямо противоположные результаты были получены, когда в качестве исходного продукта использовался *p*-анизоилфенилацетилен (XXXIII):



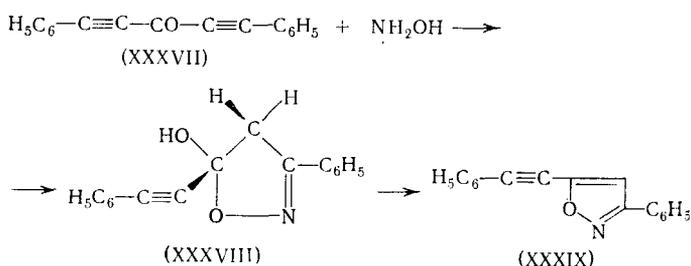
Аналогично в реакции с гидроксиламином ведут себя ферроцилзамещенные α -ацетиленовые кетоны ⁹⁸, а также эфиры β , γ -ацетиленовых α -кетокислот ⁹⁹ и α , β -ацетиленовых γ -кетокислот ⁸⁸.

В случае симметричных дизамещенных винилацетиленовых кетонов (XXXIV) образование производных изоксазола сопровождается последующим присоединением второй молекулы гидроксиламина к двойной связи, причем в зависимости от условий реакции возможно получение

изомерных изоксазолов (XXXV) ¹⁰⁰ и (XXXVI) ¹⁰¹.

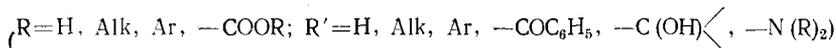
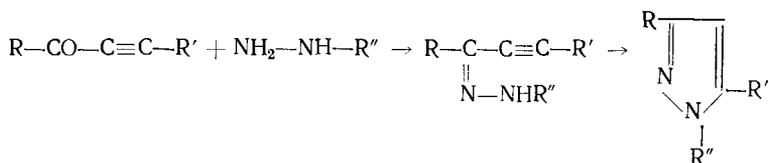


Реакция 1,5-дифенилпентадин-1,4-она-3 (XXXVII) с гидроксилмином в водно-спиртовом растворе проходит с образованием в качестве единственного продукта Δ^2 -изоксазолина (XXXVIII) ¹⁰¹:

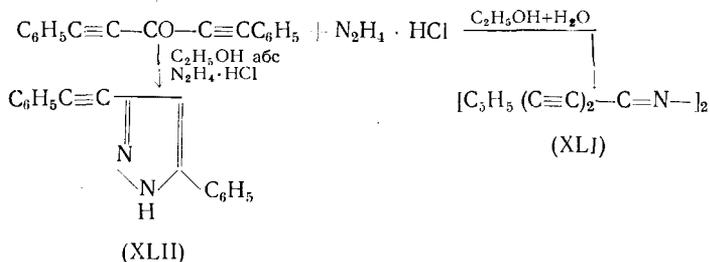


Продолжительное нагревание изоксазолина (XXXVIII) в ксилоле или водно-спиртовом растворе с отгонкой воды приводит к 3-фенил-5-фенилэтинилизоксазолу (XXXIX).

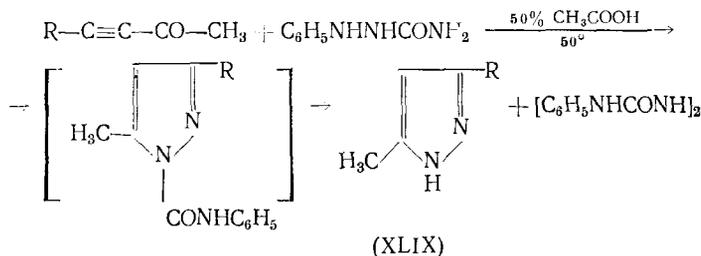
Взаимодействие гидразинов с α -ацетиленовыми кетонами в большинстве случаев проходит по карбонильной группе. Моно-^{62, 92, 98} и дзамещенные ^{62, 96, 98, 101, 102} α -ацетиленовые и γ -дикетоны ^{68, 98}, а также α -ацетиленовые γ -кетолы ¹⁰³ дают соответствующие пиразолы (XL) с выходом 70—80%.



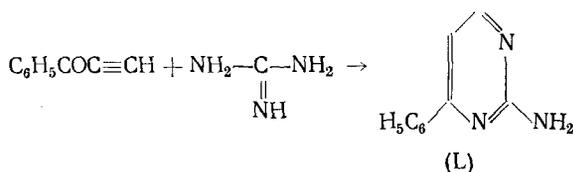
Реакция 1,5-дифенилпентадин-1,4-она-3 с солянокислым гидразином в зависимости от условий проведения эксперимента дает два различных продукта. В водно-этанольном растворе образуется азин (XLI), а в абсолютном этаноле — 3(5)-фенил-5(3)-фенилэтинилипиразол (XLII) ¹⁰¹. 1,5-Дифенилпентадин-1,4-она-3 с избытком гидразина в кипящем абсо-



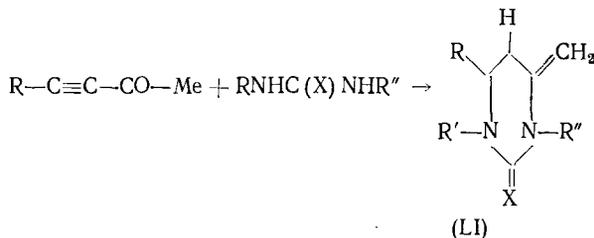
разолы (XLIX) ¹⁰⁵:



Единственным продуктом реакции конденсации гуанидина с фенилэтинилкетонном является 2-амино-4-фенилпиримидин (L) ⁶²:

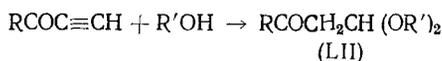


Производные мочевины и тиомочевины реагируют с α -ацетиленовыми кетонами в эфирном растворе в присутствии конц. H_2SO_4 , давая соответствующие производные дигидропиримидинов (LI) ¹⁰⁶:



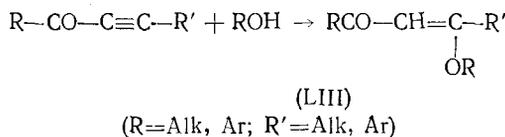
VIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ, ФЕНОЛОВ, ТИОЛОВ И ТИОФЕНОЛОВ

Если присоединение аминов к активированной тройной связи α -ацетиленовых кетонов легко осуществляется без катализаторов даже при комнатной температуре, то присоединение спиртов возможно только в присутствии основного катализатора. Реакция с терминальными этинилкетонами не останавливается на стадии присоединения одного моля спирта, а продолжается дальше — до образования ацетала соответствующего β -кетоальдегида (LII) (выход 60—75%) ^{37, 97}:

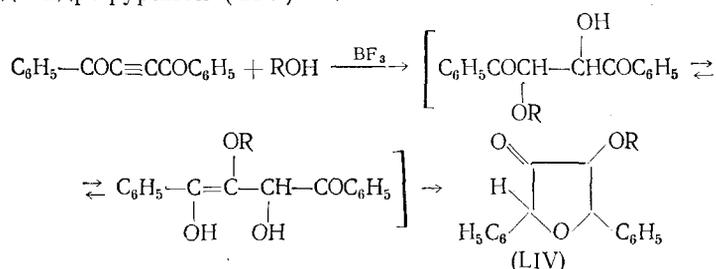


Реакцию проводили в присутствии алкоголята натрия при температуре 0—5° ¹⁰⁷. Образование алкоксивинилкетонов в указанных условиях не наблюдалось. Первичные и вторичные спирты присоединяются к дизамещенным ацетиленовым кетонам в присутствии как алкоголятов ^{9, 37, 108—110}, так и третичных аминов ¹¹⁰ с образованием исключительно

моноаддуктов (LIII):

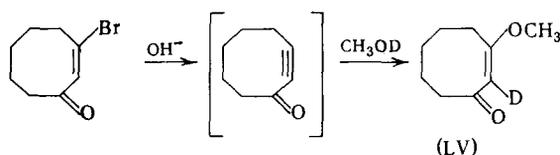


Присоединение спиртов к фенилбензоилацетилену в присутствии едкого кали идет с расщеплением исходного кетона до ацетофенона и бензоата калия¹¹⁰. Интересен факт присоединения спиртов в присутствии BF_3 как катализатора. Так, дибензоилацетилен реагирует со спиртами в присутствии BF_3 , давая единственный продукт реакции — 2,5-дифенил-3-алкоксидигидрофуранон (LIV)¹¹¹:

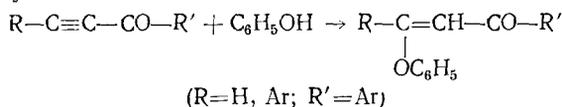


Необходимо отметить, что присоединение спиртов к α -ацетиленовым кетонам, аналогично присоединению аминов, идет стереонаправленно^{33, 112, 114}. Например, в реакции изопропилметилацетиленового кетона с метанолом в водном растворе K_2CO_3 был получен чистый *цис*- β -метокси- α , β -ненасыщенный кетон, который в условиях реакции не изомеризовался¹¹³.

При взаимодействии циклооктин-2-она с дейтерированным водным метанолом в присутствии K_2CO_3 образуется 3-метокси-2-дейтеро-циклооктен-2-он (LV), содержащий небольшую примесь (менее 10%) недеийтерированного продукта¹¹³. *Цис*-конфигурация соединения (LV) не вызывает сомнений:

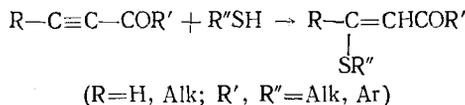


Присоединение фенолов к α -ацетиленовым кетонам в присутствии $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ³⁷ или пиридина¹¹⁴ протекает вяло и всегда приводит к образованию моноаддукта:

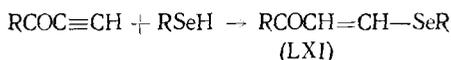


α -Кремнийацетиленовые кетоны в реакции со спиртами и фенолами в аналогичных условиях претерпевают расщепление по Si—C-связи⁸⁹.

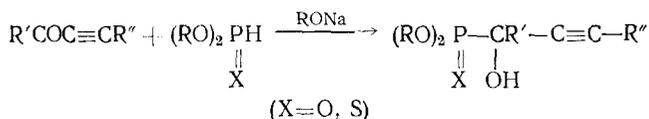
Тиолы и тиофенолы присоединяются аналогично спиртам и фенолам, причем во всех случаях выделены только моноаддукты^{33, 37, 112, 113}.



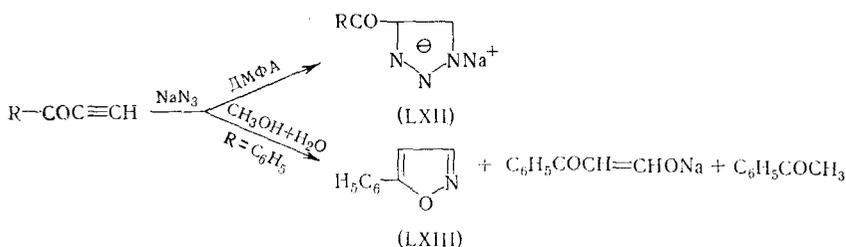
Реакция селенистого водорода, а также селенолов с фенилэтинилкетонем успешно протекает без применения растворителя и катализатора, а также в эфире в присутствии каталитических количеств пиридина. Выход селеновинилкетонов (LXI) достигает 60—80%¹¹⁸:



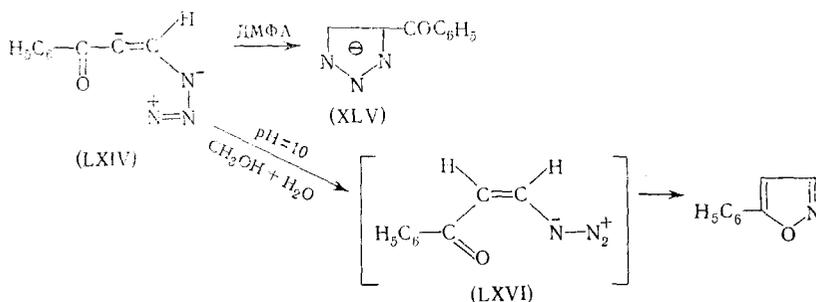
В отличие от вышерассмотренных кислот, присоединение диэфиров фосфористой и тиофосфористой кислот к α -ацетиленовым кетонам проходит только по карбонильной группе, не затрагивая $-\text{C}\equiv\text{C}-$ связь^{119, 120}:



Особое место занимает изученная Несмеяновым и Рыбинской^{121, 122} реакция α -ацетиленовых кетонов с азидом натрия, приводящая, в зависимости от условий взаимодействия, к образованию либо триазолов, либо изоксазолов. Так, фенил- или пропилэтинилкетоны с азидом натрия в диметилформамиде (ДМФА), дают соответствующие триазолы (LXII)¹²¹. В то же время реакция фенилэтинилкетона с NaN_3 в протондонорном растворителе идет с образованием 5-фенилизоксазола (LXIII) с небольшой примесью натриевого производного бензоилальдегида и ацетофенона¹²²:

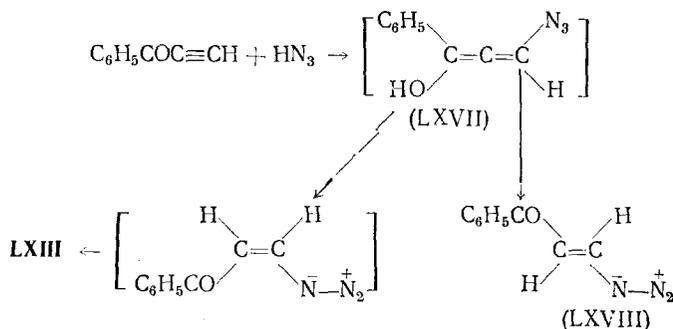


Такое различие в протекании реакции фенилэтинилкетона с азидионом в ДМФА и протонном растворителе объясняется изменением условий стабилизации карбаниона (LXIV), образующегося при нуклеофильной атаке азидионом тройной связи. Предполагается, что в среде аprotонных растворителей время жизни карбаниона (LXIV) достаточно велико, чтобы прошло замыкание его в устойчивую систему триазильного аниона (LXV).



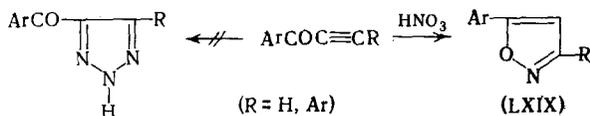
В протондонорных растворителях этот карбанион может протонироваться, в результате чего, по-видимому, образуется нестабильное промежуточное соединение — *цис*-фенил- β -азидовинилкетон (LXVI), кото-

рый, вследствие благоприятного расположения карбонильной и азидной групп, переходит в стабильную гетероциклическую систему 5-фенилизоксазола с выделением азота. Однако не исключается, что при низких значениях pH фенилэтинилкетон с HN_3 дает продукт 1,4-присоединения, из которого в результате прототропной перегруппировки образуется смесь *цис*-(LXVII) и *транс*-фенилазидовинилкетонов (LXVIII).



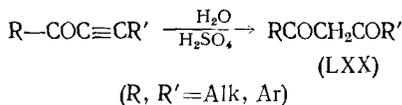
Транс-фенил- β -азидовинилкетон вполне устойчив в обычных условиях и может быть выделен, *цис*-форма неустойчива и самопроизвольно разлагается с образованием 5-фенилизоксазола (LXIII).

α -Ацетиленовые кетоны реагируют с HN_3 в хлороформе с образованием изоксазолов (LXIX), а не триазолов¹²³:

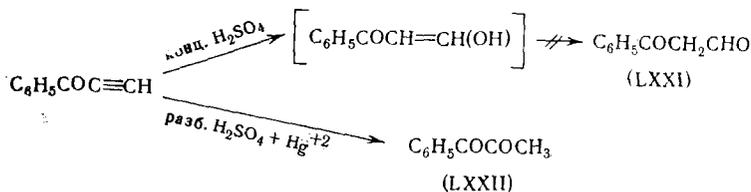


Х. ГИДРАТАЦИЯ

Присоединение воды к дизамещенным α -ацетиленовым кетонам было известно давно. Еще в 1899 г. Нэф⁴¹ получил дибензоилметан, обрабатывая бензоилфенилацетилен конц. H_2SO_4 . Этот метод использовался во многих других работах^{47, 108, 109, 124-126} и во всех случаях, независимо от характера заместителей, приводил к β -дикетонам (LXX):

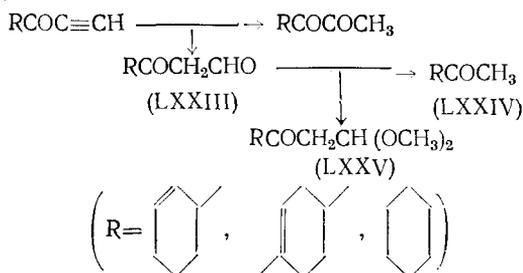


Монозамещенные α -ацетиленовые кетоны не гидратируются в конц. H_2SO_4 ; в разбавленной H_2SO_4 реакция проходит только при нагревании в присутствии солей ртути, причем образуются не ожидаемые β -кетоальдегиды (LXXI), а α -дикетоны (LXXII)³⁷:

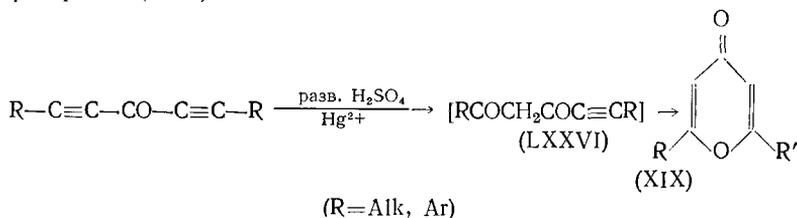


Однако при исследовании реакционной способности соединений Δ^3 -циклогексанового ряда показано, что наряду с основными продуктами

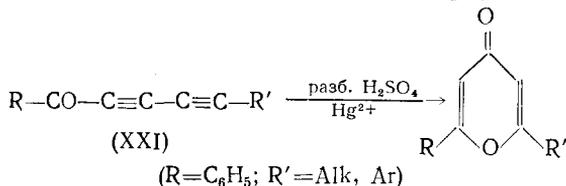
реакции, которыми являются α -дикетоны, все же в сравнительно небольших количествах образуются изомерные им β -кетоальдегиды (LXXIII), а также продукты превращения последних — метилкетоны (LXXIV) и ацетали (LXXV) ¹²⁷:



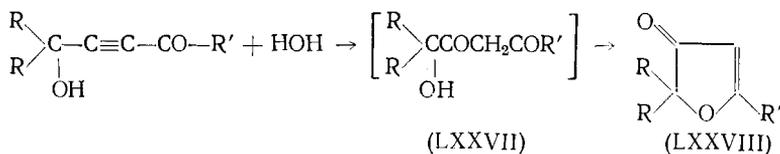
Продуктами гидратации симметричных α -диацетиленовых кетонов в разбавленной H_2SO_4 при нагревании или в присутствии солей ртути являются γ -пироны (XIX) ^{70, 75, 128}.



Вероятно, присоединение воды идет по одной тройной связи с образованием промежуточного дикетона (LXXVI), который затем циклизуется в (XIX). Аналогичные результаты были получены при гидратации несимметричных диацетиленовых кетонов (XXI) в разбавленной серной кислоте в присутствии ⁸³ и в отсутствие ⁸⁴ солей ртути:



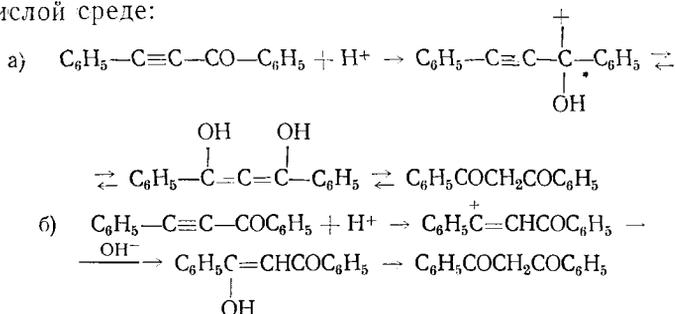
α -Ацетиленовые γ -кетолы довольно легко гидратируются в разбавленной H_2SO_4 в спиртово-щелочной среде в присутствии солей ртути, а также в присутствии аминов в протонных растворителях ^{93, 103}, превращаясь при этом, по-видимому, через стадию β -дикетона (LXXVII) с выходом 80—90% в β -фураноны (LXXVIII). В водном диоксане выход фуранона едва достигает 50%.



Дибензоилацетилен, присоединяя воду в присутствии солей ртути в кислой среде, а также в присутствии алифатических аминов в водно-спиртовом растворе, образует 1,4-дифенилбутантрион-1, 2, 4 ⁶⁸.

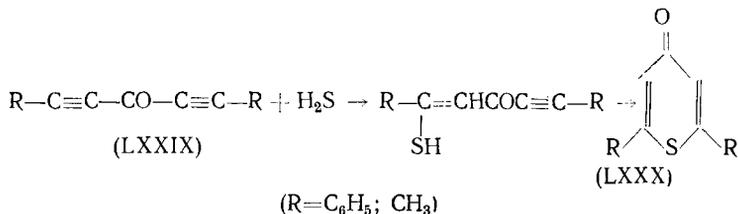
По аналогии с имеющимися в литературе данными о механизме гидратации ненасыщенных кислот ¹²⁹ и кетонов ^{130—132} предложены ¹³³ две возможные схемы протекания реакции гидратации α -ацетиленовых ке-

тонов в кислой среде:



При этом в первом случае лимитирующей стадией процесса является, по-видимому, преобразование соли оксония фенолбензоилацетилен, во-втором — присоединение протона к фенолбензоилацетилену. Измерив константы скорости реакций гидратации α -ацетиленовых кетонов различной основности, Нойс и Дебрюн¹³³ показали, что реакция гидратации фенолбензоилацетилен проходит через стадию переноса протона из кислой среды к α -углеродному атому ацетиленовой связи (т. е. по схеме б).

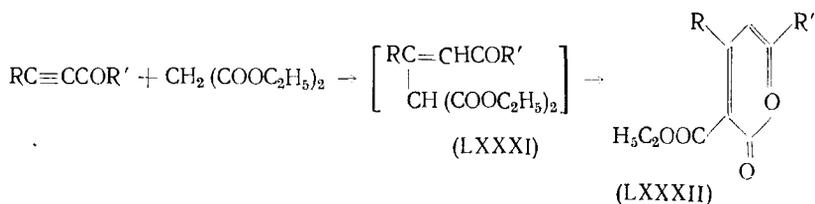
Вероятно аналогичным образом можно рассматривать взаимодействие симметричных диацетиленовых кетонов (LXXIX) с сероводородом. Реакция в абсолютном спирте приводит к образованию 2,6-дизамещенных-тио- γ -пиронов (LXXX)^{128, 134}:



XI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО МИХАЭЛЮ И РОДСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Наиболее характерным свойством α -ацетиленовых кетонов является их способность вступать в реакцию конденсации по Михаэлю с соединениями, содержащими активные метиленовые группы. В качестве нуклеофилов могут выступать не только карбонил- и карбоксилсодержащие адденты типа $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$, но и соответствующие нитрилы, нитросоединения и сульфоны.

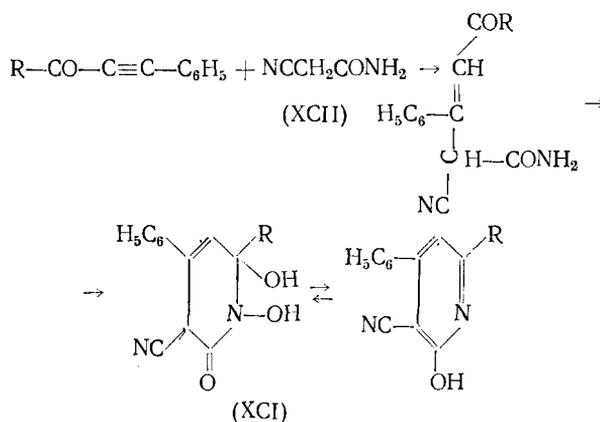
Наиболее подробно изучено взаимодействие α -ацетиленовых кетонов с малоновым эфиром. По аналогии с рассмотренными ранее реакциями, можно было бы ожидать, что α -ацетиленовые кетоны в конденсации Михаэля будут образовывать α , β -ненасыщенные кетоны. Однако в большинстве случаев были выделены не соединения с открытой цепью (LXXXI), а продукты циклизации — производные α -пиронов (LXXXII)^{10, 135-138}:



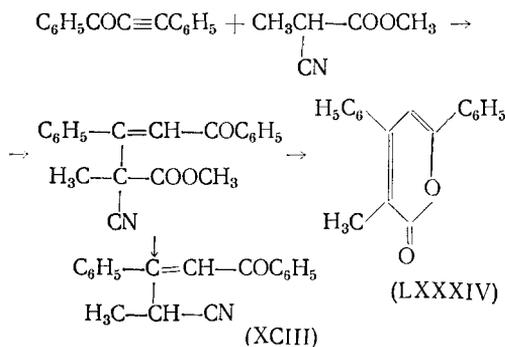
ностью аминогруппы за счет сопряжения неподеленной электронной пары азота с карбонильной группой¹⁴³.

Пирролы и близкие к ним по природе индолы реагируют с α -ацетиленовыми кетонами с участием атомов водорода α - или β -положений кольца¹⁴¹.

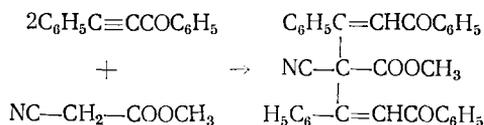
Другим характерным случаем этого вида конденсации является образование пиридонов (XCI) при взаимодействии α -ацетиленовых кетонов с цианацетамидом (XCII)^{137, 144}:



В реакции фенилбензоилацетиленов с этиловым эфиром фенилуксусной кислоты получен 3,4,6-трифенил-2-пирон¹⁴⁵, и с метил- α -цианпропионатом в присутствии избытка алкоголята натрия — α -пирон (LXXXIV) и небольшое количество ненасыщенного нитрила (XCIII)¹¹⁵.



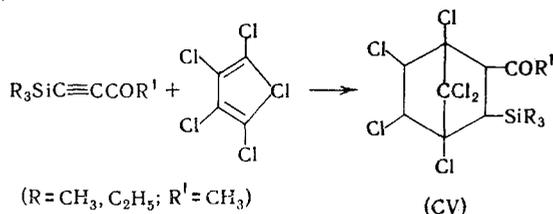
Метил- α -цианацетат реагирует с фенилбензоилацетиленом по схеме:



Изменение соотношения исходных компонентов не влияет на ход реакции¹¹⁵.

Совершенно иначе проходит конденсация незамещенных α -ацетиленовых кетонов с ацетоуксусным эфиром. Конечным продуктом этой реакции являются производные этилового эфира салициловой кислоты

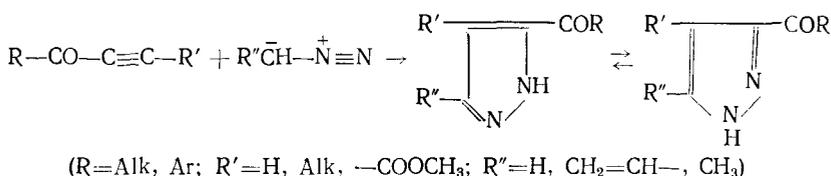
влиянием $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения с атомом кремния. Но в то же время эти же исследователи указывают, что с гексахлорциклопентадиеном α -кремний-ацетиленовые кетоны конденсируются при $150-180^{\circ}$ с образованием кремнийорганических гексахлорбициклопептадиеновых кетонов (CV) (выход 15—30%)¹⁶¹:



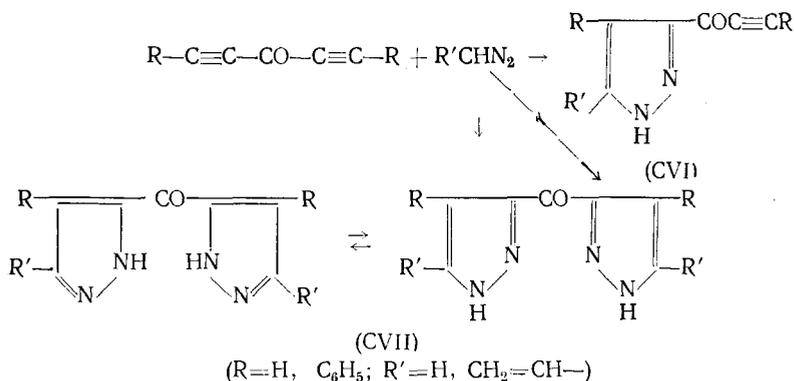
ХИИ. ПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,3-ДИПОЛЯРОФИЛОВ

1. Присоединение диазоалканов

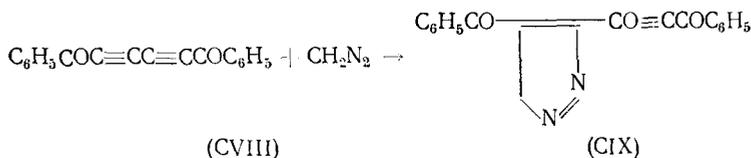
α -Ацетиленовые кетоны довольно легко реагируют с диазоалканами, которые являются сильными нуклеофилами. Эта реакция имеет общий характер для α -ацетиленовых кетонов и рассматривается как реакция 1,3-диполярного присоединения по тройной связи^{62, 162-167}:



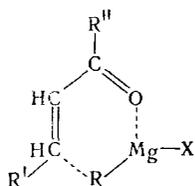
Кетоны типа $RC \equiv CCOC \equiv CR$ реагируют с диазоалканами, образуя аддукты состава 1 : 1 (CVI) и 1 : 2 (CVII)^{163, 168}:



Диазометан присоединяется к 1,6-дифенилгексадин-2,4-диону-1,6 (CVIII) только по одной —C≡C-связи с образованием 4-бензоил-3(5)-этинилбензоилпиразола (CIX)¹⁶⁸:

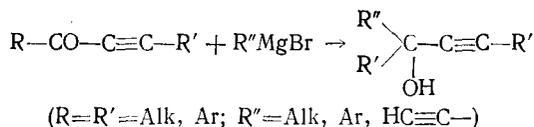


Литературные данные об участии α -ацетиленовых кетонов в реакциях магнийорганического синтеза не носят столь систематического характера. Предполагается¹⁷⁵, что 1,4-присоединение магнийорганических реактивов к α -винилкетонам протекает через промежуточную стадию неустойчивого хелатного комплекса (CXVII). В случае α -ацетиленовых кетонов подобное пространственное расположение реагирующих молекул затруднено вследствие линейной конфигурации группы $-\text{C}\equiv\text{C}$, поэтому преобладающим направлением реакции должно быть 1,2-присоединение по карбонильной группе.



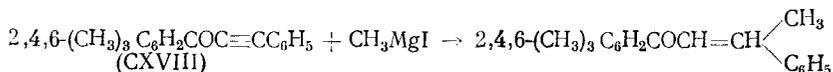
(CXVII)

Действительно, еще в 1907 г. Колер¹⁷⁶ показал, что фенилмагнибромид вступает в реакцию 1,2-присоединения с бензоилфенилацетиленом и 1,4-присоединения — с его виниловым аналогом. В дальнейшем при изучении взаимодействия α -ацетиленовых кетонов с ароматическими^{177, 178}, алифатическими^{178, 179} и ацетиленовыми^{178, 180, 181} магнийорганическими соединениями, а также α -кремнийацетиленовых кетонов с реактивами Июича¹⁸² было показано, что в большинстве случаев главным продуктом реакции являлись третичные α -ацетиленовые (или диацетиленовые) спирты:

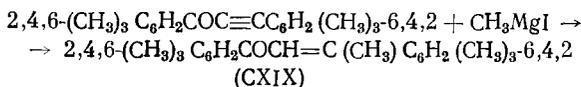


Непредельные кетоны — продукты 1,4-присоединения — в некоторых случаях обнаружены в виде следов хроматографическим методом¹⁷⁸.

Наличие объемистых заместителей при карбонильной группе приводит к тому, что основным направлением реакции становится 1,4-присоединение. Так, мезитоилфенилацетилен (CXVIII), в котором подход к углеродному атому карбонильной группы затруднен, легко конденсируется с метилмагниидом, фенил- и мезитилмагнибромидом по схеме¹⁸³:

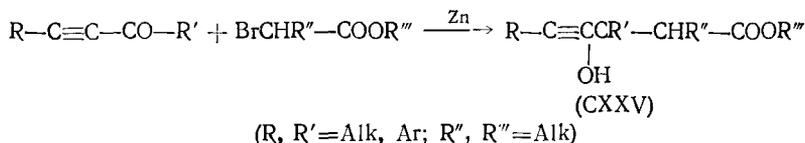


Конденсация мезитоилмезитилацетиленом с метилмагниидом дает два изомерных продукта, которые являются *цис*- и *транс*-изомерами β -метилмезитальацетомезитилена (CXIX):



Другой случай 1,4-присоединения реализуется в реакциях дибензоилацетиленом¹⁸⁴, для которого, в принципе, возможны следующие пути взаимодействия с реактивами Гриньяра: 1) два последовательных 1,2-присоединения; 2) два последовательных 1,4-присоединения; и 3) комби-

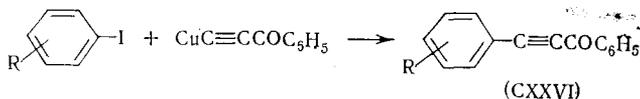
ствии металлического цинка, образуя эфиры β -оксикислот (СХХV) с выходом 45—62%^{185, 186}:



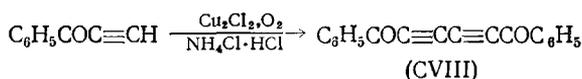
XV. РЕАКЦИЯ ЭТИНИЛЬНОГО АТОМА ВОДОРОДА

Подвижность атома водорода в монозамещенных α -ацетиленовых кетонах обусловлена не только самой природой ацетиленовой связи, но и присутствием электроноакцепторной карбонильной группы¹⁸⁷.

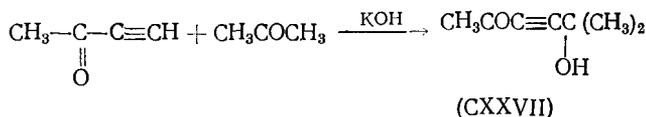
Обработкой α -этинилкетонов аммиачными растворами солей Ag^{I} и Cu^{I} по обычной методике получены соответствующие ацетилениды серебра и меди, причем последние могут служить исходными веществами для синтеза различных дизамещенных α -ацетиленовых кетонов (СХХVI) и монозамещенных арилацетиленов¹⁸⁸:



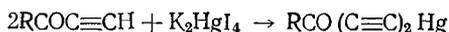
Методом окислительной дегидроконденсации из бензоилацетилена был синтезирован 1,4-дibenzoилбутadiин (CVIII)¹⁸⁸:



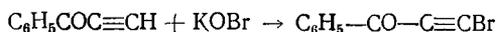
Способность α -ацетиленовых кетонов давать ацетилениды при обработке порошкообразным едким кали позволяет использовать их для синтеза простейших гомологов α -ацетиленовых кетоспиртов алифатического ряда (СХХVII) в условиях реакции Фаворского¹⁸⁹:



Ртутные производные α -ацетиленовых кетонов получают с помощью K_2HgI_4 в спиртовой щелочи¹⁹⁰:



Этинильный атом водорода в молекуле α -ацетиленовых кетонов легко замещается на галоид при взаимодействии с гипобромитом калия¹⁹¹:

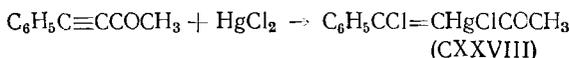


XVI. РАЗНЫЕ РЕАКЦИИ

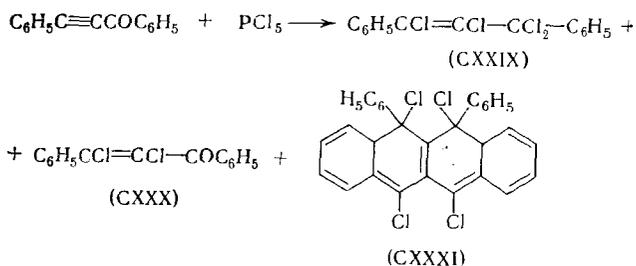
Для α -ацетиленовых кетонов, помимо уже рассмотренных реакций, описан ряд взаимодействий, не носящих общего характера.

Ацетилфенилацетилен легко присоединяет сулему в насыщенном водном растворе хлористого натрия, давая кристаллическое вещество (СХХVIII), довольно нестойкое в кислой среде и легко разлагающееся

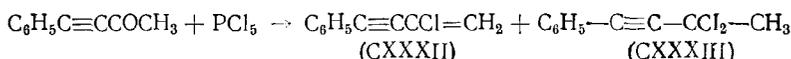
при нагревании на исходные соединения ¹⁹²:



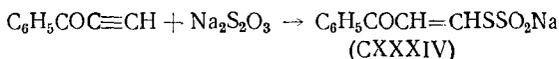
При действии пятихлористого фосфора на α -ацетиленовые кетоны происходит как присоединение хлора по кратной связи, так и замещение кислорода карбонильной группы на хлор. Направление реакции зависит от соотношения взятых компонентов и от строения α -ацетиленового кетона. Так, реакция PCl_5 с фенилбензоилацетиленом приводит к смеси продуктов, состоящей из 1,3-дифенил-1,2,3,3-тетрахлорпропена (CXXIX), 1,3-дифенил-2,3-дихлорпропен-1-она-3 (CXXX) и соединения (CXXXI):



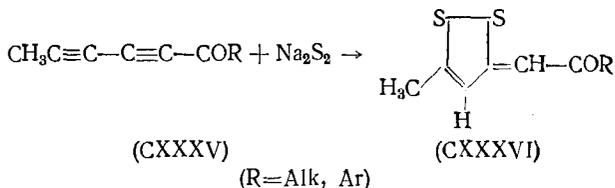
В случае ацетилфенилацетилена образуются два продукта — 1-фенил-3-хлорбутен-3-ин-1 (CXXXII) и 1-фенил-3,3-дихлорбутин-1 (CXXXIII) в отношении 3 : 1 ¹⁹³:



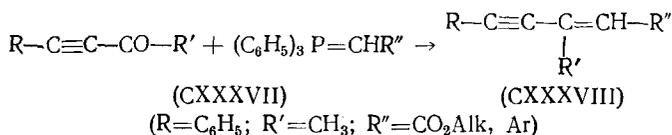
При взаимодействии фенилэтинилкетона с тиосульфатом натрия в полярном растворителе в присутствии кислот наблюдается присоединение тиосульфатного остатка по тройной связи ¹⁹⁴. Реакция протекает при нагревании с 69% -ным выходом винилкетона (CXXXIV):



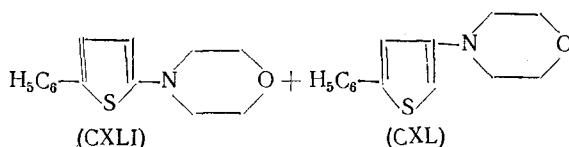
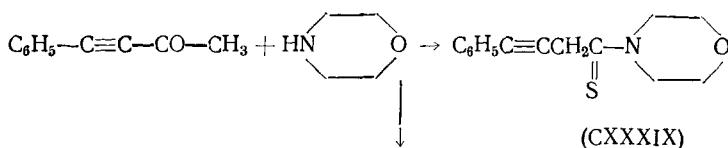
Диацетиленовые кетоны (CXXXV) с дисульфидом натрия в метаноле дают циклические ацетонилидендитиолы (CXXXVI) с количественным выходом ¹⁹⁵:



Взаимодействие α -ацетиленовых кетонов с фосфораном (CXXXVII) и его производными приводит к соответствующим винилацетиленовым соединениям (CXXXVIII) ¹⁹⁶:

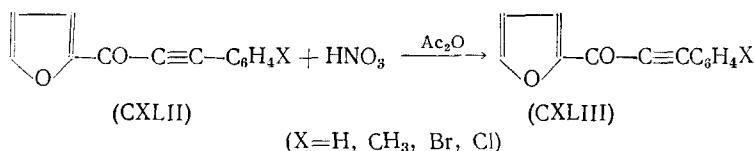


Найтингейл¹⁹⁷ при проведении реакции Вильгеродта с ацетилфенил-ацетиленом, используя морфолин и серу, получил с 51% выходом соединение, которому он приписал структуру γ -фенилэтинилтиоацетоморфолида (CXXXIX):

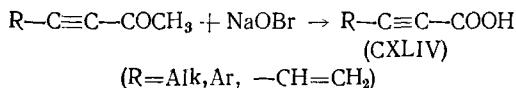


Озонолиз морфолида (CXXXIX) приводил к расщеплению молекулы до бензойной кислоты, но попытка гидролиза до фенилуксусной кислоты была безуспешна. Позже Бачетти на основании ИК- и ЯМР-спектров доказал, что основным продуктом этой реакции является 2-фенил-4-N-морфолил-тиофен (CXL) с небольшой примесью его изомера (CXXLI)¹⁹⁸.

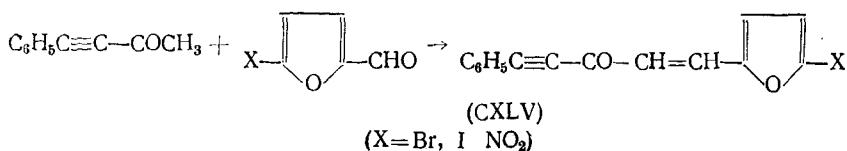
Помимо реакций по кратной связи и карбонильной группе, α -ацетиленовые кетоны способны вступать в реакции с участием заместителей. Например, при нитровании фурилфенил- α -ацетиленовых кетонов (CXLII) в среде уксусного ангидрида получены 1-(5-нитро-фурил)-3-фенил- α -ацетиленовые кетоны (CXLIII). Было замечено, что скорость реакции нитрования в большой степени зависит от находящегося в сопряжении с фурановым циклом заместителя при фенильном ядре¹⁹⁹.



Галоформное расщепление метилэтинилкетонов проходит довольно гладко с образованием замещенных пропиоловых кислот (CXLIV)²⁰⁰. Реакция может быть использована как метод получения α -ацетиленовых карбоновых кислот:



Кротоновая конденсация метилэтинилкетонов с альдегидами в щелочной среде использована для синтеза симметричных винилацетиленовых кетонов (CXLV)²⁰¹:



ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Каткевич, Л. И. Верещагин, Усп. химии, **38**, 1965 (1969).
2. F. Vohlmann, H. Sinn, E. Inhoffen, Chem. Ber., **89**, 1281 (1956).
3. F. Vohlmann, Angew. Chem., **1957**, 69.
4. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 558.
5. А. А. Петров, Б. С. Купин, ЖОХ, **28**, 1999 (1958).
6. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. химии, **32**, 510 (1963).
7. N. H. Stomwell, Chem. Rev., **38**, 83 (1946).
8. И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Усп. химии, **34**, 1583 (1965).
9. C. L. Bickel, J. Am. Chem. Soc., **71**, 336 (1949).
10. C. L. Bickel, Там же, **72**, 1022 (1950).
11. М. И. Рыбинская, А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Усп. химии, **38**, 980 (1969).
12. X. В. Бальян, ЖОХ, **31**, 28 (1961).
13. F. Vesck, L. Schuster, Бельг. пат. 647708 (1964); С. А., **63**, 9806e (1965).
14. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. И. Видугирене, ЖОХ, **34**, 1729 (1964).
15. W. Surber, V. Thens, L. Colombi, U. H. Schiz, Helv. chim. acta, **39**, 1299 (1956).
16. Н. В. Сушкова, Р. И. Каткевич, И. И. Кабаева, Изв. вузов, химия и хим. техн., **13**, 1312 (1970).
17. J. G. Dinwiddie, H. M. White, W. J. Day, J. Org. chem., **27**, 327 (1962).
18. C. Dupont, J. Germain, С. г., **223**, 743 (1946).
19. А. И. Ногайдели, из сборника статей общей химии, АН СССР, М.—Л., **2**, 1642 (1953).
20. Г. Н. Бондарев, В. А. Рыжов, Л. Ф. Челпанова, А. А. Петров, ЖорХ, **3**, 816 (1967).
21. Г. Н. Бондарев, А. А. Петров, Там же, **2**, 782 (1966).
22. K. V. Bowden, J. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. chem. Soc., **1946**, 39.
23. M. H. Dugand, L. Piaux, С. г., **250**, 3029 (1960).
24. M. H. Dugand, Bull. soc. chim. France, **1961**, 2393.
25. S. R. Landor, B. Miller, A. Tatchell, J. Chem. Soc., **1966C**, 1822.
26. S. R. Landor, B. Miller, A. Tatchell, Proc. chem. Soc., **1964**, 227.
27. Л. И. Верещагин, Е. И. Титова, Н. В. Сушкова, Л. Д. Гаврилов, ЖорХ, **7**, 912 (1971).
28. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», М., 1968, стр. 160.
29. L. Horner, H. Roder, Ann., **723**, 11 (1969).
30. Ch. Prevost, P. Souchay, J. Chauvelier, Bull. soc. chim., France, **1951**, 714.
31. J. Wilson, V. S. Stubblefield, J. Am. chem. Soc., **90**, 3423 (1968).
32. В. Д. Немировский, Л. Ф. Челпанова, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 2552 (1961).
33. D. Landini, F. Montanari, Chem. Communs, **1967**, 180.
34. B. L. Cavallchi, D. Landini, F. Montanari, J. Chem. Soc., **1969**, 1204.
35. E. Angeletty, F. Montanary, Bull. Sci. Fac. chim., Ing. Bologna, **16**, 140 (1958).
36. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Т. Г. Келехсаева, ЖорХ, **4**, 921 (1968).
37. K. V. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. chem. Soc., **1946**, 945.
38. Л. Ф. Челпанова, Л. Н. Машляковский, ЖорХ, **2**, 602 (1966).
39. Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, ДАН УРСР, **1959**, 636.
40. Г. Н. Бондарев, А. А. Петров, ЖорХ, **4**, 32 (1968).
41. J. V. Nef, Ann., **308**, 277 (1899).
42. Ch. Dufraisse, Ann. chim., [9], **17**, 133 (1922).
43. C. L. Bickel, J. Am. Chem. Soc., **70**, 763 (1948).
44. В. Б. Пухнаревич, Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Химия ацетилена, под ред. М. Ф. Шестаковского, «Наука», М., **1968**, стр. 148.
45. Л. Ф. Челпанова, В. Д. Немировский, А. А. Петров, Т. В. Яковлева, ЖОХ, **30**, 1445 (1960).
46. E. R. Watson, J. chem. Soc., **1904**, 1319.
47. M. E. Andre, Ann. chim., [8], **29**, 569 (1913).
48. K. V. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. chem. Soc., **1946**, 45.
49. I. Hirao, J. chem. Soc., Japan Ind. Chem. Sect., **57**, 62 (1954).
50. А. Н. Гринев, В. И. Шведов, ЖОХ, **32**, 2614 (1962).
51. R. Fusco, G. Bianchetti, D. Posar, R. Ugo, Gazz. chim. Ital., **92**, 1040 (1962).
52. В. С. Веса, Т. К. Купятис, Тр. АН Лит.ССР, Б, **1**, 89 (1967).

53. В. И. Видугирене. Тр. АН Лит. ССР, Б, 2, 55 (1968).
54. З. Б. Алауне, З. А. Талайките, Г. И. Денис, Там же, стр. 65.
55. Th. Cuvigny, H. Normant, C. r., 247, 1744 (1958).
56. J. Reisch, Arch. Pharm., 297, 59 (1965).
57. C. Lutz, Chem. Ber., 91, 1867 (1958).
58. Р. Л. Большедворская, С. П. Коршунов, С. И. Демина, Л. И. Верещагин, ЖОрХ, 4, 1541 (1968).
59. А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, 1956, 254.
60. S. Hoffmann, E. Muhle, Ztschr. chem., 1968, 419.
61. F. Bohlmann, D. Rahtz, Chem. Ber., 90, 2265 (1957).
62. K. V. Bowden, E. R. H. Jones, J. chem. Soc., 1946, 953.
63. C. H. Mullen, C. J. M. Stirling, Там же, 1966, 8, 1221.
64. W. Parker, R. Raphael, J. Chem. Soc., 1958, 3871.
65. Г. Н. Бондарев, А. А. Петров, ЖОрХ, 4, 27 (1968).
66. G. Dupont, Bull. soc. chim., France, 41, 1167 (1927).
67. J. Ballet, Там же, 41, 1170 (1927).
68. Е. И. Титова, Л. Д. Гаврилов, Р. Л. Большедворская, Л. И. Верещагин, ЖОрХ, 5, 2113 (1969).
69. R. E. Lutz, T. Amacker, S. M. King, J. Org. Chem., 15, 181 (1950).
70. J. Chauvelier, Ann. chim., [12], 3, 393 (1948).
71. P. F. Gaudemar-Bardone, Ann. chim., [13], 3, 52 (1958).
72. J. Chauvelier, Bull. soc. chim., France, 1954, 734.
73. J. Chauvelier, C. r., 224, 476 (1947).
74. J. Chauvelier, Там же, 226, 677 (1948).
75. J. Chauvelier, Там же, 226, 927 (1948).
76. Ch. Prevost, J. Chauvelier, Там же, 224, 1232 (1947).
77. J. Chauvelier, F. Bardone, Bull. soc. chim., France, 1952, 386.
78. J. Chauvelier, Там же, 1966, 1721.
79. J. Chauvelier, C. r., 212, 793 (1941); C. A., 37, 2376 (1943).
80. T. Metler, A. Uchida, S. I. Miller, Tetrahedron, 24, 4285 (1968).
81. J. Chauvelier, P. Lacombe, C. r., 230, 2210 (1950).
82. J. Chauvelier, M. Eugene, Bull. soc. chim., France, 1950, 272.
83. Л. И. Верещагин, Р. Л. Большедворская, Л. Л. Охупкина, ЖОрХ, 6, 32 (1970).
84. I. Kichida, T. Hiraoka, M. Yoshimoto, Chem. Pharm. Bull., 1969, 17 (10), 2126.
85. И. И. Лапкин, Ю. С. Андрейчиков, Изв. вузов, химия и хим. технол., 9 (1), 157 (1966).
86. И. И. Лапкин, Ю. С. Андрейчиков, ЖОрХ, 1, 1212 (1965).
87. И. И. Лапкин, Ю. С. Андрейчиков, Там же, 2, 388 (1966).
88. E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1950, 236.
89. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, ЖОХ, 38, 1172 (1968).
90. J. Vonnema, H. J. Alkema, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 79, 937 (1960).
91. J. Vonnema, J. F. Arens, Там же, 79, 1137 (1960).
92. H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, Helv. chim. acta, 52, 2641 (1969).
93. Л. И. Верещагин, С. Р. Гайнулина, Л. П. Кириллова, Т. В. Липович, ЖОрХ, 5, 1557 (1969).
94. C. J. Cavallito, J. Am. Chem. Soc., 77, 4159 (1955).
95. G. Fisher, Ztschr. chem., 1968, 269.
96. Л. И. Верещагин, С. П. Коршунов, В. И. Скобликова, Т. В. Липович, ЖОрХ, 1, 1089 (1965).
97. K. M. Johnston, R. G. Shotton, J. Chem. Soc., 1968, 1774.
98. K. Schlobagl, A. Mohar, Monatsch. Chem., 93, 861 (1962).
99. И. И. Лапкин, Б. С. Андрейчиков, ЖОрХ, 2, 2075 (1966).
100. D. Nightingale, F. Wadsworth, J. Am. Chem. Soc., 67, 416 (1945).
101. H. Reimlinger, J. M. Vandewalle, Ann., 720, 117 (1969).
102. G. Coisreau, J. Elguero, Bull. soc. chim., France, 1970, 2717.
103. Л. И. Верещагин, С. Р. Гайнулина, Р. Л. Большедворская, Л. П. Кириллова, Изв. вузов, химия и хим. технол., 12, 1527 (1969).
104. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, О. Г. Ярош, ЖОХ, 38, 2303 (1968).
105. R. E. Rosenkranz, K. Allner, R. Good, Helv. chim. acta, 46, 1259 (1963).
106. Франц. пат. 1522696 (1968); C. A., 71, 81405 b (1969).
107. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. И. Видугирене, ЖОрХ, 2, 682 (1966).
108. Ch. L. Bickel, J. Am. Chem. Soc., 69, 73 (1947).
109. Ch. Moureu, M. Brachin, Bull. soc. chim., France, 33, 131 (1905).

110. Ch. Moureu, R. Delange, *C. r.*, **130**, 1259 (1900).
111. Е. И. Титова, Л. Д. Гаврилов, Т. В. Липович, Л. И. Верещагин, *ЖОрХ*, **7**, 903 (1971).
112. W. E. Truce, R. F. Heine, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5311 (1957).
113. P. E. Eaton, C. E. Stubbs, Там же, **89**, 5722 (1967).
114. R. Celin, D. Makula, *Bull. soc. chim., France*, **1966**, 2347.
115. E. P. Kohler, I. P. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 748 (1924).
116. G. D. Appleyard, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, **1967C**, 2686.
117. Okajima Yakutaro, *J. Pharmac. Soc., Japan*, **80**, 318 (1960).
118. J. Gosselck, E. Wolters, *Naturforsch.*, **176**, 131 (1962); *C. A.*, **57**, 4582e (1962).
119. А. Н. Пудовик, О. С. Дурова, *ЖОХ*, **36**, 1460 (1966).
120. А. Н. Пудовик, О. С. Шулындина, Там же, **38**, 2074 (1968).
121. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, *ДАН*, **158**, 408 (1964).
122. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, *ЖОрХ*, **2**, 2081 (1966).
123. U. Turck, H. Behringer, *Chem. Ber.*, **98**, 3020 (1965).
124. G. Stork, M. Tomasz, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 471 (1964).
125. Ch. Moureu, R. Delange, *Bull. soc. chim., France*, [3], **25**, 303 (1901).
126. C. L. Bickel, A. J. Fabens, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1450 (1949).
127. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. И. Видугирене, *ЖОрХ*, **2**, 851 (1966).
128. P. F. Gaudemar-Bardone, *Ann. chim.*, [13], **3**, 52 (1958).
129. D. S. Noyce, M. A. Matesich, P. E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6225 (1967).
130. D. S. Noyce, M. J. Jorgenson, Там же, **83**, 2525 (1961).
131. D. S. Noyce, W. L. Reed, Там же, **80**, 5539 (1958).
132. R. P. Bell, J. Preston, R. B. Whitney, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1166.
133. D. S. Noyce, K. E. Debruin, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 372 (1968).
134. F. Bardone, *C. r.*, **238**, 1716 (1954).
135. E. P. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 379 (1922).
136. R. M. Anker, A. H. Cook, Там же, **1945**, 311.
137. J. Ch. Bardhan, Там же, **1929**, 2223.
138. L. I. Smith, R. E. Kelly, Там же, **74**, 3305 (1952).
139. С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин, Г. Н. Бугрова, Л. Л. Охупкина, *ЖОрХ*, **1**, 2212 (1965).
140. K. Bugle, G. P. Hughes, E. M. Philbin, *Chem. a. Ind.*, **1969**, 77.
141. A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1626.
142. Taddashi Sasaki, Yasushi Suzuki, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3137.
143. Н. К. Кочетков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 991.
144. C. Barat, *J. Indian, Chem. Soc.*, **7**, 321 (1930).
145. T. Eicher, A. Hansen, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1169.
146. Г. П. Кугатова-Шемякина, В. И. Видугирене, *ЖОрХ*, **2**, 685 (1966).
147. R. W. Woodward, T. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 494 (1950).
148. A. G. Hortmann, Там же, **87**, 4972 (1965).
149. А. А. Петров, *ЖОХ*, **17**, 497 (1947).
150. K. V. Bowden, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 52.
151. E. A. Brande, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. B. Toogood, Там же, **1949**, 607.
152. А. А. Петров, Н. П. Сопов, *ЖОХ*, **17**, 1295 (1947).
153. P. Н. Енгибарян, В. О. Бабаян, *ЖОрХ*, **5**, 1548 (1969).
154. Г. Н. Бондарев, А. А. Петров, Там же, **2**, 1005 (1966).
155. А. А. Петров, Н. П. Сопов, *ЖОХ*, **23**, 1034 (1953).
156. J. G. Dinwiddie, S. P. Manus, *J. Org. Chem.*, **28**, 2416 (1963).
157. F. Irving, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2037.
158. J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.*, **97**, 3183 (1964).
159. W. Ried, D. Freitag, Там же, **99**, 2675 (1966).
160. S. Goldschmidt, A. Zobebelein, Там же, **94**, 169 (1961).
161. В. Б. Пухнаревич, Л. Н. Максюта, Н. В. Комаров, Г. Р. Лапгваген, *ЖОХ*, **39**, 823 (1969).
162. G. Manescke, H. U. Schenck, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2061.
163. G. Manescke, H. U. Schenck, Там же, **1969**, 617.
164. K. Auwers, O. Ungemach, *Ber.*, **66B**, 1198 (1933).
165. C. Dumont, J. Naire, M. Vidal, *C. r.*, **C268**, 348 (1969).
166. J. Bastide, J. Lematre, Там же, **C268**, 532 (1969).
167. J. Bastide, J. Lematre, J. Soulier, Там же, **C266**, 1393 (1968).
168. H. Reimlinger, J. M. Vandewalle, A. Overstaeten, *Ann.*, **720**, 124 (1969).
169. H. Reimlinger, *Chem. Ber.*, **93**, 1857 (1960).
170. Г. Н. Бондарев, В. А. Рыжов, В. П. Чистоклетов, А. А. Петров, *ЖОрХ*, **3**, 821 (1967).
171. В. А. Тартаковский, О. А. Лукьянов, С. С. Новиков, *ДАН*, **178**, 123 (1968).

172. E. P. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, **31**, 642 (1904).
173. P. G. Stewens, Там же, **57**, 1112 (1935).
174. H. O. House, H. W. Thompson, *J. Org. Chem.*, **28**, 360 (1963).
175. Л. Д. Бергельсон, в сб. Реакции и методы исследования орг. соед., Госхимиздат, **4**, 41, 1956.
176. E. P. Kohler, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 511 (1907).
177. R. C. Fuson, G. U. Ulliot, J. L. Huckson, Там же, **61**, 410 (1939).
178. И. А. Фаворская, А. А. Никитина, Е. Г. Румянцева, *ЖОрХ*, **3**, 1402 (1967).
179. J. Gore, M. Roumestant, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 1303.
180. М. Баткибекова, Н. В. Зотчик, И. А. Рубцов, в сб. Биологически активные соединения (ЖОХ) «Наука» Л., 1968.
181. D. Plouin, S. Jacquet, R. Glenat, С. г., **C268**, 190 (1969).
182. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, О. Г. Ярош, *ЖОХ*, **38**, 2303 (1968).
183. R. C. Fuson, J. Meek, *J. Org. Chem.*, **10**, 551 (1945).
184. R. E. Lutz, Там же, **28**, 711 (1963).
185. K. E. Schulte, J. Reisch, O. Heine. *Arch. Pharm.*, **294**, 234 (1961).
186. R. H. Wiley, C. E. Staples, *J. Org. Chem.*, **28**, 3408 (1963).
187. T. F. Rutledge, *Acetylenic compounds*, Reinhold book corporation, New York, Amsterdam — London, 1968, 1 часть, стр. 5.
188. М. С. Шварцберг, А. Н. Кожевникова, И. Л. Котляревский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 466.
189. Д. И. Михайловский, В. Н. Рожкова, Т. А. Фаворская, *ЖОрХ*, **6**, 397 (1970).
190. Kazunari Iwai, Нагуо Юга, Японск. пат. 11511 (1960); *С. А.*, **55**, 457.
191. J. Reisch, H. Walker, *Arch. Pharm.*, **297**, 628 (1964).
192. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, *Изв. АН СССР*, **3**, 305 (1949).
193. M. S. Newman, *J. Org. Chem.*, **31**, 3861 (1966).
194. Герм. пат. 1, 249, 854 (1967); *С. А.*, **68**, 68716X (1968).
195. F. Bohlmann, E. Bresinsky, *Chem. Ber.*, **100**, 107 (1967).
196. I. Castells, R. Roser, J. Soler, *Am. Quim.*, **65**, 673 (1969).
197. D. Nightingale, R. A. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3560 (1949).
198. T. Vacchetti, A. Alemagna, V. Danieli, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2001.
199. С. А. Гиллер, Л. И. Верещагин, К. К. Венгер, С. П. Коршунов, В. В. Цируле, Д. О. Лоля, *ДАН*, **164**, 99 (1965).
200. Л. И. Верещагин, Р. Л. Большедворская, Э. Н. Соколовская, Л. Д. Гаврилов, *Изв. вузов, химия и хим. технол.*, **13**, 214 (1970).
201. Л. И. Верещагин, С. П. Коршунов, Р. И. Каткевич, О. Г. Яшина, *ХГС*, **1968**, 177.

Ин-т нефте- и углехимического синтеза,
Гос. университет им. А. А. Жданова,
Ангарск