

УДК 547.303/306

СВОЙСТВА ОРТОЭФИРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

B. B. Межерицкий, E. P. Олехнович, Г. Н. Дорофеенко

Обобщен и систематизирован материал по свойствам ортоэфиров и их применению в органическом синтезе. Рассмотрены или уточнены механизмы некоторых реакций с участием ортоэфиров.

Библиография — 278 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	896
II. Строение и реакционная способность ортоэфиров	897
III. Реакции ортоэфиров с неорганическими веществами кислотного характера	898
IV. Обмен аллоксильных групп и реакции алкилирования	900
V. Синтез ацеталей и эфиров енолов	903
VI. Реакции с виниловыми эфирами и их аналогами	906
VII. Реакции с металлоорганическими соединениями	911
VIII. Реакция ортоэфиров с веществами, содержащими активное метиленовое звено	913
IX. Синтезы цианиновых красителей	921
X. Реакции ортоэфиров с веществами, содержащими аминную функцию	924
XI. Трехкомпонентные конденсации	931
XII. Другие реакции ортоэфиров	934

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что эфиры ортокарбоновых кислот по числу существующих представителей не всегда могут сравняться с некоторыми широко известными классами органических соединений, их значение в целом ряде синтетических методов весьма велико. Достаточно сказать, что применение ортоэфиров позволило разработать предельно простые методы введения формильного или ацильного фрагмента в ароматическое ядро, по двойной связи, по α -метильным и метиленовым группам карбонильных и гетероциклических соединений. С помощью ортоэфиров осуществляется ацилирование, а также алкилирование по атомам кислорода, серы, азота, фосфора, кремния, входящих в состав разнообразных органических и неорганических соединений.

Следует отметить, что пока наибольшее применение находят ортоформиаты (в частности, этилортоФормиат), что объясняется их повышенной реакционной способностью в ряде превращений и доступностью в сравнении с другими ортоэфирами.

Успехи, достигнутые в химии алифатических ортоэфиров, отражены в обзоре Поста¹, вышедшем в 1943 г. В 1953 г. появился краткий обзор свойств этилортоФормиата². Некоторые примеры применения ортоэфиров собраны в известных монографиях по органической химии^{3–5}. Однако в отечественной химической литературе обзорные работы, посвященные этому вопросу, отсутствуют.

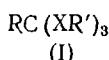
Интенсивное развитие химии ортоэфиров, которое приходится на последние годы, привело к накоплению большого количества фактического материала, нуждающегося в обобщении и систематизации. Кроме того,

в свете последних исследований были пересмотрены и уточнены механизмы некоторых реакций.

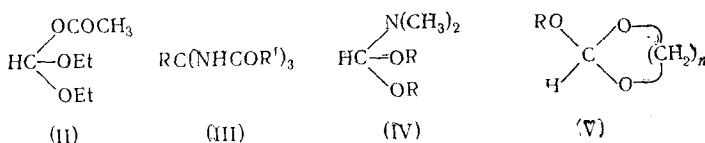
В настоящем обзоре мы попытались охватить известные типы превращений ортоэфиров, не стремясь к исчерпывающему изложению материала по отдельным реакциям.

II. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРТОЭФИРОВ

Органические ортоэфиры представляют собой вещества общей формулы (I) и являются эфирами не существующих в свободном состоянии орто-кислот:

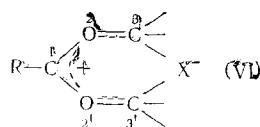


В качестве гетероатома X выступают кислород или сера. Радикал R может быть алифатическим, ароматическим, жирноароматическим остатком или функциональной группой (COOR , OR и др.). Остаток R' , как правило, алифатический, однако известны и арилортоформиаты⁶. Существуют смешанные ортоэфиры, содержащие разноименные радикалы R' . К таковым, например, относится диэтоксиметилацетат (II)⁷. По характеру происходящих превращений к ортоэфирам близки некоторые аминопроизводные орто-кислот — ортоамиды (III)⁸, ацетали диметилформамида (IV)⁹, циклические ортоэфиры (V)¹⁰ и др.



Ортоэфиры обладают высокой реакционной способностью, что объясняется дефицитом электронной плотности у центрального атома углерода вследствие — I-эффекта электроотрицательных групп XR . Наличие некоторого положительного заряда у центрального атома предопределяет сродство к нуклеофильным реагентам, а стабилизация переходного состояния осуществляется достаточно легко путем отщепления HXR (спирта или меркаптана).

Активация ортоэфиров может быть достигнута применением протонных и апротонных кислот. Катализитический эффект кислот объясняется их взаимодействием с ортоэфиром, приводящим к возникновению в условиях реакции чрезвычайно активного карбоксониевого катиона (VI), который удалось выделить в виде соли¹⁰:



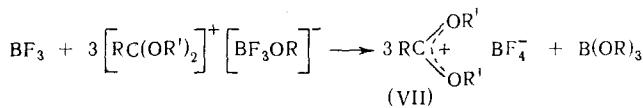
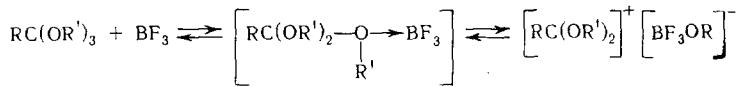
Диаллоксикарбониевый катион вследствие делокализации несет частичный положительный заряд как на атомах кислорода, так и на связанных с ними атомах углерода (1,3,3'). В результате такого распределения заряда рассматриваемый карбониевый катион проявляет двойственную реакционную способность. В тех случаях, когда нуклеофильный центр реагирующей частицы атакуется центральным углеродным атомом карбониевого катиона, происходит внедрение в молекулу ацетального

фрагмента $\text{RC}(\text{OR}')_2$, т. е. ацилирование. Если же атака ведется углеродным атомом З или З' алкильного радикала, то имеет место алкилирование. Ацилирование может происходить как по атому углерода в органических соединениях (образование C—C-связи), так и по гетероатомам (O, S, N, P и др.). Алкилирование всегда направлено только на гетероатом, как правило, при кратной связи ($=\text{O}$, $\equiv\text{N}$, $=\text{S}$ и др.). Однако известны случаи алкилирования по S—H-или O—H-связям^{11, 12}, а также связывания алкильной группы галогенид-анионом^{13, 14}. В определенных условиях реакции ацилирования и алкилирования могут протекать одновременно и являться, таким образом, конкурирующими или параллельными процессами¹⁵. Ортоэфиры алкилкарбоновых кислот в условиях кислотного катализа дают меньший выход продуктов конденсации с аминами¹⁶ и кетонами¹⁷, чем ортоформиаты. Это можно объяснить некоторой компенсацией положительного заряда возникающего карбоксониевого кationa вследствие $+I$ -эффекта алкильной группы.

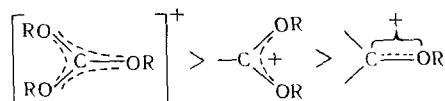
Специфическое влияние строения ортоэфира на его реакционную способность рассмотрено при изложении отдельных разделов.

III. РЕАКЦИИ ОРТОЭФИРОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ КИСЛОТНОГО ХАРАКТЕРА

Ортоэфиры реагируют с протонными и апротонными кислотами, галогенидами металлов и некоторыми окислами. Кислоты и галогениды металлов (Ca, Mg, Pt, Sb и др.) склонны к образованию комплексов, которые иногда достаточно стабильны и могут быть выделены. Меервейн показал¹⁰, что ортоэфиры в BF_3 и SbCl_5 образуют комплексы, способные в некоторых случаях ионизироваться по C—O-связи с образованием иона карбония и сложных анионов $(\text{ROBF}_3)^-$ или $(\text{ROSbCl}_5)^-$, диспропорционирующих в устойчивые анионы BF_4^- и SbCl_6^- :

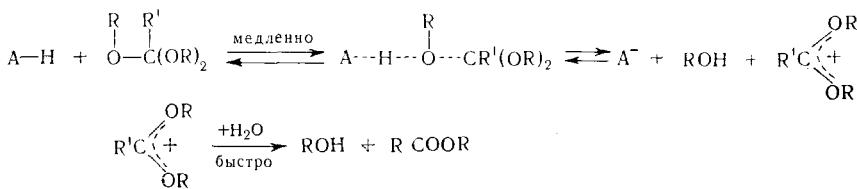


Лимитирующей является стадия диспропорционирования аниона. Способность к ионизации комплексов растет с повышением электронной плотности у центрального атома и с увеличением стабильности возникающего карбоксониевого кationa (VII). В общем случае устойчивость карбоксониевых ионов понижается с уменьшением числа атомов кислорода, связанных с заряженным углеродным атомом, что объясняется уменьшением вклада оксониевых форм в соответствующую карбоксониевую структуру:

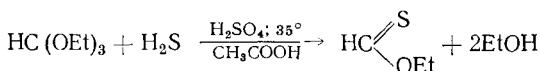


К числу наиболее изученных реакций относится гидролиз ортоэфиров. Выяснению механизма гидролиза посвящено много исследований. В свете последних данных^{18–20} гидролиз ортоэфиров является реакцией обще-

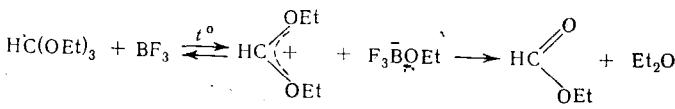
го кислотного катализа и может быть рассмотрен как пример бимолекулярного электрофильного замещения S_E2 у атома кислорода:



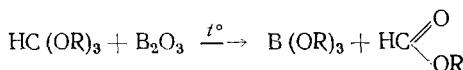
Аналогично гидролизу протекает реакция этилортоФормиата с сероводородом²¹:



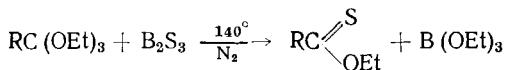
При нагревании этилортоФормиата в присутствии незначительных количеств BF_3 происходит каталитическое разложение ортоэфира на этилортоФормиат и диэтиловый эфир²²:



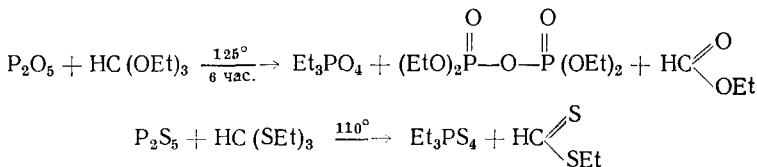
Кислотные окислы алкилируются ортоэфирами по кислороду. Очевидно, этот процесс также связан с возникновением карбоксониевого катиона, так как в числе продуктов реакции присутствуют простые и сложные эфиры. При нагревании смеси борного ангидрида и алкилортоФормиата (1:3) получаются триалкилбораты²³ с выходами ~50%:



В более жестких условиях с ортоэфирами реагирует и тиоборный ангидрид²⁴:



Описаны реакции этилортоФормиата и этилтиоортоФормиата с фосфорным и тиофосфорным ангидридами²⁵:



Изучалось действие ортоэфиров на галогениды металлов и неметаллов. В результате этих реакций обычно происходит замена атомов галоида на алcoxильные группы. Среди продуктов реакции могут присутствовать алкилгалогениды, простые эфиры и эфиры карбоновых кислот. Так, Арбузов и Богоносцева²⁶, изучая реакцию треххлористого фосфора с этилортопропионатом, обнаружили, что, изменяя соотношение компонентов, можно последовательно заменить все три атома галоида в молекуле PCl_3 на этокси-группы.

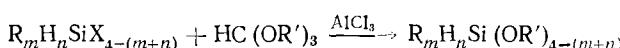
Четыреххлористый германий в присутствии AlCl_3 реагирует с ортоформиатами²⁷ с образованием веществ общей формулы $\text{Cl}_n\text{Ge}(\text{OR})_{4-n}$, где $n=0-3$.

Способность ортоэфиров давать галоидные алкилы в присутствии галогенид-анионов использована в новом методе синтеза фтористого этила¹⁴, образующегося с выходом 90%.

Оригинальный метод синтеза иодистых алкилов, предложенный Дангианом¹³, основан на взаимодействии алкилортормиатов с элементарным иодом в присутствии различных металлов (Mn , Zn , Mg , Fe , Al).

Изучены реакции ортоэфиров с галоидсодержащими элементоорганическими соединениями.

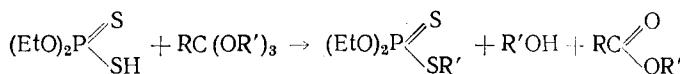
Описан²⁸ способ получения алкооксилианов взаимодействием галоидсиланов с алкилортормиатами в присутствии AlCl_3 :



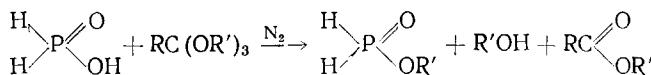
($m=0, 1, 2, 3$; $n=0, 1, 2, 3$; $m+n$ не более 3; X — галоид).

Аналогично алкооксилируются хлорцианоалкилсиланы²⁹, борсодержащие хлоралкилсиланы³⁰ и 1,1,1-тригалоидфосфолины³¹.

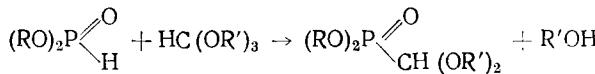
Удобный метод алкилирования эфира тиофосфорной кислоты состоит в нагревании ее с ортоэфирами алкилкарбоновых кислот:



Реакция алкилирования лежит также в основе получения алкилгипофосфитов из гипофосфорной кислоты¹²:



Интересный метод формилирования по атому фосфора заключается в нагревании смеси ортоформиата и диалкилового эфира метаfosфорной кислоты³²:

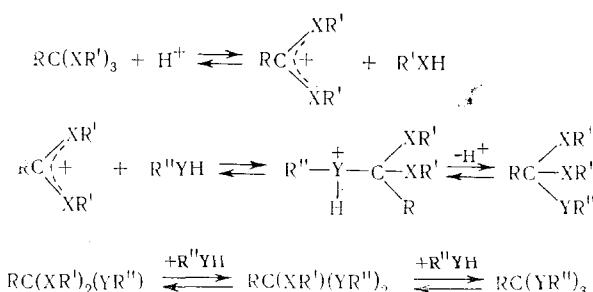


IV. ОБМЕН АЛКОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ОРТОЭФИРОВ И РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

1. Обмен алкооксильных групп ортоэфиров

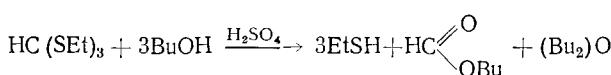
Простейшими превращениями ортоэфиров можно считать реакции переэтерификации, приводящие к частичной или полной замене алкооксильных или тиоалкильных групп ортоэфира новыми RO- или RS-группами. Рассматриваемые реакции происходят при действии на ортоэфиры спиртов, фенолов, карбоновых кислот, ангидридов карбоновых кислот и меркаптанов и являются типичными примерами нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода.

Переэтерификация спиртами, фенолами и меркаптанами, как правило, требует применения кислотного катализатора, в то время как в случае карбоновых кислот, по-видимому, сам реагент обладает достаточной кислотностью, чтобы катализировать реакцию. Реакции протекают с участием карбоксониевого катиона:



Реакция обмена алcoxигрупп лежит в основе синтеза высших алкил-ортогоформиатов, получаемых с выходами 75—95%^{33—34}.

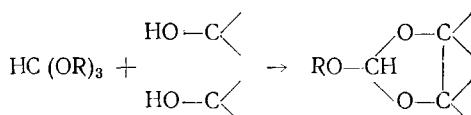
Соответствующие ортоформиаты также образуются при кипячении смеси этилортоформиата с этиловым или бутиловым спиртом в присутствии $ZnCl_2$ ³⁵. Если хлорид цинка заменить серной кислотой, идет другая реакция:



В реакцию с ортоформиатом вступают β -хлоралканолы, в результате чего с выходами 54—88% образуются β -хлоралкилортогоэфиры³⁶. Аналогично получены арилортогоформиаты^{6, 37}.

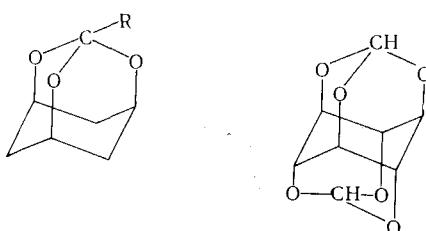
Меркаптаны способны реагировать с ортоэфирами уже при комнатной температуре. При этом с выходами, близкими к количественным, получают тиоортоэфиры³⁸.

Соединения, содержащие две или три гидроксильные группы, также реагируют с ортоэфирами, давая соответствующие циклические производные. Этиленгликоль и его производные (метилэтенгликоль, α -хлоргидрин глицерина, пинакон, циклогександиол-1,2, *d*-винная и мезовинная кислоты и др.) при нагревании с метил- или этилортоФормиатом образуют 2-алкокси-1,3-диоксоланы^{39, 40}:



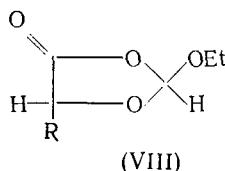
Аналогично ведут себя глицерин и другие многоатомные спирты.

В присутствии BF_3 протекает реакция цис-флороглюцита с этилортопромуатом и карбетокситриэтиоксиметаном^{41, 42}. При этом с выходом свыше 70% образуются оксааналоги адамантана:

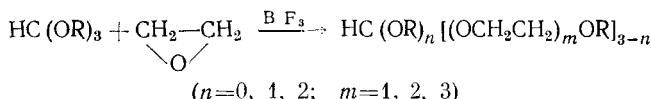


Описаны синтезы циклических ортоэфиров сахаров⁴³, стероидов⁴⁴ и других сложных соединений. В отсутствие катализатора при нагревании в бензоле этилортоформиат реагирует с оксикислотами⁴⁵. Этим путем с

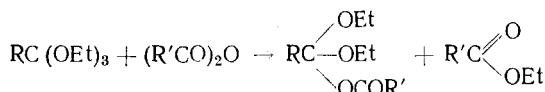
высокими выходами получены 2-этоксидиоксолан-1,3-оны-4 (VIII):



Окись этилена или пропилена в присутствии BF_3 присоединяется к метил- или этилпортоформиату с образованием аддуктов, различающихся соотношением алcoxигрупп⁴⁶:



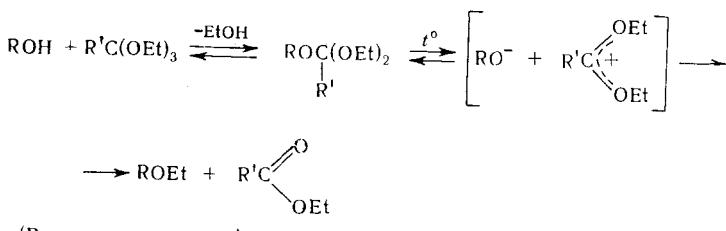
Пост и Эриксон⁴⁷ обнаружили, что при действии ангидридов карбоновых кислот на ортоэфиры происходит замена алcoxси- на ацилокси-группы:



Эта реакция протекает только при повышенных температурах и является необратимой.

2. Реакции алкилирования

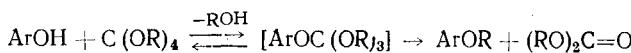
Ортоэфиры используются для алкилирования карбоновых кислот, фенолов и некоторых аминов. При алкилировании кислот и фенолов, вероятно, вначале происходит обычная переэтерификация ортоэфира. Затем следуют термическая диссоциация вновь возникшей $\text{RO}-\text{C}$ -связи и алкилирование RO^- -аниона карбоксониевым катионом (см. главу II):



(R = ацил или арил, R' = H, алкил или OEt)

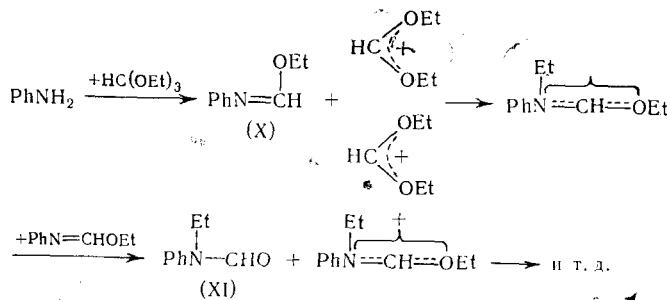
Весьма перспективным в препартивном плане представляется метод этерификации карбоновых кислот ортоэфирами⁴⁹. Метод применим для этерификации алифатических, ароматических, пространственно затрудненных и некоторых трудноэтерифицируемых кислот.

Алкиловые эфиры фенолов получены Смитом³⁷ при кипячении смеси соответствующего фенола с небольшим избытком орто карбоната:



Интересное превращение обнаружили Роберты и Фогт⁵⁰, показавшие, что при нагревании выше 140° анилина с этилортогоформиатом в присутствии серной кислоты происходит N-алкилирование анилина. При этом

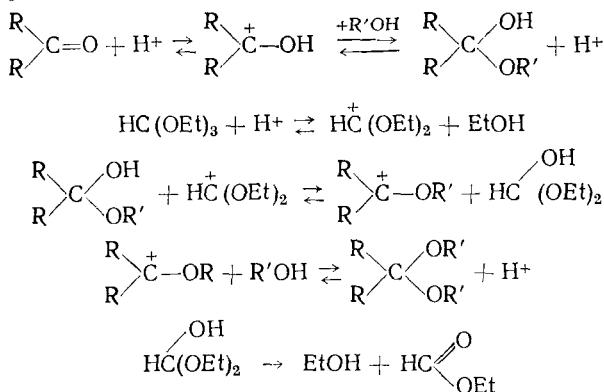
сначала образуется этиловый эфир N-фенилформимида (X), а затем — N-этилформанилид (XI):



X способно переходить в **XI** и в отсутствие ортоэфира, однако наличие ортоэфира вызывает повышение выхода **XI**. При обратке **X** серной кислотой и изоамилортоформиатом образуется смесь N-этил- и N-изоамилформанилидов. Паратолуолсульфокислота также катализирует это превращение, но выход **XI** мал, в то время как с HCl реакция не идет. Эти факты согласуются с последовательностью реакций, выраженных выше-приведенной схемой, которая учитывает межмолекулярный характер перехода **X** в **XI**. Метод Робертса и Фогта может быть рекомендован для синтеза N-моноалкилинилов через соответствующие форманилиды, выходы хорошие^{51, 52}.

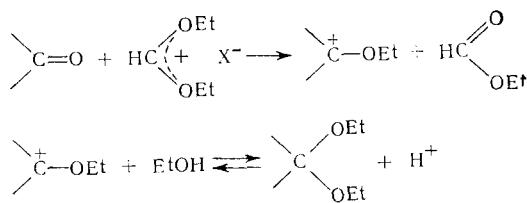
V. СИНТЕЗ АЦЕТАЛЕЙ И ЭФИРОВ ЕНОЛОВ

Метод синтеза ацеталей и кеталей из соответствующих карбонильных соединений, ортоформиатов и спиртов, разработанный Клайзеном⁵³, впоследствии нашел широкое применение. Образование ацеталей и кеталей относится к типу кислотно-катализируемых реакций, причем предполагается, что донором алcoxильных групп для ацеталей является спирт, а не ортоэфир⁵⁴:



Как обнаружили Кабус⁵⁵ и Димрот⁵⁶, диэтоксикарбониевые соли, полученные по методу Меервейна¹⁰ из этилортоформиата, являются очень активными алкилирующими агентами. В частности, при смешении этих солей с альдегидами или кетонами происходит O-этилирование последних с образованием этоксикарбониевых солей с выходами, близкими к количественным. Это означает, что возможно прямое взаимодействие

диалкоксикарбониевых катионов с карбонильным соединением:



Конечно, есть вероятность того, что реакция протекает сразу по двум указанным механизмам с образованием одного и того же конечного продукта.

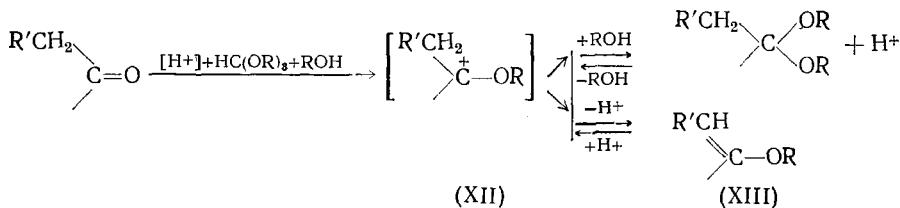
В качестве катализаторов при синтезе ацеталий и кеталий применяют солянную, серную, фосфорную кислоты, *p*-толуолсульфокислоту, хлорид, сульфат или нитрат аммония, хлорид железа и другие реагенты. Такие катализаторы, как сульфат и нитрат аммония, хлориды моно-, ди- и триэтиламина, более эффективны, чем хлористый аммоний. Удовлетворительные результаты дают хлориды магния и цинка. Хлориды щелочных металлов неэффективны. Органические кислоты также обладают катализитическим действием, но значительно более слабым, чем минеральные. Их каталитическая активность убывает в ряду: щавелевая кислота, муравьиная кислота, уксусная кислота.

Для получения ацеталий чаще всего используют этилортормиат. Другие алкилортормиаты дают меньшие выходы, а этилортоацетат не реагирует вовсе⁵⁷. Бензальдегид и его замещенные, независимо от природы заместителя, образуют ацетали с выходами, близкими к количественным^{53, 58}. Кетали жирноароматических кетонов типа ацетофенона получают с выходами до 90%^{54, 59}. С меньшими выходами (иногда, правда, достигающими 80%) образуются ацетали жирных⁵⁸ и α , β -ненасыщенных альдегидов и кетонов^{60, 61}.

Скорость образования кеталий уменьшается с увеличением молекулярного веса кетонов. Кетоны с разветвленной углеродной цепью реагируют медленнее кетонов с *n*-алкильными радикалами, а метил-*трет*-бутилкетон уже совсем не реагирует с эфиром ортомуравьиной кислоты^{3, 62}.

Вопросы получения ацеталий и кеталий подробно освещены в монографиях Поста¹, Губена³ и частично в работах^{2, 4, 5}.

Процессом, конкурирующим с образованием ацеталий, по-видимому, является образование эфиров енолов за счет реакции элиминирования:

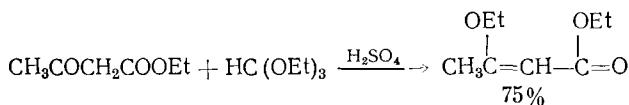


Как видно из схемы, синтез ацеталий и эфиров енолов непременно протекает через промежуточное образование карбоксониевого катиона (XII).

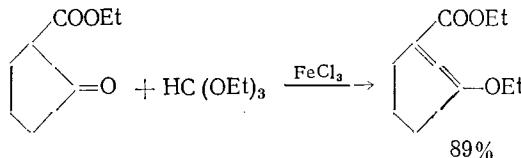
Будучи продуктами конкурирующих реакций, ацетали и виниловые эфиры, как правило, сопутствуют друг другу, при этом их относительные количества зависят от условий процесса и строения карбонильной компоненты.

Наличие электроотрицательной группировки у α -углеродного атома карбонильного соединения увеличивает подвижность α -метиленовых атомов водорода и тем самым облегчает переход от карбониевого иона (XII) к виниловому эфиру (XIII). Легкость образования эфиров енолов хорошо коррелирует со склонностью карбонильного соединения к енолизации. Благоприятные условия для образования виниловых эфиров создаются при длительном нагревании смеси ортоэфира и карбонильного соединения в присутствии кислот. Из кислот наиболее специфично в этом плане действует *p*-толуолсульфокислота.

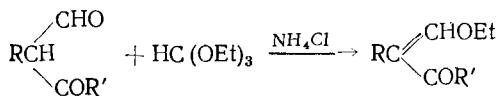
Чрезвычайно легко эфиры енолов образуются из β -дикарбонильных соединений, что объясняется не только увеличением кислотности α -метиленовых атомов водорода, но и появлением группировки $O=C-C=O$, содержащей сопряженные двойные связи. Так, β -этоксикротонат получается из ацетоуксусного эфира в присутствии нескольких капель серной кислоты⁶³:



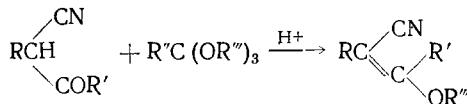
Аналогично реагируют эфиры циклических β -кетокислот⁶⁴:



Еще более легко еноловые эфиры получаются из β -кетоальдегидов^{65, 66}:

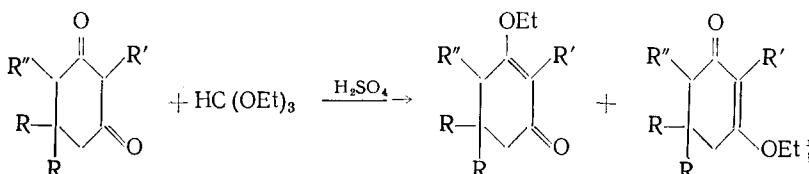


Роль группировки, активирующей метиленовое звено, может выполнить сильно электроотрицательная цианогруппа⁶⁷:

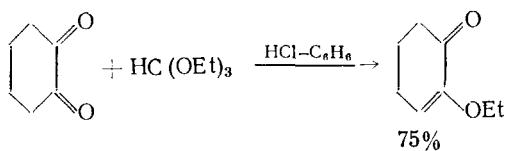


(R и R'=H, алкил или арил; R''=H или алкил; R'''=алкил).

Циклические кетоны более склонны к образованию эфиров енолов, чем соединения с открытой цепью. Описан общий метод получения моноеноловых эфиров замещенных циклогександионов-1,3⁶⁸:

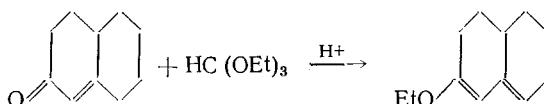


Моноеноловый эфир циклогександиона-1,2 может быть получен в растворе бензола, насыщенного хлористым водородом⁶⁹:



Сопряжение кетогруппы с бензольным ядром облегчает образование циклических эфиров енолов. Так, из α -тетралона еноловый эфир получается уже при комнатной температуре⁷⁰.

При образовании эфиров енолов в ряду неароматических полициклических соединений возникновение новой двойной связи происходит таким образом, чтобы создалась (или не утратилась) цепь сопряжения. При этом очень часто происходит перемещение имеющейся двойной связи. Для примера можно привести реакцию этилортотормиата с $\Delta^1,9$ -2-октадионом⁷¹:



Образование эфиров енолов с одновременным перемещением двойной связи весьма характерно в ряду стероидов^{72, 73}.

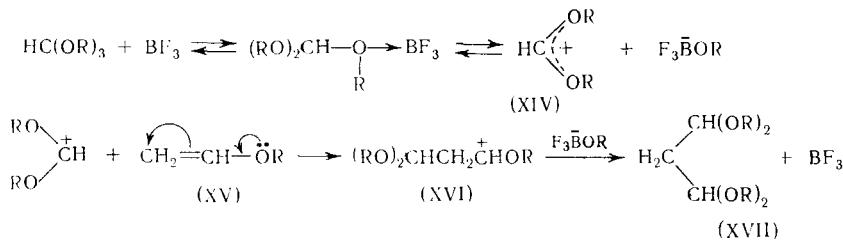
VI. РЕАКЦИИ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ И ИХ АНАЛОГАМИ

Взаимодействие ортоэфиров с виниловыми эфирами подробно освещено в весьма информативном обзоре Поварова⁷⁴. В настоящем разделе кратко изложены общие закономерности этого превращения, а основное внимание обращено на реакцию ортоэфиров с аналогами виниловых эфиров, протекающую по сходному механизму.

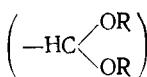
Суммарно реакция ортоэфиров с виниловыми эфирами может быть выражена схемой:



Для этого процесса, протекающего в присутствии кислотных катализаторов (BF_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 и др.), возможен ионный механизм, сходный с предложенным для аналогичного превращения в ряду ацеталей⁷⁵:



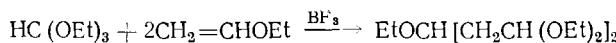
В ходе реакции, как и во многих случаях, рассмотренных выше, возникает реакционноспособный диаллоксикарбониевый катион (XIV), атакующий, β -углеродный атом винилового эфира (XV), двойная связь которого активирована вследствие $+M$ -эффекта аллоксигруппы. В результате в молекулу винилового эфира внедряется ацетальный фрагмент



с последующим присоединением алcoxигруппы к

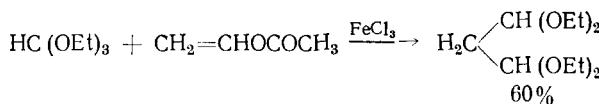
карбониевому катиону (XVI). Конечные продукты (XVII) представляют собой тетраацетали β -дикарбонильных соединений.

Нежелательным конкурирующим процессом является катионная полимеризация виниловых эфиров. Кроме того, карбокатион (XVI) может вступать в дальнейшее взаимодействие с виниловым эфиром, в результате чего образуются аддукты большего молекулярного веса. Однако поскольку активность катиона (XIV) обычно выше активности катиона (XVI), реакция идет преимущественно с образованием тетраацетала (XVII), даже при молярном соотношении компонентов 1:1, и не так сильно зависит от количества ортоэфира⁷⁶. Несмотря на это, для обеспечения более высоких выходов моноаддуктов (XVII) все же лучше брать избыток ортоэфира. В условиях избытка винилового эфира могут быть выделены и более высокомолекулярные аддукты, например, 1,1,3,5,5-пентаэтоксипентан⁷⁶:

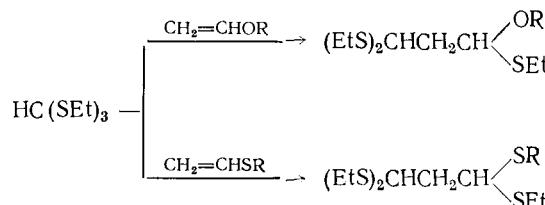


Поваров⁷⁴ на основании литературных данных определил, что по степени активности в рассматриваемой реакции ортоэфиры занимают место между предельными и α , β -ненасыщенными ацеталями и сходны с ацеталями ароматического ряда. Поэтому ортоэфиры легко и с хорошими выходами образуют моноаддукты с незамещенными и β -замещенными виниловыми эфирами. С более реакционноспособными α -алкилзамещенными виниловыми эфирами выход моноаддуктов падает примерно вдвое, а количество полимерных продуктов возрастает. Наконец, в случае чрезвычайно активных аллоксидиенов катионная полимеризация становится преобладающей, и аддукты с ортоэфирами не образуются совсем. Ортоформиаты в реакциях с виниловыми эфирами, как и следовало ожидать (см. главу II), оказываются более активными, чем ортоацетаты⁷⁷.

Из разнообразных тетраацеталей, полученных реакцией ортоэфиров с виниловыми эфирами, особо следует выделить труднодоступные другими методами тетраацетали малонового диальдегида, являющиеся важными полупродуктами в ряде синтезов гетероциклических систем. Простой способ получения тетраацетала малонового диальдегида из доступных соединений состоит в конденсации винилацетата с этилортоформиатом, протекающей с обменом ацетокси- на этоксигруппу⁷⁸:



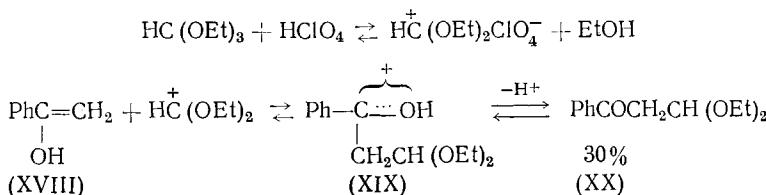
Аналогично с виниловыми эфирами⁷⁹ и винилсульфидами⁸⁰ реагируют тиоортогоэфиры:



Подобное превращение идет и в ряду азотистых аналогов ортоэфиров и енамидов⁸¹:

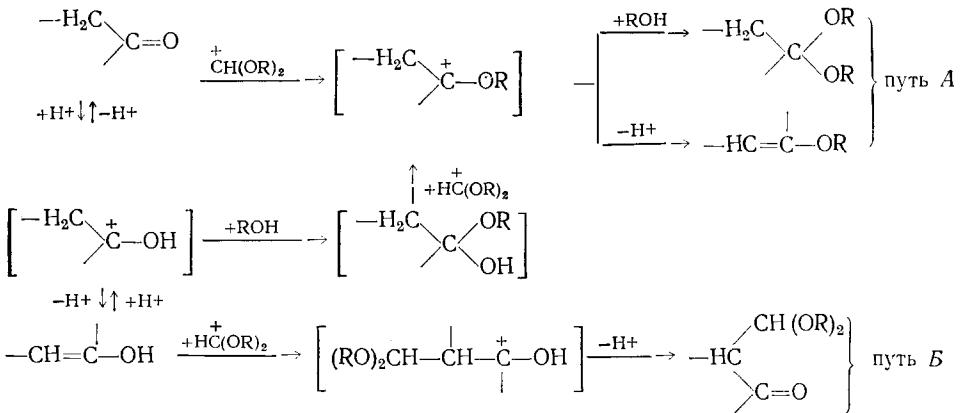


Реакция ортоэфиров с кетонами в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафтса приводит к образованию диалкилацеталей β -кетоальдегидов^{15, 82}. Роль винилового эфира в этой реакции выполняет енольная форма кетона (XVIII). Сущность превращений удобно проследить на примере взаимодействия этилортоформиата с ацетофеноном, в результате которого образуется диэтилацеталь бензоилкуссного альдегида (XX):



Особенность этой реакции состоит в том, что стабилизация промежуточного катиона (**XIX**) осуществляется не присоединением RO-радикала, как в случае виниловых эфиров, а отщеплением протона. В результате образуются не тетраацетали, а диэтилацетали β -дикарбонильных соединений. Конкурирующей реакцией является образование кеталей.

Суммарно все описанные выше реакции ортоэфиров с кетонами в кислой среде могут быть представлены общей схемой. На схеме для упрощения не показана обратимость реакций:

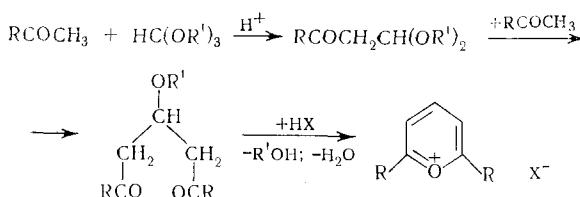


Таким образом, двойственная реакционная способность диалкоксикарбониевых катионов проявляется в том, что они способны к O -алкилированию (путь *A*) с образованием кеталей (или эфиров енолов) и к С-формилированию точнее, происходит введение фрагмента $\text{HC}(\text{OR})_2$ с образованием β -кетоацеталей (путь *B*).

На характер и соотношение конечных продуктов большое влияние оказывает количество кислотного агента. В присутствии катализитических доз кислоты реакцию удалось провести с ограниченным числом кетонов¹⁷. При этом кроме диэтилацетала бензоилкуссного альдегида (XX) с не-

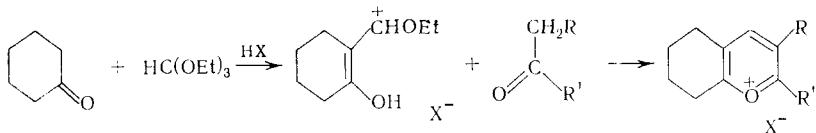
значительными выходами получены лишь диэтилацетали *p*-метокси- и *p*-этоксибензоилуксусных альдегидов.

В случае алифатических и алициклических кетонов реакцию вообще не удается остановить на стадииmonoаддукта типа (XX), а идут более глубокие превращения. Так, в результате конденсации двух молекул кетона с ортоэфиром в присутствии молярных количеств кислоты образуется 1,5-дикетон, который в условиях реакции циклизуется в пирилиевый катион:

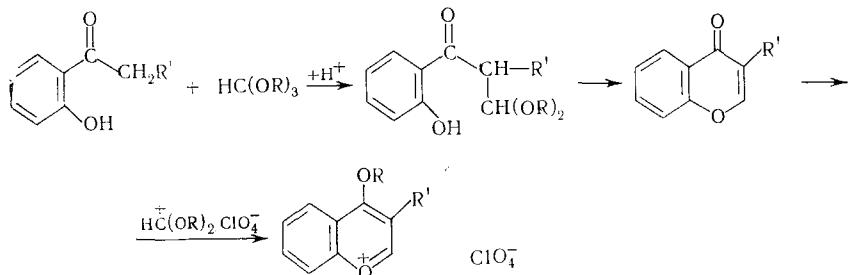


Эта реакция послужила основой метода синтеза солей пирилия, имеющего общий характер. В качестве кислотных агентов используют 70%-ную хлорную, 98%-ную серную кислоту, эфират трехфтористого бора, сухой хлористый водород, хлористый алюминий, хлорное железо и др.⁸³

Показано¹⁷, что наибольшей активностью в этой реакции обладают ортоформиаты. Выходы солей пирилия падают с ростом длины цепи алкильных радикалов в молекуле ортоформиата. Ортоэфиры алкилкарбоновых кислот образуют соли с малым выходом. В реакцию вступают жирноароматические, алициклические и некоторые алифатические кетоны. Выходы солей пирилия, как правило, хорошие. В случае алициклических кетонов удалось осуществить перекрестную конденсацию⁸⁴:

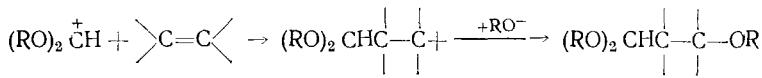


При использовании *o*-оксиарилалкилketонов, вероятно, вначале происходит циклизация промежуточных ацеталей β -кетоальдегидов с образованием хромонов, которые претерпевают алкилирование, превращаясь в 4-алкоксихромилиевые соли. Последние при гидролизе с высокими выходами дают хромоны и изофлавоны (в том числе и природные)^{17, 85, 86}:

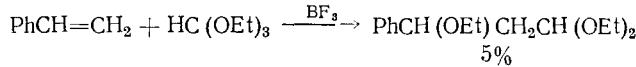


Механизм реакции виниловых эфиров с ортоэфирами с полным правом может быть перенесен на реакцию ортоэфиров сoleфинами. Разница состоит в том, что присоединение к одному из углеродных атомов при двойной связи происходит не за счет активирующего и направляющего

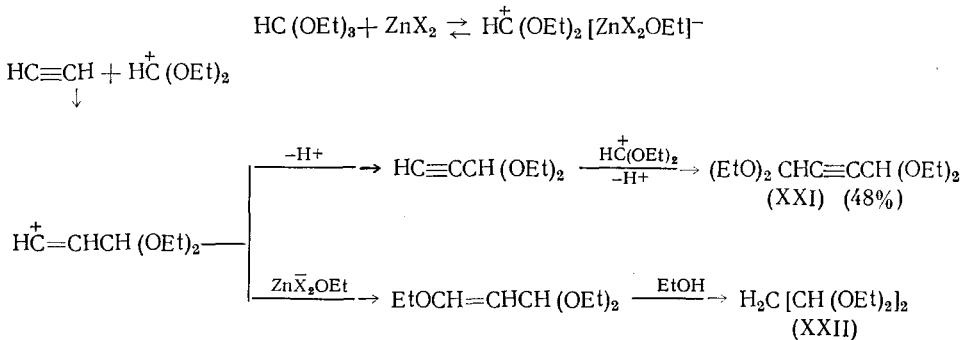
действия алcoxигруппы, как в виниловых эфирах, а вследствие поляризации двойной связи, индуцируемой карбокатионом:



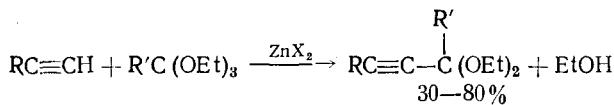
Известно⁸⁷, что ортоэфиры присоединяются к изобутилену и циклопентадиену. Стирол в присутствии BF_3 конденсируется с этилортотоформиатом⁷⁷ и этилтиоортотоформиатом⁸⁷:



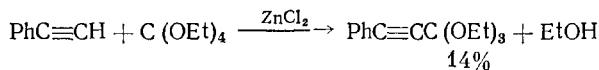
Ацетилен взаимодействует с этилортотоформиатом в присутствии галогенных солей цинка^{88, 89}, причем наряду с главным продуктом реакции — тетраэтилацеталем ацетилендиальдегида (XXI) — побочно образуется тетраацеталь малонового диальдегида (XXII):



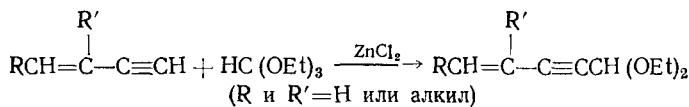
Реакция носит общий характер. Алкил- и арилацетилены взаимодействуют с этилортотоформиатом, этилортотоацетатом, этилортовалератом с образованием диэтилацеталей соответствующих ацетиленовых альдегидов и кетонов:



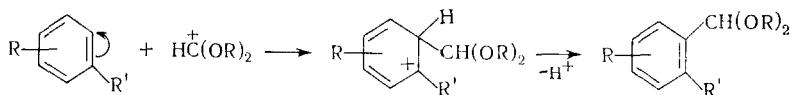
Наибольшие выходы (до 80%) достигаются при использовании этилортотоформиатов. В случае ортоэфиров алкилкарбоновых кислот выходы уменьшаются примерно вдвое. Этилортокарбонат дает ацетиленовые ортоэфиры с малым выходом, например:



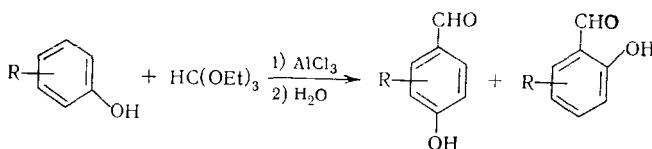
Замещенные винилацетилены также вступают в реакцию с этилортотоформиатом⁹⁰:



Весьма большой интерес представляет группа реакций, включающих взаимодействие диалкоксикарбокатиона с бензоидными или гетероциклическими системами. Протекают они по общему механизму электрофильтного замещения в ароматическом ряду.

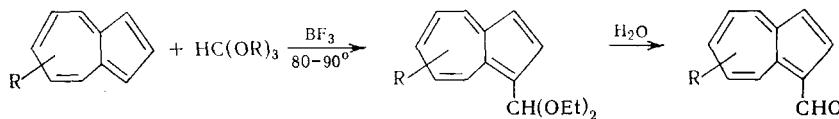


В 1963 г. был предложен новый метод формилирования фенолов ортомуравыным эфиром в присутствии хлористого алюминия⁹¹:

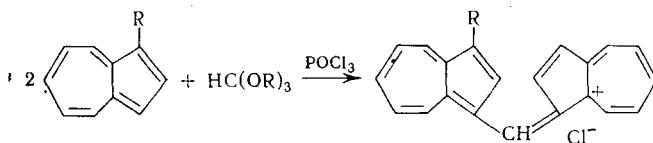


Метод проверен на большой серии фенолов, метилфенолов и нафтолов⁹² и благодаря своей простоте имеет большое преимущество перед ранее применявшимися способами формилирования указанных соединений.

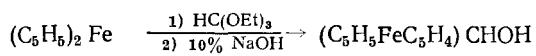
В присутствии кислотных катализаторов (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4) азулен и его алкилзамещенные производные реагируют с алкилортотформиатами с образованием соответствующих производных азулен-3-альдегида⁹³:



В присутствии POCl_3 взаимодействие этилортотформиата или этилтиоортотформиата с азуленами приводит к азуленмонометиновым красителям⁹⁴:



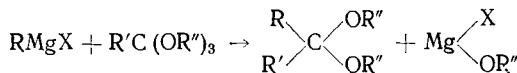
При нагревании ферроцена с избытком ортоэфира в присутствии AlCl_3 происходит реакция по схеме⁹⁵:



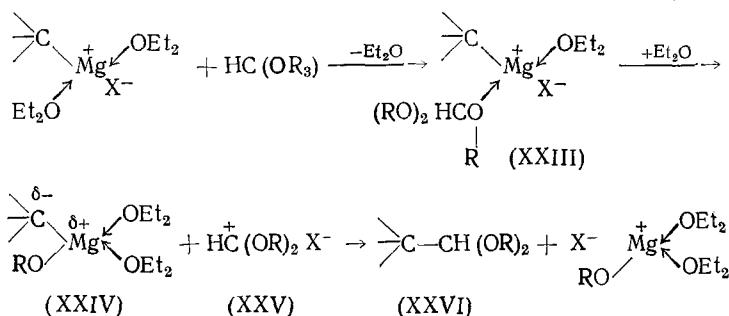
Алкилзамещенные пирролы⁹⁶, 2-этоксипирролы⁹⁷, индолы⁹⁸ и 2-этоксииндолы⁹⁹ реагируют с этилортотформиатом в присутствии кислот (HCl , HBr , BF_3) с образованием монометиновых производных.

VII. РЕАКЦИИ С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ортоэфиры взаимодействуют с металлоорганическими соединениями по схеме:



При этом из ортоформиатов образуются ацетали, а из эфиров других ортокарбоновых кислот — кетали. В случае ортуугольных эфиров продуктами реакции являются эфиры ортокарбоновых кислот. По-видимому, первая стадия реакции заключается в образовании координационного комплекса (XXIII) металлоорганического соединения с ортоэфиром за счет вытеснения молекулы растворителя^{1, 100}. В дальнейшем комплекс распадается на аллоксилированное металлоорганическое соединение (XXIV) и диаллоксикарбониевую соль (XXV). Взаимодействие между этими промежуточными частицами приводит к ацеталю (XXVI).



В этой реакции роль кислотного активатора ортоэфира выполняет магнийорганическое соединение.

Описываемый метод ацилирования ортоэфирами предложил Чичибин¹⁰¹. Синтез проводят кипячением смеси компонентов 1:1 в эфире или в более высококипящих растворителях. Иногда для успешного протекания реакции после добавления ортоэфира к раствору металлоорганического соединения растворитель бывает нужно испарить. Часто выделяют не сами ацетали, а соответствующие альдегиды или кетоны, проводя гидролиз реакционной смеси. Реакция может не останавливаться на стадии образования ацеталей, так как последние в определенных условиях также способны обменивать аллоксигруппу на органический радикал металлоорганического соединения. Труднее всего реагируют метиленацетали и ацетали алифатических альдегидов, легче — ацетали ароматических альдегидов и наиболее легко — кетали³. В некоторых случаях замены могут подвергаться все аллоксигруппы ортоэфира, в результате чего образуется углеводород¹⁰².

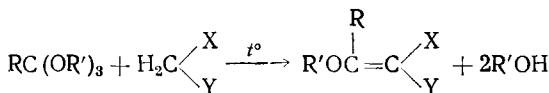
Наиболее легко заменяется первый алкосил. Эта реакция экзотермична. Для замены второго и тем более третьего алкосила требуется повышенная температура.

Металлоорганические соединения алифатического ряда образуют ацетали с меньшими выходами, чем ароматические производные. Выходы алифатических ацеталей уменьшаются с ростом длины алифатической цепи. Ортоформиаты в этой реакции проявляют большую активность, чем ортоэфиры алкилкарбоновых кислот. В общем этот способ оказался удобным для синтеза альдегидов и кетонов алифатического^{1, 103}, жирноароматического¹⁰⁴, непредельного¹⁰⁵, ацетиленового¹⁰⁶, ароматического¹⁰⁷ и гетероциклического¹⁰⁸ рядов. Более подробные сведения об этой реакции и условиях ее проведения приведены в монографиях^{1, 109}.

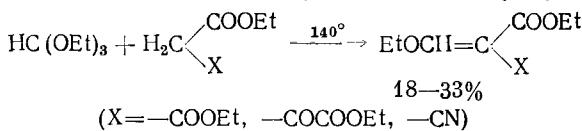
VIII. РЕАКЦИИ ОРТОЭФИРОВ С ВЕЩЕСТВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНОЕ МЕТИЛЕНОВОЕ ЗВЕНО

1. Взаимодействие ортоэфиров с метиленовыми соединениями алифатического ряда

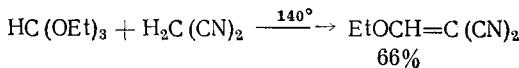
Ортоэфиры реагируют с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, по схеме:



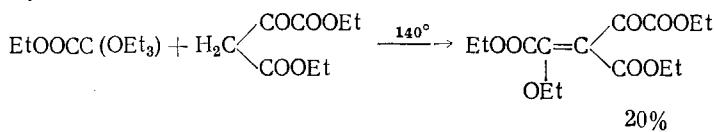
Заместители X и Y должны быть электроотрицательными ($-\text{COOR}$, $-\text{COR}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$) и могут быть одинаковыми или разноименными. Реакция идет при нагревании (140 — 150°) метиленового соединения с небольшим избытком ортоэфира. Описано ¹¹⁰ взаимодействие этилортоформиата с ацетоуксусным, щавелевоуксусным и циануксусным эфирами:



Этилортоформиат ¹¹⁰ и этилортоацетат ¹¹¹ с малононитрилом, проявляющим наибольшую активность в этой реакции, образуют соответствующие этоксиметиленовые производные с хорошими выходами:

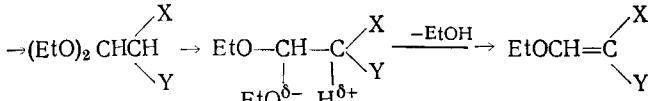
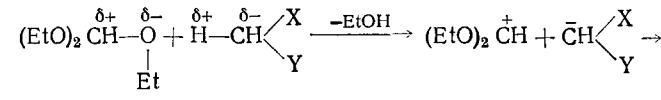


Триэтоксиэтилацетат вступает в реакцию со щавелевоуксусным эфиром ¹¹⁰:



Пост и Эриксон ¹¹², а также Джонс ¹¹⁰ считают, что отщеплению спирта от ортоэфира должна предшествовать дополнительная поляризация связи C—O ортоэфира под действием кислотных атомов водорода метиленового соединения.

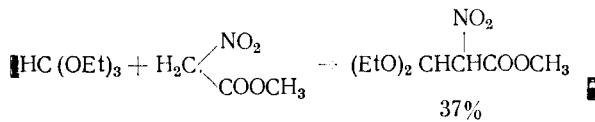
Не исключено, что на некоторых стадиях реакция носит ионный характер:



(XXVII)

(XXVIII)

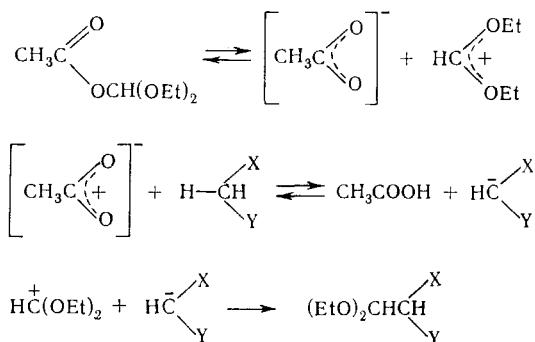
Промежуточный ацеталь (XXVII) в некоторых случаях был выделен как конечный продукт реакции. Так, при нагревании этилового эфира нитроуксусной кислоты с небольшим избытком этилортоформиата образуется диэтилацеталь нитрокарбметоксиуксусного альдегида ¹¹³:



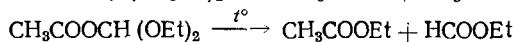
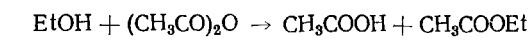
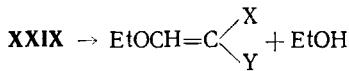
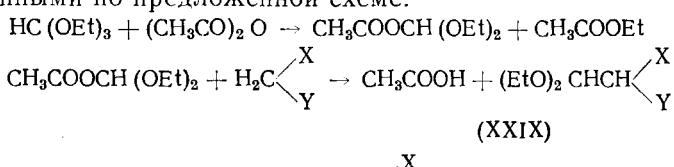
При нагревании ацетала до 170° отщепляется вторая молекула спирта и получается этоксиметиленовое производное (XXVIII) ($X=\text{NO}_2$, $Y=\text{COOEt}$).

Аналогично с 18%-ным выходом синтезирован диэтилацеталь 2,2-дinitропропионового альдегида. Рассмотренный метод, вследствие невысоких выходов алкоксиметиленовых соединений, имеет небольшое практическое значение. В лабораторной практике для синтеза алкоксиметиленовых соединений используют вариант, впервые предложенный еще Клайзеном¹¹⁴ и дающий превосходные результаты. По этому способу смесь ортоэфира и метиленового соединения кипятят в избытке уксусного ангидрида, который выступает в роли активатора ортоэфира, образуя реакционноспособный диэтоксиметилацетат, и, кроме того, способствует смещению реакции в нужном направлении, связывая отщепляющийся спирт.

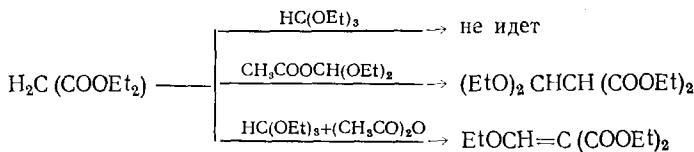
Повышенная активность диэтоксиметилацетата в этой реакции по сравнению с этилортоФормиатом объясняется тем, что ацетат-анион более устойчив, чем алкоголят-анион. Поэтому диэтоксиметилацетат должен в значительной степени подвергаться термической диссоциации, а возникающий при этом ацетат-анион вполне может осуществлять депротонизацию метиленовой группы:



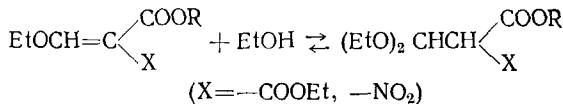
Джонс¹¹⁵, тщательно разделив все продукты реакции этилортоФормиата со щавелевоуксусным эфиром в уксусном ангидриде и определив их количества, предложил схему последовательных превращений, объясняющих образование всех выделенных соединений (этилацетат, этилформиат, уксусная кислота и этоксиметиленщавелевоуксусный эфир). Найденные им количественные соотношения находятся в полном соответствии с рассчитанными по предложенной схеме:



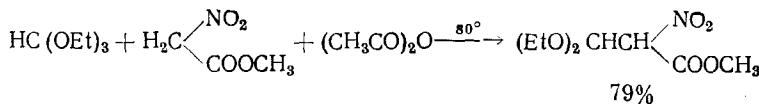
На схеме Джонса также отражены два существенно важных момента, о которых уже упоминалось выше. Во-первых, активирующее действие уксусного ангидрида проявляется лишь на стадии образования ацеталия (XXIX). Во-вторых, в следующей стадии при отщеплении спирта от **XXIX** уксусный ангидрид служит только для связывания отщепляющегося спирта, смешая, таким образом, реакцию вправо. Эти предположения подтверждаются тем, что малоактивное метиленовое соединение — диэтилмалонат — в отсутствие уксусного ангидрида не реагирует с ортоэфирами¹¹⁰, но взаимодействует с диэтоксиметилацетатом с образованием лишь ацеталия формилмалоната¹¹⁶, а этоксиметиленмалонат получается только при нагревании в избытке уксусного ангидрида¹¹⁷:



Утверждение, что при образовании этоксиметиленового соединения из **XXIX** уксусный ангидрид выполняет роль агента, связывающего спирт, согласуется с обратимостью этой стадии в отсутствие уксусного ангидрида^{116, 118}:



Следует также заметить, что уксусная кислота, образующаяся в процессе реакции, естественно, катализирует отщепление спирта от **XXIX**. В мягких условиях **XXIX** может быть выделено даже в присутствии уксусного ангидрида¹¹⁸:



Описано приготовление этоксиметиленовых производных в уксусном ангидриде из щавелевоуксусного эфира, трифторацетоуксусного эфира, этилацетилпирувата¹¹⁵, нитроуксусного эфира¹¹⁹, ацетилацетона¹¹³, этоксиацетилацетона¹²⁰, ацетоуксусного эфира^{113, 121}, этилового эфира ацетондикарбоновой кислоты¹²², циануксусного эфира^{123, 124}, замещенных амидов циануксусной кислоты^{125, 126}, малононитрила^{127, 128} и бензоилуксусного эфира^{129, 130}.

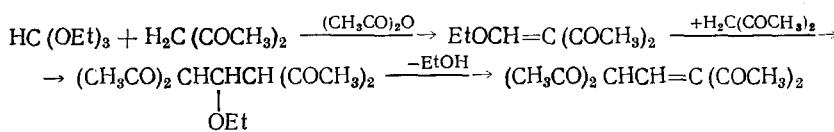
Реакционная способность метиленовых соединений в реакциях с ортоэфирами тем выше, чем больше электроотрицательность группировок X и Y. Наибольшей электроотрицательностью обладает группа —CN, менее электроотрицательна группа —COR и наименьшая электроотрицательность у группы —COOR.

В случае малоактивных метиленовых соединений приходится применять кислотный катализ. Так, при длительном кипячении в присутствии хлористого цинка получают этоксиметилендиэтилмалонат с хорошим выходом^{131, 132}.

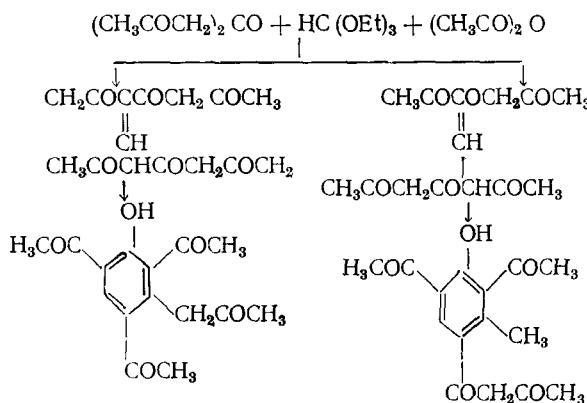
Благодаря возможности создания системы сопряженных связей удается провести реакцию ортомуравиного эфира с этилпируватом¹³³. Описано взаимодействие ортоэфиров с 1,3-циклогександионом¹³⁴ и 1,3-индандиноном¹³⁵.

Взят патент¹³⁶ на метод синтеза алcoxиметиленовых соединений реакцией ортоэфиров с метиленовыми соединениями в присутствии небольших количеств ледяной уксусной кислоты как катализатора с непрерывной отгонкой образующегося спирта.

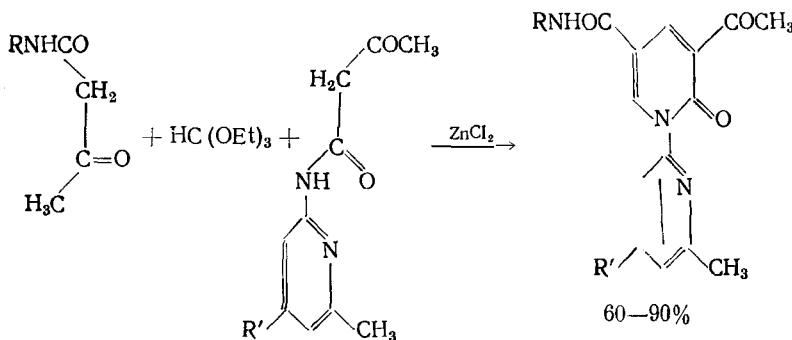
При длительном нагревании ортоэфиров с метиленовыми соединениями в уксусном ангидриде происходит конденсация одной молекулы ортоэфира с двумя молекулами дикетона или кетоэфира¹¹⁴:



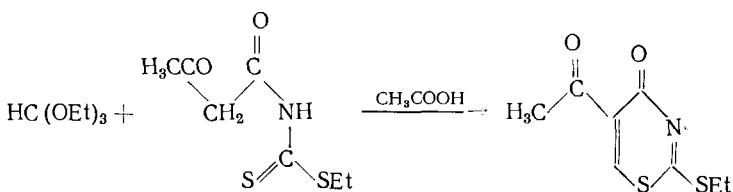
При взаимодействии диацетилацетона с этилортотормиатом в уксусном ангидриде образуется смесь изомеров, циклизующихся в условиях реакции в соответствующие фенолы¹³⁷:



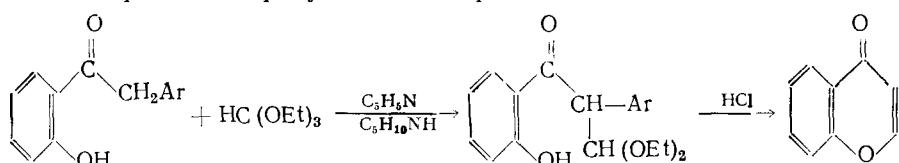
При кипячении в спирте в присутствии ZnCl_2 циклические продукты получены из замещенных амидов ацетоуксусной кислоты¹³⁸:



При наличии в молекуле метиленового соединения еще одной реакционноспособной функции может происходить внутренняя циклизация¹³⁹:

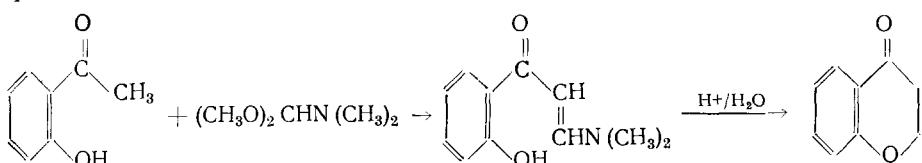


Метиленовая группа в соединениях, содержащих кетобензильную группировку, также оказывается достаточно активной для взаимодействия с ортоэфирами в присутствии основных катализаторов. На этом основан разработанный в 1949 г. метод синтеза изофлавонов конденсацией ортомуравьинного эфира с ортооксиарилбензилкетонами при нагревании в пиридине в присутствии пиперидина¹⁴⁰:



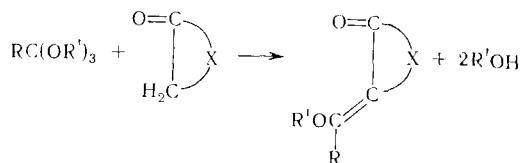
Впоследствии метод нашел широкое применение для синтеза разнообразных природных изофлавонов и их аналогов, получаемых с высокими выходами.

Модификация рассмотренного способа применена для синтеза хромона, где вместо ортоэфира использовался диметилацеталь диметилформамида, выполняющий одновременно роль реагента и основного катализатора⁹:

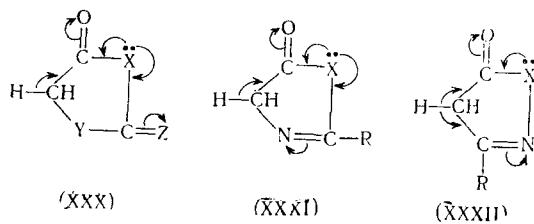


2. Конденсация ортоэфиров с гетероциклическими кетометиленовыми соединениями

В реакцию с ортоэфирами вступают пятичленные и шестичленные кетометиленовые соединения с одним или двумя гетероатомами. При этом образуются гетероциклические аллоксиалкиленовые производные:



Разнообразные пятичленные гетероциклические системы, вступающие в эту реакцию, соответствуют одной из структур¹³⁵, представленных ниже:



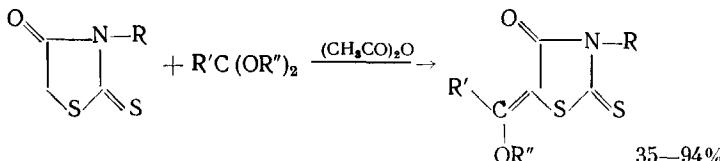
В первых двух типах (XXX и XXXI) активация атомов водорода метиленового звена в основном осуществляется за счет действия соседней электроотрицательной кетогруппы и в незначительной степени под влиянием фрагмента Y (XXX, Y=O, S, NR) или $\text{—N}=\text{C}\backslash$ (XXXI) за счет *I*-эффекта. Группировка X (O, S, NR), снижает электроотрицательность кетогруппы (*+M*-эффект), оказывает пассивирующее влияние на метиленовое звено. Пассивация в структурах (XXX) и (XXXI) ослабляется влиянием другой, мезомерной с X электроотрицательной группировкой $\text{—C}=\text{Z}$ или >C=N— .

В гетероциклических соединениях типа (XXXII) метиленовая группа активируется сразу двумя сильно электроотрицательными фрагментами —C=O и —C=N , что приводит к значительному увеличению активности соединений этого типа по сравнению с XXX и XXXI. Поэтому, например, пиразолоны и изоксазолоны (XXXII, X=N или O) легко реагируют с ортоэфирами в отсутствие уксусного ангидрида, в то время как для соединений, описываемых формулами (XXX) и (XXXI), необходимо кипячение в среде уксусного ангидрида¹³⁵.

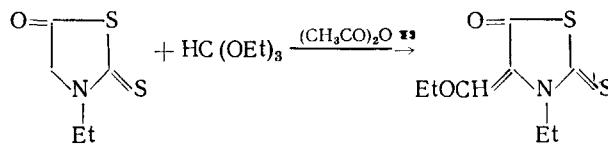
Стерические факторы также важны в реакциях ортоэфиров, отличных от ортоформиатов, с такими кетометиленовыми соединениями, у которых смежный с метиленовой группой атом несет заместитель. Этот эффект может быть показан на примере 3-этил-2-тиотиазолид-5-она, который конденсируется с этилортоФормиатом, образуя плоское 4-этоксиметиленовое производное, но не реагирует с этилортоАцетатом. Аналогичное явление наблюдается для 1,3-дизамещенных 2-тиогидантоинов (XXX, X и Y=NR, Z=S) и других соединений структуры (XXX) с объемной группировкой Y.

Пиразолоны (XXXII, X=NR) и изоксазолоны (XXXII, X=O), обладающие более высокой реакционной способностью, взаимодействуют с этилортоАцетатом и этилортоПропионатом, но дают нестабильные по пространственным соображениям алcoxсиалкилидензамещенные. ЭтилтиоортоФормиат не удается ввести в реакцию с рассмотренными выше типами кетометиленовых соединений. Уксусный ангидрид в этой реакции выполняет такую же роль, как и в случае рассмотренных выше ненесущих метиленовых соединений.

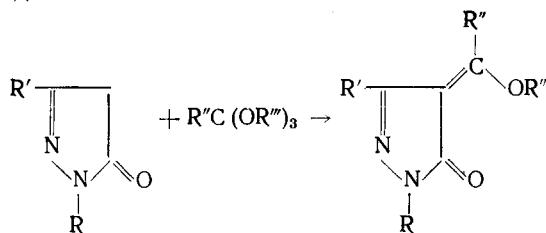
Разработан общий метод синтеза 3-замещенных 5,1'-алcoxсиалкилиден-2-тиотиазолид-4-онов кипячением 3-R-роданина (R=арил-, алкил-, бензил-, циклогексил-, аллил- и этоксикарбометил) в избытке ортоэфира и уксусного ангидрида^{135,141,142}:



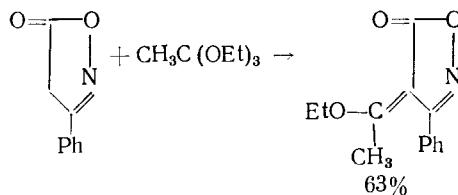
Наибольшие выходы продуктов достигаются в случае метил- и этилортоацетатов, несколько худшие результаты получены при использовании метил- и этилортоФормиатов и этилортопропионата. При нагревании смеси 3-этил-2-тиотиазолид-5-она с этилортоФормиатом и уксусным ангидридом происходит реакция¹³⁵:



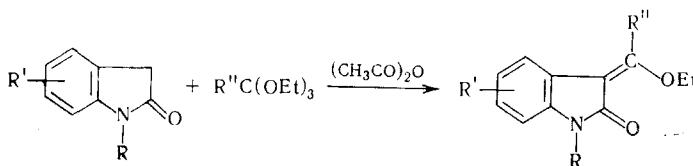
При кипячении с ортоэфирами в уксусном ангидриде¹⁴² или без него¹⁴³ 1,3-дизамещенные пиразолоны-5 легко образуют 4-алкоксиалкилиденпроизводные:



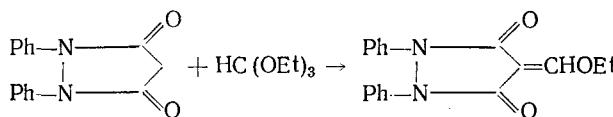
Аналогично в отсутствие уксусного ангидрида 3-фенилоксазолон-5 реагирует с этилортоАцетатом с образованием нестабильного 4,1'-этоксиэтилиден-3-фенилоксазол-5-она¹³⁵:



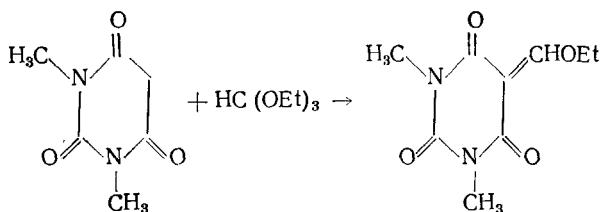
Описана конденсация ортоэфиров с оксиндолом¹⁴⁴ и его производными¹⁴⁵, в которых наличие бензольного ядра вызывает дополнительную активацию метиленовой группы:



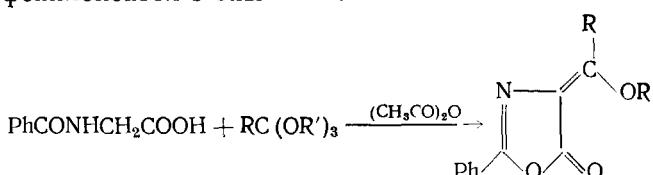
Дикетометиленовые гетероциклы также весьма активны в реакции с ортоэфирами. ЭтилортоФормиат взаимодействует с 1,2-дифенилпиразол-3,5-дионом¹⁴⁶:



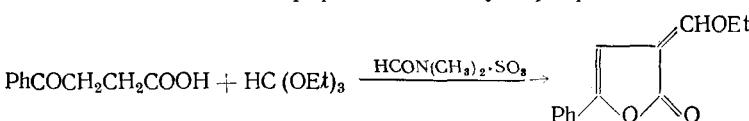
Аналогично ведет себя 1,3-диметилбарбитуровая кислота:



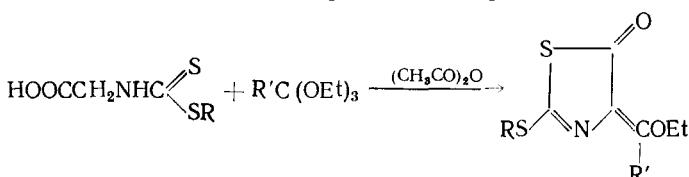
Часто синтез алcoxиалкилиденовых производных проводят в одну стадию, исходя из нециклических соединений. В таких случаях конденсации по метиленовой группе предшествует циклизация с образованием кетометиленового гетероцикла. Так, при кипячении гиппуревой кислоты с ортоэфирами в среде уксусного ангидрида получены 4,4'-алcoxиалкилиден-2-фенилоксазол-5-оны^{147, 148}:



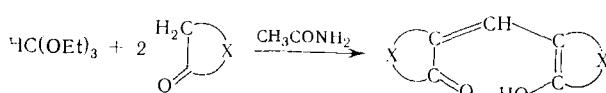
Бензоилпропионовая кислота реагирует с этилортотформиатом в присутствии комплекса диметилформамида с сульфотриоксидом¹⁴⁹:



В работе¹³⁵ для получения 4,1'-алcoxиалкилиден-2-алкилтиазол-5-онов использован N-этилмеркаптоциарбонилглицин:



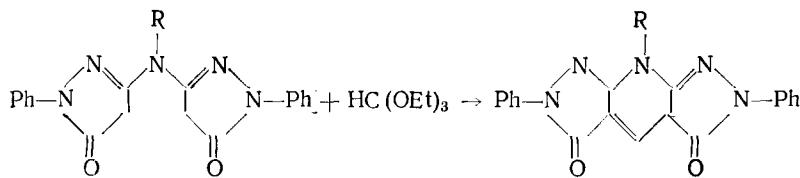
Реакция ортоэфиров с кетометиленовыми гетероциклическими соединениями в определенных условиях может приводить к так называемым оксаниновым красителям. Для таких синтезов иногда используют катализ слабым основанием (амиды, пиридин). Дээнно¹⁵⁰ разработал метод получения оксаниновых красителей из этилортотформиата и некоторых кетометиленовых гетероциклов (1-фенил-3-метилпиразолон-5, 3-этилдроздин, барбитуровая, тиобарбитуровая, 1,3-диэтилбарбитуровая и 4-аминобарбитуровая кислоты) в присутствии ацетамида:



Оксаниновые красители получены также из 2-фенилтиазолил-4-она¹⁵¹ и некоторых 3-замещенных 2-фенилпиразолонов¹⁵².

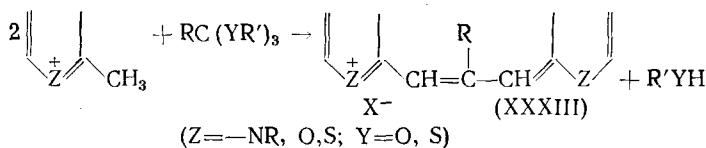
Способность ортоэфиров реагировать с кетометиленовыми гетероциклами может быть использована для циклизации некоторых соедине-

ний подходящей структуры¹⁵³:

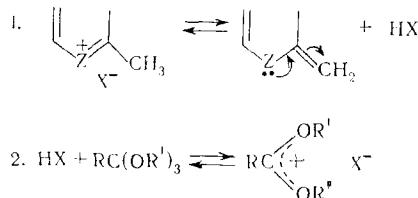


IX. СИНТЕЗЫ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Органические соединения, содержащие метильную группу, сопряженную с положительно заряженным атомом гетероциклического катиона, способны вступать в реакцию с ортоэфирами с образованием карбоксаниновых красителей (XXXIII):

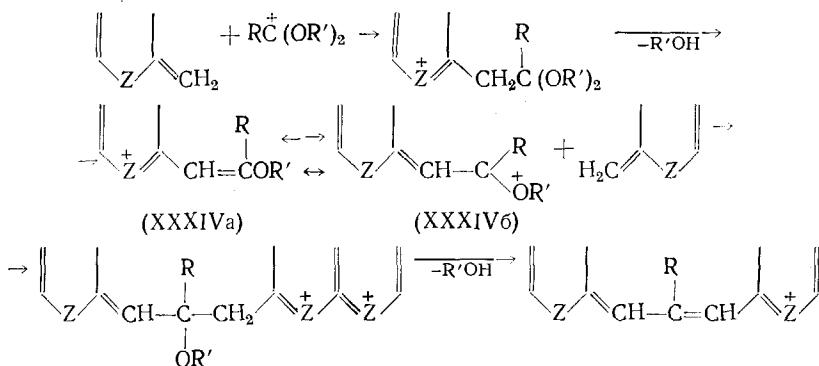


Считается¹⁵⁴, что вначале происходит диссоциация заряженной системы на метиленое основание и кислоту (HX), которая с ортоэфиром образует карбоксониевую соль. Благодаря этим последовательным процессам достигается активация обоих реагирующих компонентов:



Диссоциации способствует также применение таких растворителей, как пиридин и уксусный ангидрид.

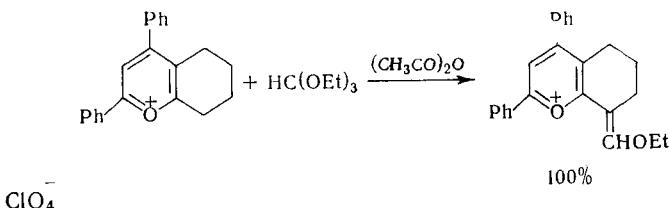
Цепь дальнейших превращений ясна из следующий схемы:



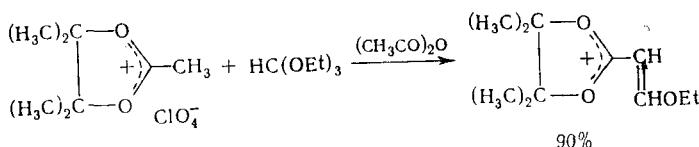
Приведенная схема справедлива и в случае тиоортогоэфиров.

Мидзuno и Танабэ показали¹⁵⁵, что синтез цианинов действительно протекает через промежуточное алкилиденовое производное (XXXIV), в пользу чего говорит также резкое снижение выходов цианиновых красителей при большом избытке ортоэфира. В некоторых случаях алко-

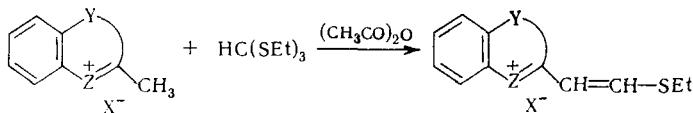
ксиалкилиденовые соединения удается выделить в качестве основного продукта реакции. Так, при кратковременном нагревании солей тетрагидробензопирилия, тетрагидроксантилия и их производных в уксусном ангидриде с избытком этилортоФормиата получены соответствующие этоксиметилензамещенные этих соединений^{156,157}:



В аналогичных условиях образуются этоксиметилендиоксоланиевые соли¹⁵⁸:



Эта реакция особенно характерна для тиоортоЕфиров. ЭтилтиоортоФормиат, например, реагирует с четвертичными солями 2-метилбензтиазола, 2-метилбензоксазола и хинальдина при кипячении в среде уксусного ангидрида¹⁵⁹:



Для синтеза цианиновых красителей используют разнообразные ортоэфиры. Ортоформиаты и тиоортоФормиаты образуют карбоцианины, содержащие незамещенную триметиновую цепь (XXXIII, R=H), а ортоэфиры высших кислот дают красители, замещенные у центрального атома углерода этой цепи.

В реакциях с ортоэфирами могут участвовать разнообразные пяти-, шести- и семичленные конденсированные с другими ядрами или моноциклические заряженные системы с одним, двумя или более гетероатомами. Простые моноядерные гетероциклы образуют цианиновые красители труднее, чем конденсированные с ароматическими ядрами.

Наибольшее число работ по синтезу цианиновых красителей относится к гетероциклам ряда тиазола.

Для конденсации использовались как замещенные моноциклические тиазолиевые соли¹⁶⁰, так и конденсированные с бензольными¹⁶¹ и гетероциклическими¹⁶² ядрами.

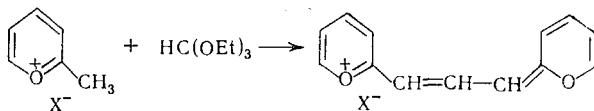
Описано применение замещенных солей имидазолия и бензимидазолия в этой реакции¹⁶³.

Пилюгин с сотр. для синтеза цианинов использовали разнообразные N-алкил- и N-арилзамещенные четвертичные соли хинальдина¹⁶⁴ и бензохинальдина¹⁶⁵.

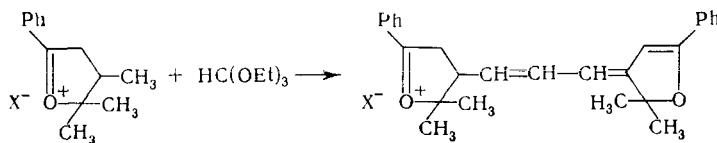
В реакцию вступают производные лепидина¹⁶⁶ и другие соединения, содержащие пиридиновое ядро¹⁶⁷.

Триметинцианины образуются из производных бензоксазола¹⁶⁸, тиенопиридина¹⁶⁹, 1,2,4-триазина¹⁷⁰, 1,4,7,9-тетрогиднадена¹⁷¹, 1,7-диазаиндена¹⁷², азепина¹⁷³, тетразола¹⁷⁴.

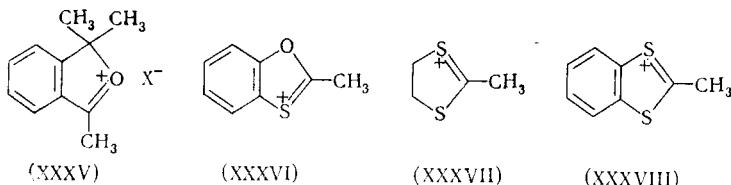
Для синтеза цианиновых красителей используют оксониевые гетероциклы или их тиоаналоги. Так, α - или γ -алкилзамещенные соли пирилия¹⁷⁵, бензопирилия¹⁷⁶ и соли 9-метилксантиния¹⁷⁷ при нагревании с этилортормиатом в пиридине или в смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой легко образуют пираниновые красители:



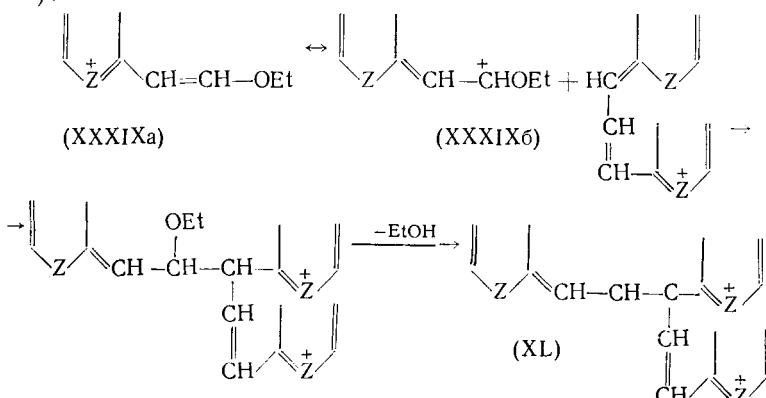
В реакции могут участвовать неароматические фурилиевые соли¹⁷⁸:



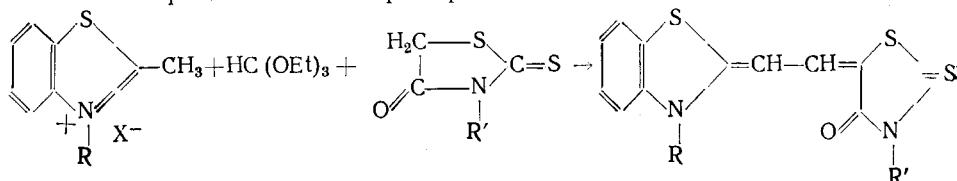
При нагревании в уксусной кислоте или в смеси уксусного ангидрида с пиридином этилортормиат реагирует с солями бензофурилия (XXXV)¹⁷⁹, бензоксантиния (XXXVI)¹⁸⁰, дитиилия (XXXVII)¹⁸⁰ и бензодитиилия (XXXIII) с образованием триметиновых красителей:



В качестве побочных продуктов при синтезе триметинцианинов почти всегда получаются трехъядерные неоцианиновые красители, для которых, как недавно показано¹⁵⁵, правильной является формула Конига (XL)¹⁵⁴. Механизм образования неоцианинов изучали японские исследователи¹⁵⁵, обнаружившие, что выход неоцианинов тем меньше, чем с большим выходом образуются триметинцианины. Это указывает на конкуренцию двух направлений связывания аллоксиметиленового катиона (XXXIX):

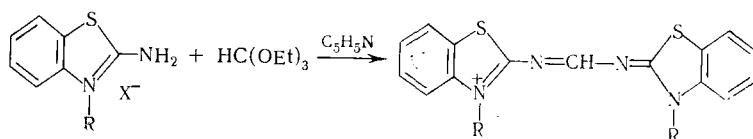


Незаряженные — так называемые мероцианиновые — красители получаются, если одним из компонентов реакции является кетометиленовое гетероциклическое соединение, а вторым — четвертичная соль азотистого гетероцикла¹⁸². Например:



Аналогично этилортотформат реагирует с барбитуровой или тиобарбитуревой кислотами и четвертичными солями азотистых гетероциклов (α -пиколин, 2,6-лутидин, хинальдин, 2-метилбензтиазол)¹⁸³.

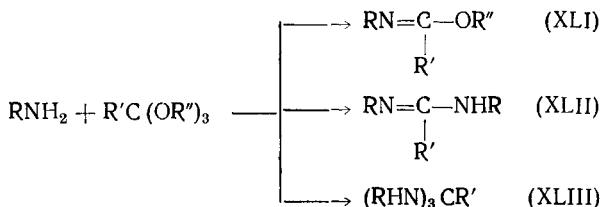
Ортоэфиры пригодны для синтеза азацианинов — соединений, в которых одна или несколько метиновых групп заменены атомами азота^{184, 185}:



Х. РЕАКЦИИ ОРТОЭФИРОВ С ВЕЩЕСТВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АМИННУЮ ФУНКЦИЮ

1. Синтез продуктов нециклического строения

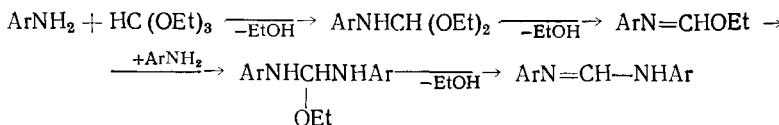
При взаимодействии ортоэфиров с веществами, содержащими аминогруппы (амины, амиды, замещенные мочевины и гидразина, гидразиды и др.), в зависимости от условий реакции, строения и соотношения компонентов могут получаться продукты трех типов:



Первые две реакции, приводящие соответственно к имидоэфирам (XLI) и амидинам (XLII), носят общий характер, в то время как образование азотистых аналогов ортоэфиров (XLIII) возможно лишь из некоторых соединений подходящей структуры и представляет собой эсобый случай.

Синтез имидоэфиров и амидинов с помощью ортоэфиров рассмотрен в обзорах^{186–188}, поэтому мы остановимся лишь на принципиальных работах последнего времени.

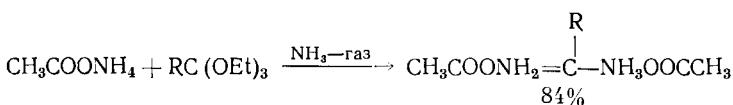
Спектроскопическими исследованиями реакции анилина с этилортотформатом показано¹⁸⁹, что имидоэфиры являются промежуточными при синтезе амидинов:



Получение N-арилформимидоэфиров⁵¹ становится возможным в условиях кислотного катализа, когда активация ортоформиата кислотой приводит к тому, что скорость образования формимидоэфира начинает преобладать над скоростью его превращения в диарилформамидин.

Робертс с сотр.¹⁹⁰ разработали общий метод синтеза N-фенилформимидоэфиров реакцией алкилортотформиатов с анилином.

Ацетат аммония реагирует с этилортогоформиатом и этилорттоацетатом с образованием ацетатов амидинов¹⁹¹:

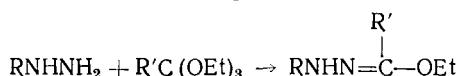


Диметилформамидин получают пропусканием газообразного метиламина через этилортогоформиат¹⁹². Описано также получение высших N,N-диалкилформамидинов в присутствии эфирата трехфтористого бора¹⁹³.

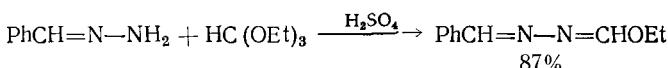
В реакцию с ортоэфирами вступают и гетероциклические амины. Получены N-гетерилзамещенные формимидаэфиры ряда пиразола¹⁹⁴, имидазола¹⁹⁴, изоксазола¹⁹⁵, изотиазола¹⁹⁶, пиридина¹⁹⁷.

Описаны синтезы формамидинов из производных 5-аминопиразола¹⁹⁸, 3-амино-2-пиразолина¹⁹⁹, 2-аминопиримидина²⁰⁰ и 3-аминоизоксазола²⁰¹.

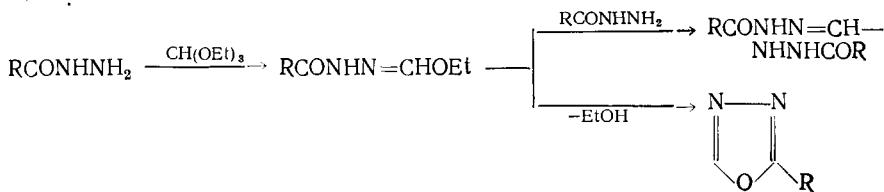
Арилгидразины²⁰² при нагревании с ортоэфирами с высокими выходами образуют этоксиалкилиденгидразины:



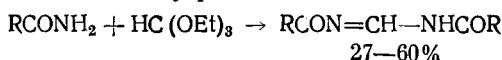
Гидразон бензальдегида с четырехкратным избытком этилортогоформата в присутствии H_2SO_4 образует этоксиметиленгидразин, содержащий сопряженные двойные связи²⁰³:



Сложнее протекает реакция гидразидов карбоновых кислот с этил-ортогоформиатом, в результате которой помимо этоксиметилиденгидразидов и гидразидометилиденгидразидов получаются циклические продукты^{204, 205}:



Пониженная активность аминогруппы в амидах кислот приводит к тому, что их реакционная способность в отношении ортоэфиров оказывается значительно меньшей, чем у аминов, гидразинов, гидразидов. Если этилортоформиат еще реагирует с ацетамидом и бензамидом, образуя с невысокими выходами диацилформамидины²⁰⁶, то этилортоацетат уже не удается ввести в эту реакцию²⁰⁷:

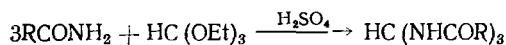


По реакционной способности мочевина и ее производные близки к амидам кислот. Мочевина, алкил- и аралкилмочевины при кипячении с

этилортотоформиатом дают высокоплавкие труднорастворимые продукты — N, N-дикарбамилформамидины²⁰⁸.

Описана конденсация этилортотоформиата с уретанами в присутствии кислот²⁰⁹.

Конденсация в кипящем толуоле трех молей амида с одним молем ортоэфира приводит к триациламинометанам²¹⁰:

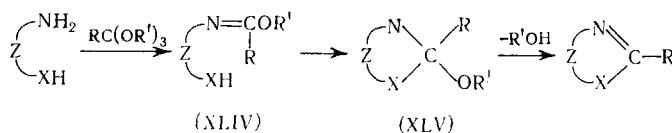


Электроотрицательные заместители снижают основность амида, и продукты получаются с низкими выходами.

2. Синтез циклических соединений

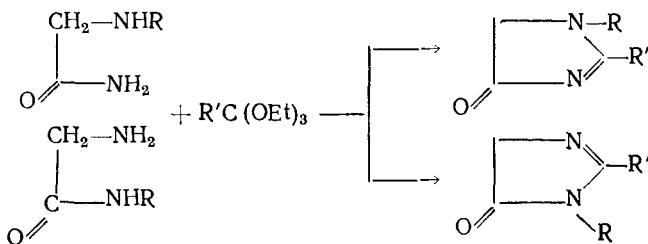
При наличии в молекуле двух аминных функций реакция обычно ведет к образованию циклических амидинов. Циклические системы с разноименными гетероатомами получаются, если в реакцию, помимо аминной, вовлекаются другие функциональные группы. Циклизацию осуществляют нагреванием компонентов с отгонкой или без отгонки спирта.

Иногда удавалось выделить промежуточные продукты (XLIV) и (XLV), через которые последовательно проходит циклизация. Отщепление спирта от алcoxильного производного (XLV) является определяющей стадией циклизации:

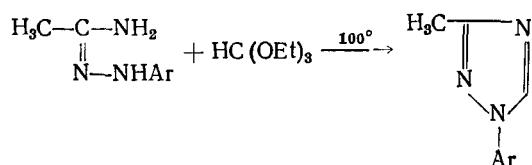


Чаще всего X представляет собой замещенную или свободную аминогруппу, кислород или серу. Группировка Z может быть карбоцепным или гетероцепным мостиком, а также являться частью карбоциклической или гетероциклической системы.

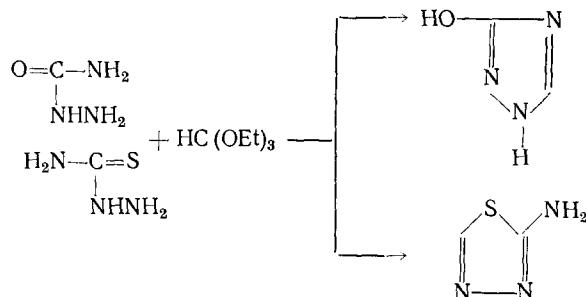
Общий метод синтеза имидазолонов-4 и имидазолонов-5 основан на циклизации N- или N'-замещенных глициниамидов²¹¹:



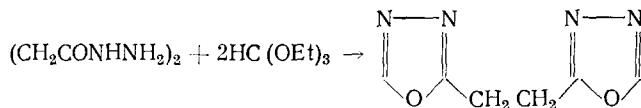
Арилгидразон ацетамида при взаимодействии с этилортотоформиатом образует 1-арил-3-метил-1,2,4-триазолы²¹²:



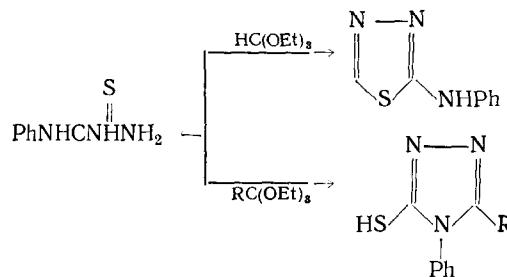
Интересно, что из гидрохлоридов семикарбазида²¹³ и тиосемикарбазида²¹⁴ образуются различные типы гетероциклов:



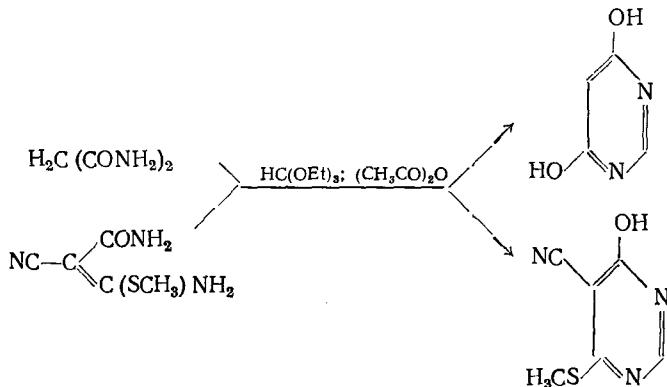
Описано получение²¹⁵ гетеродиазолов при кипячении гидразидов и тиогидразидов алкил-, арил- и гетероилкарбоновых кислот с ортоэфирами. Дигидразид янтарной кислоты при действии этилортотормиата претерпевает бисциклизацию²⁰⁴:



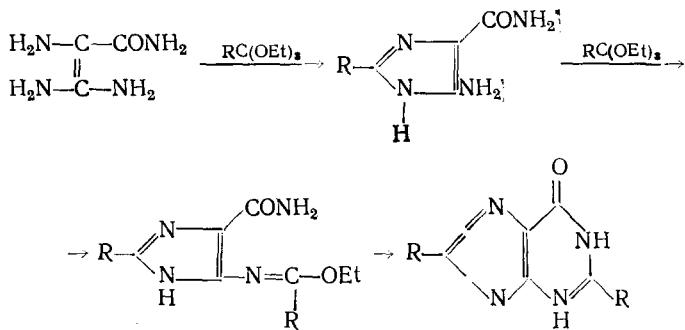
Различие в реакционной способности ортоэфиров приводит к тому, что при взаимодействии 4-фенилтиосемикарбазида с этилортотормиатом или ортоэфирами алкилкарбоновых кислот (этилортоАцетат, этилортоПропионат) получаются два типа гетероциклов²¹⁶:



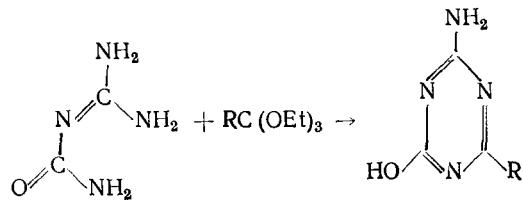
В присутствии уксусного ангидрида протекает циклизация малонодиамида²¹³ и 2-циан-3-амино-3-метилмеркаптоакриловой кислоты²¹⁷:



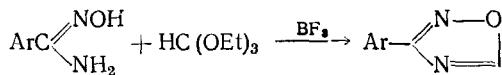
В аналогичных условиях получают гипоксантин²¹⁸ и ряд его замещенных²¹⁹. Реакция протекает через образование промежуточных продуктов, которые были выделены:



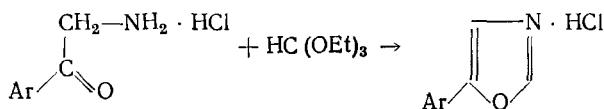
Гуанилмочевина²²⁰ вступает в конденсацию с ортоэфирами и диметилацеталем диметилформамида с образованием замещенных 1,3,5-триазинов:



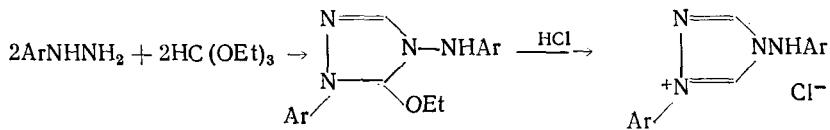
Удобный метод получения 3-арил-1,2,4-оксадиазолов состоит в нагревании амидоксимов арилкарбоновых кислот с этилортотормиатом в присутствии эфирата трехфтористого бора²²¹:



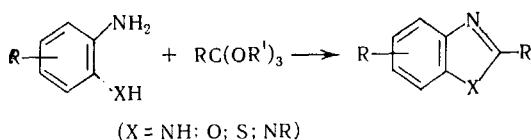
Из хлоргидратов замещенных ω -аминоацетофенонов и этилортотормиата получают оксазолы²²²:



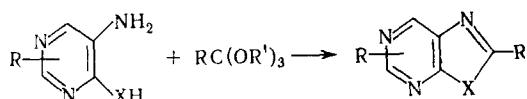
Арилгидразины с донорными заместителями в бензольном кольце при взаимодействии с этилортотормиатом дают производные 1,2,4-триазола²⁰²:



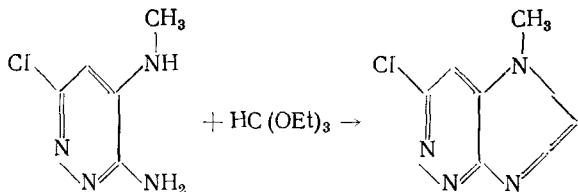
Конденсированные гетероциклические системы получаются в том случае, когда функциональные группы, за счет которых происходит циклизация, занимают 1,2-положения бензольного или гетероциклического ядра. При взаимодействии замещенных в кольце *o*-фенилендиаминов²²³, *o*-аминофенолов²²⁴ и *o*-аминотиофенолов²²⁵ с ортоэфирами образуются производные бензимидазола, бензоксазола и бензиазола соответственно:



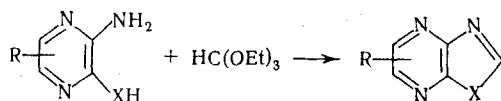
Аналогично из разнообразных производных 4,5-диамино-²²⁶, 4-R-амино-5-амино-²²⁷ и 4-меркапто-5-амино-²²⁸ пиримидина синтезированы гетероциклические соединения, содержащие пуриновые и тиазолопиримидиновые группировки:



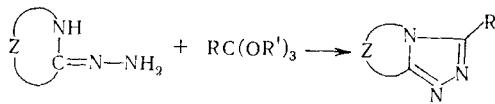
Замещенный имидазопиридин получается при нагревании 4-метиламино-6-хлор-3-аминопиридинина с этилортотформиатом ²²⁹:



Описаны синтезы соединений ряда имидазопиразина ^{216, 230}:



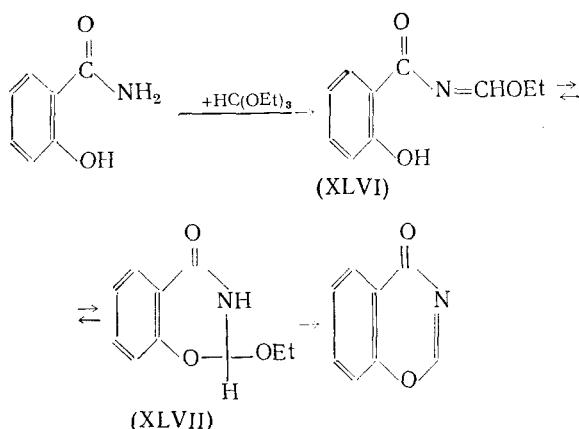
Гетероциклические системы, содержащие три атома азота в цикле, образуются при взаимодействии гидразонов разнообразных кетогетероциклов с ортоэфирами:



В этой реакции могут участвовать гидразоны бензимидазолона-2, бензселеназолона-2 ²¹⁶, хинолона-2 ²¹⁶, производных пиримидинона-2 ²³¹, хиназолона-4 ²³², хиноксалинона-2 ²³³ и имидазопиридинона ²³⁴.

Если в реакцию с ортоэфирами вводят амиды арил- или гетерилкарбоновых кислот, несущих в ортоположении активную функциональную группу, то образуются шестичленные кетогетероциклы с двумя гетероатомами в возникающем кольце.

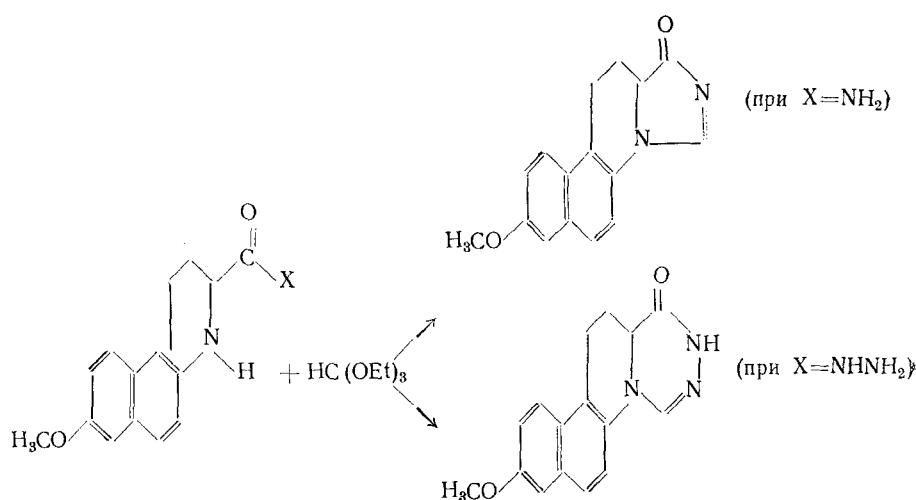
При кипячении амида салициловой кислоты с этилортотформиатом удалось выделить промежуточный имидоэфир (XLVI), который является таутомером циклического продукта (XLVII) ^{213, 235}:



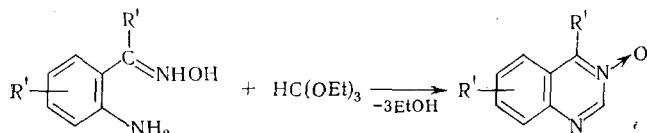
Амид антрапилювой кислоты с этилортогоформиатом дает хиназолон-4²¹³.

Помимо амидов ароматических кислот для аналогичных циклизаций используют разнообразные гетероциклические *o*-замещенные карбоамиды. Описано применение производных имидазола²³⁶, изоксазола²³⁷, 1, 2,3-триазола²³⁸ хинолина²³⁹, пиримидина²⁴⁰, пиразина²⁴¹.

Этот принцип был использован также для синтеза ди- и триазастероидных систем²⁴²:

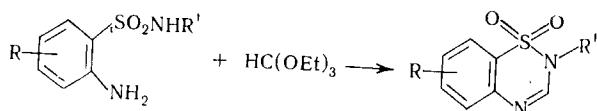


o-Аминозамещенные альдоксимы и кетоксимы при кипячении с избытком этилортогоформиата образуют 3-*N*-окси хиназолинов²⁴³:



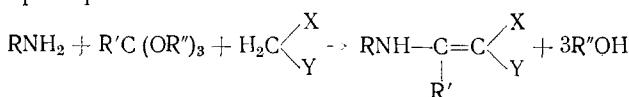
Ароматические орто-аминозамещенные сульфонамиды реагируют так же, как и орто-аминокарбонамиды, с той разницей, что в этом слу-

чае возникают S, S-диокисные циклы²⁴⁴:



XI. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ

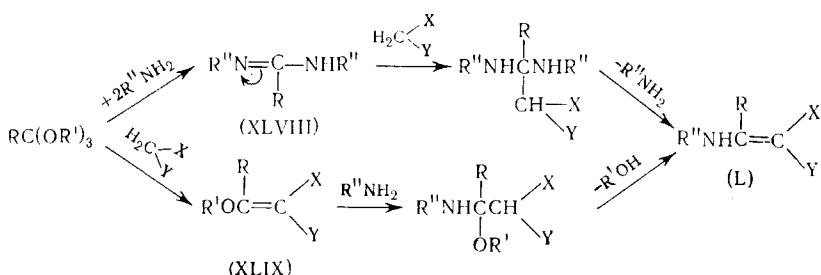
В эту группу объединяют протекающие в одну стадию реакции ортоэфиров с аминосоединениями (ариламины, гетериламины, мочевина, замещенные мочевины) и молекулами, которые могут реагировать как CH-кислоты. Например:



На первый взгляд рассматриваемое превращение похоже на реакцию Манниха. Отличие заключается в том, что в результате реакции Манниха возникает монофункциональная аминоалкильная группировка

$\begin{array}{c} | & | \\ >\text{N}-\text{C}-\text{C}- \\ | & | \end{array}$, в то время как применение ортоэфиров позволяет получить

бифункциональное енаминное звено $\begin{array}{c} | \\ >\text{N}-\text{C}=\text{C}- \\ | \end{array}$. По-видимому, реакция одновременно протекает по двум смежным механизмам:

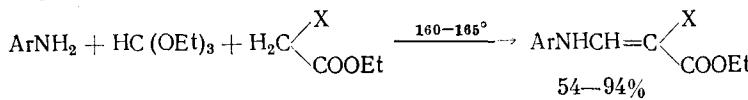


Выходы промежуточных соединений (XLVIII и XLIX), если их получать специально попарным нагреванием компонентов (амин и ортоэфир или CH-кислота и ортоэфир), зачастую значительно меньше, чем выход конечного продукта (L), получаемого при одновременном участии всех трех исходных веществ.

Очевидно, причина этого явления может заключаться в благоприятном взаимном влиянии друг на друга исходных соединений. С одной стороны, образование аллоксиалкилиденового соединения (XLIX), несомненно, должно облегчаться катализитическим действием основания (амина), в то время как кислотность метиленового компонента является фактором, способствующим активации ортоэфира и, следовательно, облегчению обеих реакций. Кроме того, продукты взаимодействия любой пары исходных веществ выводятся из сферы обратимой реакции за счет взаимодействия с третьим компонентом.

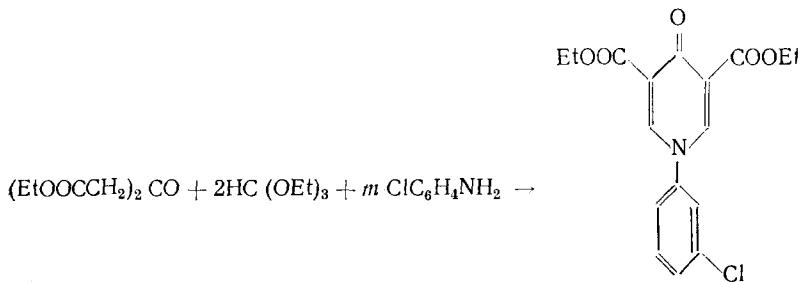
Впервые трехкомпонентную конденсацию осуществили Шнайдер и Джонс²⁴⁴, разработавшие метод синтеза β-ариламинозамещенных акри-

ловых эфиров взаимодействием соединений, содержащих активную метиленовую группу, с ароматическими аминами и этилортормиатом:

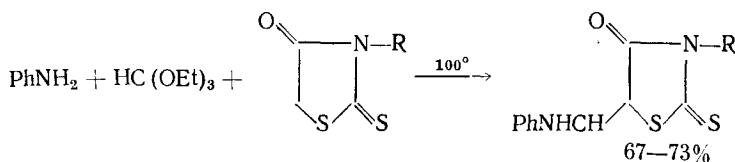


Позднее был разработан общий метод синтеза разнообразных енаминов реакцией ортоэфиров с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, и с ариламинами²⁴⁵.

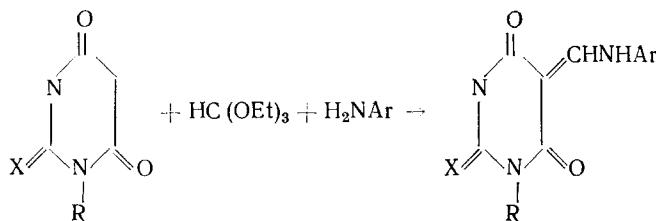
Ацетондикарбоновый эфир с этилортормиатом и *m*-хлоранилином дает замещенный пиридон²⁴⁴:



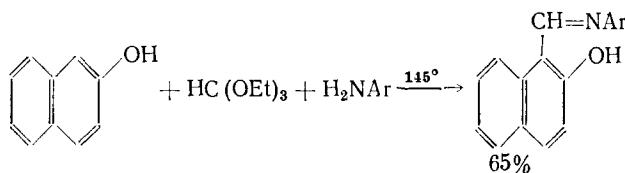
В качестве СН-кислотной компоненты в реакции с ароматическими аминами и этилортормиатом могут выступать кетометиленовые гетероциклы²⁴⁶:



Барбитуровая²⁴⁷, тиобарбитуровая²⁴⁷ и 1,3-диметилбарбитуровая²⁴⁸ кислоты при нагревании с этилортормиатом и ароматическими аминами образуют ариламинометиленбарбитураты:

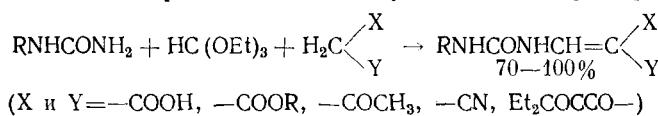


СН-кислотными компонентами могут служить также ароматические фенольные системы²⁴⁹. В этом случае образуются не енамины, а основания Шиффа:

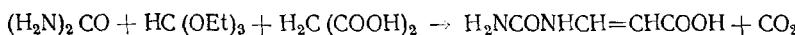


Помимо ароматических аминов, в рассматриваемом превращении могут участвовать замещенные мочевины. Уайтхед^{250, 251} разработал об-

щий метод синтеза уреидоэтиленов взаимодействием этилортоформиата с мочевиной, N-циклогексилмочевиной, N-алкил- и N-аралкилмочевинами и с соединениями, содержащими активную метиленовую группу:

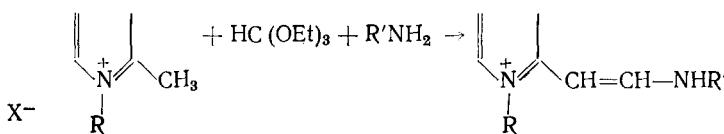


Показано, что активность метиленовой компоненты в этой реакции убывает в ряду COOH > CN > COCH₃ > COOEt₂. Наиболее активные малоновая кислота и щавелевоуксусный эфир реагируют уже при комнатной температуре; в случае ацетилацетона, цианацетамида, ацетоуксусного эфира и циануксусного эфира необходимо нагревание 8—12 часов, а для малононитрила достаточно кипячения 1—2 часа. При проведении реакции малоновой кислоты с этилортоформиатом и мочевиной при нагревании конденсация протекает с одновременным декарбоксилированием одной из карбоксильных групп:

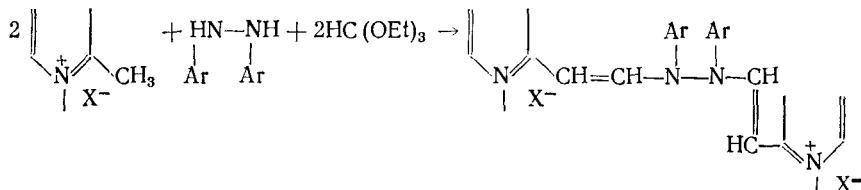


Описаны и другие примеры реакции этилортоформиата с мочевиной²⁵² или алкилмочевинами^{253—255} и циануксусным эфиром²⁵⁶, малононитрилом^{255, 257}, нитроуксусным эфиром²⁵⁸, α -нитроацетонитрилом²⁵⁴, щавелевоуксусным эфиром²⁵², ацетилпируватом²⁵² и ацетилацетотиеноном²⁵⁹.

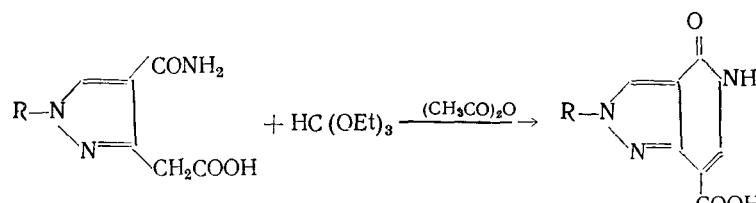
Нотт²⁶⁰ и Дзэнно²⁶¹ показали, что в реакции с этилортоформиатом и ароматическими аминами (анилин, толуидин, *t*-аминофенол, *p*-аминоацетофенон) могут участвовать и четвертичные метилзамещенные соли азотистых гетероциклов α -николин, 2,6-лутидин, хинальдин, 2-метилбензтиазол):



Симметричные дизамещенные гидразины, бензидин и некоторые другие диамины образуют *bis*-диаминодивинильные производные²⁶²:



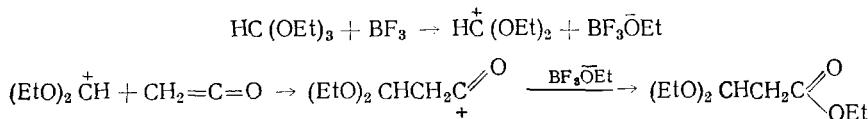
При наличии в молекуле одновременно аминной и активной метиленовой групп происходит внутренняя конденсация с образованием циклического продукта²⁶³:



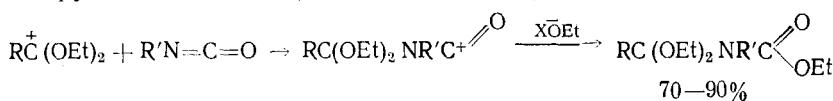
XII. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ОРТОЭФИРОВ

В этом разделе рассмотрены реакции ортоэфиров с отдельными соединениями, которые не укладываются в принятую в обзоре классификацию.

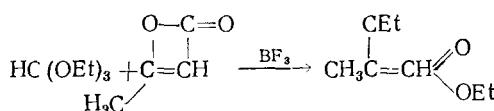
В присутствии хлористого цинка или трехфтористого бора этилортоФормиат реагирует с кетеном^{264, 265} по следующей схеме:



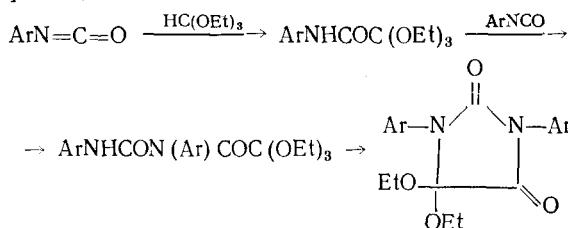
По аналогичному механизму протекает взаимодействие ортоэфиров при нагревании их с алифатическими, алициклическими и ароматическими изоцианатами, а также с полизоцианатами в присутствии кислотных конденсирующих агентов (BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3)^{266, 267}:



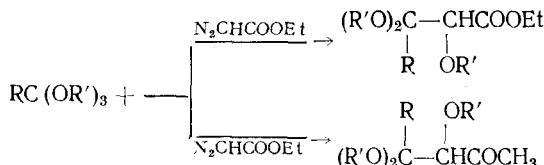
Кислотный катализ необходим и для реакции этилортоФормиата с дикетеном⁷⁷:



В отсутствие кислот реакция изоцианатов с ортоэфирами протекает по другому механизму. Так, Уайтхед и Траверсо²⁶⁸ нашли, что при кипячении (12–24 часа) арилизоцианатов в избытке этилортоФормиата образуются 1,3-диарил-5,5-диэтоксигидантонины:

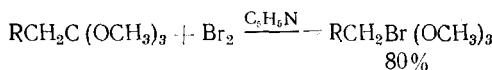


Диазоуксусный эфир и диазоацетон с ортоэфирами в присутствии кислот Льюиса образуют продукты присоединения²⁶⁹:

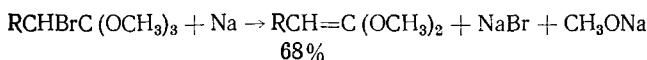


Реакция протекает с выделением азота. Выходы продуктов составляют 37–99%.

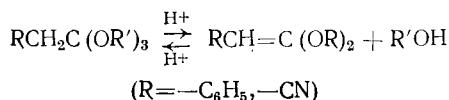
α -Метиленовая группа ортоэфиров алкилкарбоновых кислот²⁷⁰ и фенилуксусной кислоты²⁷¹ легко подтверждается бромированию, причем другие радикалы при этом не затрагиваются:



Бромпроизводные ортоэфиров можно использовать для получения кетенацеталей²⁷⁰:

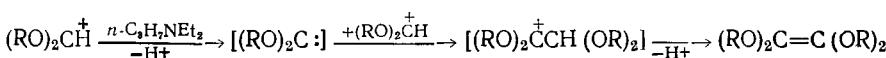


Удобным источником получения ацеталей кетенов являются ортоэфиры, содержащие в α -положении активирующую группировку, такую, как фенил²⁷¹ или цианогруппа²⁷². В этом случае отщепление спирта может происходить как в результате пирролиза при 220—230°, так и в условиях кислотного катализа, причем в присутствии кислот реакция носит обратимый характер:

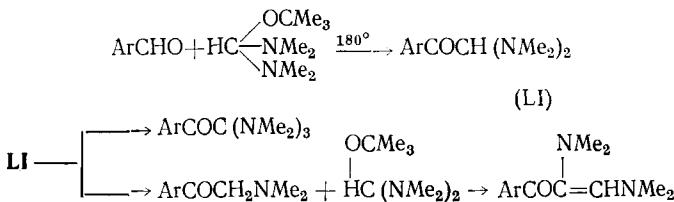


В некоторых случаях для синтеза ацеталей кетенов из ортоэфиров использовали катализ сильными основаниями²⁷³.

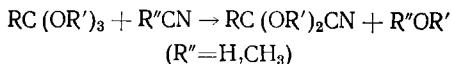
Недавно²⁷⁴ сообщили о возникновении карбенов при действии на димеркапто- или диалкоксикарбониевые соли дизопропилендиамина в хлористом метилене при —10°. В условиях реакции карбены димеризуются, образуя тетразамещенные этилены:



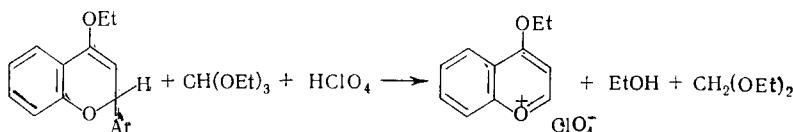
Своеобразно протекает взаимодействие ароматических альдегидов с азотистыми аналогами ортоэфиров²⁷⁵. Образующийся вначале аминалль арилглиоксала (LI) далее диспропорционирует по реакции Каннициаро:



Взаимодействие синильной кислоты²⁷⁶ и ацетонитрила²⁷⁷ с ортоэфирами приводит к замене аллоксигруппы на цианогруппу:



В присутствии кислотных агентов ортоэфиры могут выступать в качестве акцепторов гидрид-ионов²⁷⁸:



Приведенные в настоящем обзоре примеры далеко не исчерпывают все области применения ортоэфиров в органическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Post, *The chemistry of the aliphatic orthoesters*, Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1943.
2. Triacetylorthoformiat, *Chem. en pharmak. techn.*, **8**, 280 (1953).
3. И. Губен, *Методы органической химии*, ИЛ, М.—Л., 1934, т. 3, вып. 1.
4. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, «Химия», М., 1968.
5. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*, «Мир», М., 1970.
6. H. Stetter, E. Reske, *Chem. Ber.*, **103**, 643 (1970).
7. H. Post, E. Erickson, *J. Org. Chem.*, **2**, 260 (1937).
8. H. Bredereck, R. Gompper, F. Effenberger, H. Keck, H. Heise, *Chem. Ber.*, **93**, 1398 (1960).
9. B. Föhlisch, *Chem. Ber.*, **104**, 348 (1971).
10. H. Meerwein, *Angew. Chem.*, **67**, 374 (1955).
11. R. McConnell, H. Coover, Ам. пат. 2972628 (1961); РЖХим., **1962**, 2Л99П.
12. S. Fite, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 61 (1964).
13. М. Дангиан, Бюл. Армянск. отд. АН СССР, **1942**, 63.
14. K. Mason, J. Spregg, E. Stern, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2558.
15. В. В. Межерицкий, Г. Н. Дорофеенко, ХГС, сб. 2, 232 (1970).
16. R. Roberts, D. Thomas, D. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3801 (1955).
17. Г. Н. Дорофеенко, В. В. Межерицкий, Е. П. Олехнович, А. Л. Вассерман, *ЖОрХ*, **9**, 395 (1973).
18. R. De Wolfe, R. Royston, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4379 (1954).
19. R. De Wolfe, J. Jensen, Там же, **85**, 3264 (1963).
20. C. Bunting, R. De Wolfe, *J. Org. Chem.*, **30**, 1371 (1965).
21. R. Mayer, H. Berthold, *Ztschr. Chem.*, **3**, 310 (1963).
22. J. M. McKenna, F. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 124 (1938).
23. C. Bowman, Ам. пат. 2976315 (1961); РЖХим., **1962**, 6Л104П.
24. J. Lalancette, Y. Beauregard, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 5169.
25. K. Ваппост, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4953 (1951).
26. Б. А. Арбузов, И. П. Богоносцева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1953**, 484.
27. R. Pike, A. Dewidar, *Rec. trav. chim.*, **83**, 119 (1964).
28. L. Shorr, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1390 (1964).
29. E. Perre, Ам. пат. 2985679 (1961); РЖХим., **1962**, 14Л121П.
30. N. Schwartz, E. O'Brien, S. Karlan, M. Fein, *Inorg. Chem.*, **4**, 66 (1965).
31. K. Hunger, F. Korte, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2855.
32. А. И. Разумов, В. В. Москва, *ЖОХ*, **34**, 3195 (1964).
33. R. Roberts, D. Thomas, P. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3801 (1955).
34. R. Rossi, P. Pino, F. Piacenti, L. Lardicci, G. Delbino, *Gazz. chim. Ital.*, **97**, 1194 (1967).
35. W. Mochel, C. Agre, W. Kanford, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2268 (1948).
36. H. Stetter, E. Reske, *Chem. Ber.*, **103**, 639 (1970).
37. B. Smith, *Acta chem. Scand.*, **10**, 1006 (1956).
38. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, А. Н. Долгих, Г. И. Плотникова, Авт. свид. СССР 138248 (1961); РЖХим., 3Л104 (1962).
39. R. Mehrotra, R. Narain, *Indian J. Appl. Chem.*, **28**, 53 (1965).
40. H. Baganz, L. Domaschke, *Chem. Ber.*, **91**, 650 (1958).
41. H. Stetter, K. Steinacker, Там же, **86**, 790 (1953).
42. O. Vogl, B. Anderson, D. Simons, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 415.
43. K. Freidenberg, W. Jacob, *Chem. Ber.*, **80**, 325 (1947).
44. R. Gardi, R. Vitali, A. Ercoli, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 448.
45. R. Narain, R. Mehrotra, *Indian J. Chem.*, **4**, 538 (1966).
46. O. Dermer, F. Slezak, *J. Org. Chem.*, **22**, 701 (1957).
47. H. Post, E. Erickson, Там же, **2**, 260 (1937).
48. J. Scheeren, W. Stevens, *Rec. trav. chim.*, **85**, 793 (1966).
49. H. Cohen, J. Mier, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 349.
50. R. Roberts, R. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4778 (1956).
51. F. Hussein, K. Al-Dulaimi, *J. Chem. U. A. R.*, **9**, 287 (1966).
52. Р. Робертс, П. Фогт, *Синтезы органических препаратов*, ИЛ, М., 1960, сб. 10, стр. 80.
53. L. Claisen, *Ber.*, **47**, 3171 (1914).
54. C. Mac-Kenzic, J. Stocker, *J. Org. Chem.*, **20**, 1695 (1955).
55. S. Kabuss, *Angew. Chem.*, **78**, 714 (1966).
56. K. Dimroth, P. Heinrich, Там же, **78**, 714 (1966).
57. H. Post, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4176 (1933).
58. J. Klein, E. Bergmann, Там же, **79**, 3452 (1957).
59. G. Bianchetti, C. P. Dalla, D. Roccaro, *Rend. ist. lombardo sci. e letter. Sci. mat., fis. chim. e geol.*, **99**, 259 (1965).

60. H. Fischer, E. Baer, *Helv. chim. acta*, **18**, 516 (1935).
61. T. Wieland, E. Neel, *Lieb. Ann.*, **600**, 161 (1956).
62. Б. Евлампиев, С., **1923**, III, 999.
63. G. Hesse, H. Moell, *Naturwiss.*, **40**, 411 (1953).
64. R. Mayer, B. Gebhardt, *Chem. Ber.*, **3**, 1212 (1960).
65. Л. Н. Яхонтов, М. В. Рубцов, *ЖОХ*, **26**, 2844 (1956).
66. Г. С. Гусакова, Э. А. Панферов, Э. П. Полубинева, *Там же*, **29**, 2768 (1959).
67. N. Whittaker, P. Russel, *Пат. ФРГ* 888692 (1953); *РЖХим.*, **1955**, 56460П.
68. E. Meek, J. Turnbull, W. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 811.
69. W. Kern, W. Heitz, H. Wirth, *Makromolek. Chem.*, **42**, 177 (1961).
70. A. Birch, D. White, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4086.
71. E. Tamelen, W. Proost, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3632 (1954).
72. И. Накаума, Т. Савай, Я. Судзуки, Японск. пат., 11423 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 19Л182П.
73. R. Gardi, P. Castelli, A. Egcolli, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 497.
74. Л. С. Поваров, *Усп. химии*, **34**, 1489 (1965).
75. R. Hoaglin, D. Hirsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3468 (1949).
76. Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, *ЖОХ*, **27**, 57 (1957).
77. Л. А. Яновская, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1246.
78. M. Haltquist, *Ам. пат.*, 2459076; *C. A.*, **43**, 4291 (1949).
79. J. Copenhaver, *Ам. пат.* 2500486 (1946); *C. A.*, **44**, 5379 (1950).
80. А. Н. Долгих, А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1964**, 340.
81. А. В. Ставровская, Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, *ЖОрХ*, **7**, 267 (1971).
82. В. В. Межерицкий, Г. Н. Дорофеенко, *Там же*, **3**, 1533 (1967).
83. Г. Н. Дорофеенко, Н. А. Лопатина, *ХГС*, **1971**, 160.
84. Г. Н. Дорофеенко, Е. П. Олехнович, *ЖОрХ*, **6**, 192 (1970).
85. Г. Н. Дорофеенко, В. В. Межерицкий, Н. А. Лопатина, *ХГС*, сб. **2**, 238 (1970).
86. В. В. Межерицкая, Г. Н. Дорофеенко, *ЖОХ*, **40**, 2459 (1970).
87. J. Copenhaver, *Ам. пат.*, 2677708; *C. A.*, **49**, 1812 (1955).
88. B. Nowk, I. Saeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4607 (1958).
89. R. Epsztein, I. Marszak, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 313.
90. В. Б. Мочалин, Н. Г. Иванова, *ЖОХ*, **31**, 3896 (1961).
91. H. Gross, A. Rieche, G. Matthey, *Chem. Ber.*, **96**, 308 (1963).
92. T. Amakasu, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1428 (1967).
93. W. Treibs, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4707.
94. G. Bach, E. Poppe, W. Treibs, *Naturwiss.*, **45**, 517 (1958).
95. R. Schaah, *J. Org. Chem.*, **27**, 107 (1962).
96. A. Treibs, E. Herrman, E. Meissner, A. Kuhn, *Lieb. Ann.*, **602**, 153 (1957).
97. H. Plieninger, H. Bauer, A. Katritzky, *Там же*, **654**, 165 (1962).
98. E. Leete, *Acta chem. Scand.*, **14**, 2064 (1960).
99. H. Plieninger, D. Wild, *Chem. Ber.*, **99**, 3063 (1966).
100. C. Wood, M. Comley, *J. Soc. Chem. Ind.*, **42**, 429T (1923).
101. А. Е. Чичибабин, *Ber.*, **38**, 563 (1905).
102. А. Е. Чичибабин, С. Елагин, *Ber.*, **47**, 1851 (1914).
103. Дж. Бахман, *Синтезы органических препаратов*, ИЛ, М, сб. **2**, 295 (1949).
104. J. Sumergan-Craig, E. Davis, J. Lake, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1874.
105. W. Young, J. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 649 (1946).
106. P. Montijn, H. Schmidt, J. Boom, H. Bos, L. Brandsma, J. Arens, *Rec. trav. chim.*, **84**, 271 (1965).
107. H. Norman, *Bull. soc. chim. France*, **1957**, 728.
108. F. Popp, W. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1181 (1956).
109. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, *Методы элементоорганической химии*, Изд. АН СССР, М, **1963**, 336.
110. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4889 (1952).
111. J. Pascual, M. Ballester, *Anal. real. soc. fis. y quim.*, **45B**, 87 (1949).
112. H. Post, E. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3851 (1933).
113. H. Post, E. Erickson, *J. Org. Chem.*, **2**, 260 (1937).
114. L. Claisen, *Ber.*, **40**, 3903 (1907).
115. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3684 (1951).
116. R. Fuson, W. Parham, L. Reed, *J. Org. Chem.*, **11**, 194 (1946).
117. G. Duffin, J. Kendall, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 893.
118. Н. А. Тихонова, К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1967**, 877.

119. A. Taylor, Англ. пат., 842797 (1960); РЖХим., 1961, 10Л334П.
120. E. Stillier, Ам. пат., 2422598 (1947); С. А., 41, 5903 (1947).
121. H. Yasuda, J. Pharm. Soc. Japan, 79, 836 (1959).
122. G. Egger, Ber., 31, 1682 (1898).
123. E. De-Bollemon, Bull. soc. chim. France, 25, 18 (1901).
124. T. Cuvigny, H. Nogma, Там же, 1961, 2423.
125. G. Shaw, J. Chem. Soc., 1955, 1834.
126. R. Ralph, G. Shaw, Там же, 1956, 1877.
127. Passalacqua, Gazz. chim. Itall. 43, II, 566 (1913).
128. М. Нисимура, И. Ито, М. Цурусима, М. Иноуэ, Японск. пат., 15961; РЖХим., 1967, 17Н387П.
129. R. Weis, K. Woidich, Monatsh. Chem., 47, 427 (1926).
130. J. Chatterjee, K. Prasad, J. Indian Chem. Soc., 32, 371 (1955).
131. В. Пархам, Л. Рид, «Синтезы органических препаратов». ИЛ, М., 1953, сб. 4, 596.
132. K. Gundersen, Lieb. Ann., 578, 48 (1952).
133. R. Kuhn, P. Lutz, Biochem. Ztschr., 1963, 338.
134. T. Miki, K. Nagara, T. Asako, H. Masuya, Chem. Pharmac. Bull., 15, 670 (1967).
135. E. Knott, J. Chem. Soc., 1954, 1482.
136. L. Nicholl, P. Tarsic, H. Blohm, Ам. пат., 2824121 (1958); С. А., 52, 11909 (1958).
137. A. Kiang, S. Tan, J. Chem. Soc., 1964, 5646.
138. M. Scidel, G. Van-Tuyle, W. Weiz, J. Org. Chem., 35, 1475 (1970).
139. R. Warren, E. Cain, Tetrahedron Letters, 1966, 3225.
140. V. Sathe, K. Venkataraman, Current Sci., 18, 373 (1949).
141. Lo Chien-Pen, W. Croxall, J. Am. Chem. Soc., 76, 4166 (1954).
142. P. Tripathy, M. Rout, J. Scient. Industry Res., B 20, 177 (1961).
143. J. Kendall, D. Fry, Англ. пат., 544647 (1940); С. А., 37, 1046 (1943).
144. H. Behringer, H. Weissauer, Chem. Ber., 85, 774 (1952).
145. G. Walker, J. Am. Chem. Soc., 77, 3844 (1955).
146. F. Eiden, Arch. Pharmazie, 295/67, 533 (1962).
147. J. Kendall, G. Daffin, Англ. пат. 633736 (1949); С. А., 44, 7175 (1950).
148. P. Tripathy, M. Rout, J. Indian Chem. Soc., 36, 625 (1959).
149. Y. Rao, R. Filler, Chem. a. Ind., 1964, 280.
150. H. Zenno, J. Pharmac. Soc. Japan, 73, 1063 (1953).
151. Ф. Н. Степанов, З. З. Моисеева, ЖОХ, 25, 1977 (1955).
152. C. Smith, Ам. пат. 2903452; РЖХим., 1961, 8Л231П.
153. B. Graham, W. Reckhow, A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc., 76, 3993 (1954).
154. W. Konig, Ber., 57, 685 (1924).
155. Y. Mizuno, Y. Tanabe, J. Pharm. Soc. Japan, 73, 227 (1953).
156. W. Stewens, R. Wizinger, Helv. chim. acta, 44, 1708 (1961).
157. Г. Н. Дорофеенко, Е. П. Олехнович, ХГС (в печати).
158. Г. Н. Дорофеенко, Л. В. Межерицкая, Там же (в печати).
159. J. Kendall, J. Major, J. Chem. Soc., 1948, 687.
160. Е. Д. Сыч, Укр. хим. ж. 22, 80, 217 (1956); 24, 79 (1958).
161. А. Н. Киприанов, И. П. Федорова, ЖОХ, 28, 1023 (1958).
162. А. В. Стеценко, В. И. Иванова, Укр. хим. ж. 22, 772 (1956).
163. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, ЖОХ, 29, 2730 (1959).
164. Г. Т. Пилюгин, Е. П. Опанасенко, Уч. зап. Черновицкого гос. ун-та, 21, 68 (1956).
165. И. П. Чернюк, Г. Т. Пилюгин, А. Н. Гореликов, ЖОрХ, 1, 923 (1965).
166. Г. Т. Пилюгин, Я. О. Горичко, ХГС, 1967, 122.
167. M. Pailler, E. Kuhn, Monatsh. Chem., 84, 85 (1953).
168. L. Basaglia, B. Mariani, Chim. e ind., 46, 633 (1964).
169. B. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, ЖОХ, 35, 150 (1965).
170. C. Cogrossi, B. Mariani, S. Renato, Chim. e ind., 46, 530 (1964).
171. B. Mariani, R. Sgarbi, Там же, 46, 630 (1964).
172. G. Ficken, J. Kendall, J. Chem. Soc., 1959, 3202.
173. Л. К. Мушкало, Н. К. Михайленко, Укр. хим. ж., 30, 202 (1961).
174. A. Sieglitz, L. Berlin, H. Hamal, Ам. пат., 2770620 (1956); С. А., 51, 5608 (1959).
175. H. Strzelecka, Ann. Chim., 1, 201 (1966).
176. H. Brockmann, H. Jung, R. Muhaman, Ber., 77, 529 (1944).
177. R. Wizinger, U. Arni, Chem. Ber., 92, 2309 (1959).
178. A. Fabrycy, Chimia, 15, 552 (1961).
179. A. Fabrycy, Rozn. Chem., 34, 1837 (1960).
180. R. Wizinger, D. Durr, Helv. chim. acta, 46, 2167 (1963).

181. T. Soder, L. Wizinger, Там же, **42**, 1733 (1959).
 182. Hamer, J. Chem. Soc., **1949**, 1113, 1126.
 183. Dzenno, J. Pharm. Soc., Japan, **73**, 301 (1953).
 184. A. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, ЖОХ, **33**, 479 (1963).
 185. S. Hung, F. Bruehne, E. Breither, Lieb. Ann., **667**, 72 (1963).
 186. A. Pinner, Die Imidoäther ihre Derivate, Verlag Oppenheim, Berlin, 1892.
 187. R. Shriner, F. Neuman, Chem. Revs., **35**, 351 (1944).
 188. R. Roger, D. Neilson, Там же, **61**, 179 (1961).
 189. R. Roberts, R. De Wolfe, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2411 (1954).
 190. R. Roberts, D. Thomas, P. Noyes, Там же, **77**, 3801 (1955).
 191. E. Taulor, W. Ehrhart, Там же, **82**, 3138 (1960).
 192. F. Fischer, W. Neumann, J. Roch, Lieb. Ann., **633**, 158 (1960).
 193. G. Lehman, H. Seefluth, G. Hilgetag, Chem. Ber., **97**, 299 (1964).
 194. E. Taylor, P. Loeffler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3147 (1960).
 195. E. Taylor, E. Garcia, J. Org. Chem., **29**, 2116 (1964).
 196. K. Hartke, L. Peshkar, Angew. Chem., **79**, 56 (1967).
 197. R. Lorenz, B. Tullar, C. Kolsch, S. Archer, J. Org. Chem., **30**, 253 (1965).
 198. S. Cheechi, M. Ridì, Gazz. Chim. Ital., **87**, 597 (1957).
 199. G. Duffin, J. Kendall, Англ. пат. 743505 (1956); РЖХим., **1960**, 27647П.
 200. Томоно Масару, Хаями, Масааки, Японск. пат. 16Е461, № 6489 (1963); РЖХим., **1965**, 711296.
 201. H. Kano, E. Yamazaki, Tetrahedron, **20**, 159 (1964).
 202. C. Runti, C. Nisi, J. Med. Chem., **7**, 814 (1964).
 203. I. Hagedorn, H. Winkelmann, Chem. Ber., **99**, 850 (1966).
 204. C. Runti, L. Sindellari, C. Nisi, Ann. Chimica, **49**, 1649 (1959).
 205. M. Vincent, J. Mailard, M. Banard, Bull. soc. chim. France, **1962**, 1580.
 206. T. Oda, N. Tanimoto, S. Matsuda, J. Chem. Soc. Japan, **59**, 610 (1955).
 207. R. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3848 (1949).
 208. C. Whitehead, Там же, **75**, 671 (1953).
 209. А. В. Ставровская, Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, ЖОРХ, **3**, 1749 (1967).
 210. H. Bredereck, F. Effenberger, H. Treiber, Chem. Ber., **96**, 1505 (1963).
 211. M. Leplawy, D. Jones, G. Kenner, R. Sheppard, Tetrahedron, **21**, 39 (1960).
 212. Н. Н. Верещагина, И. Я. Постовский, Научн. докл. высшей школы, химия и хим. технол., **1959**, 341.
 213. C. Runti, V. D'Osualdo, F. Ulian, Ann. Chimica, **49**, 1668 (1959).
 214. Канаока, J. Pharm. Soc. Japan, **75**, 1149 (1955).
 215. C. Ainsworth, Ам. пат., 2733245 (1956); РЖХим., **1958**, 22469П.
 216. G. Reynolds, J. Van Allan, J. Org. Chem., **24**, 1478 (1959).
 217. K. Dornow, K. Dehmer, Chem. Ber., **100**, 2577 (1967).
 218. Richter, E. Taylor, Angew. Chem., **67**, 303 (1955).
 219. E. Richter, J. Loeffler, E. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3144 (1960).
 220. A. Piskala, Collect. Czechoslov. Chem. Communs, **32**, 3966 (1967).
 221. M. Arbason, P. Grünanger, Chim. e ind., **45**, 1238 (1963).
 222. Н. П. Демченко, А. П. Греков, ЖОХ, **32**, 1219 (1962).
 223. J. Hoover, R. Day, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4324 (1955).
 224. Tanabe, Rept. Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., **5**, 61 (1955).
 225. W. Ried, W. Storbeck, Arch. Pharmazie, **295/67**, 143 (1962).
 226. J. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1928 (1956).
 227. R. Robins, Lin Hsi Hu, Там же, **79**, 490 (1957).
 228. L. Marchal, R. Promed, Bull. Soc. chim. Belges, **66**, 407 (1957).
 229. H. Murakami, R. Castle, J. Heterocycl. chem., **4**, 555 (1967).
 230. F. Muehlmann, A. Day, J. Am. Chem. Soc., **78**, 242 (1956).
 231. K. Sirakawa, J. Pharm. Soc. Japan, **79**, 903 (1959).
 232. И. П. Постовский, Н. Н. Верещагина, С. Л. Мерцалов, ХГС, **1966**, 130.
 233. S. Den-itsu, T. Shiochiro, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4044 (1960).
 234. B. Stanovnik, M. Tisler, Tetrahedron Letters, **1966**, 2403.
 235. T. Trie, E. Kurosawa, T. Hanada, J. Chem. Soc. Japan, **79**, 1401 (1958).
 236. C. Leese, G. Timis, J. Chem. Soc., **1961**, 3818.
 237. E. Taylor, E. Garcia, J. Org. Chem., **29**, 2116 (1964).
 238. E. Richter, E. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5848 (1956).
 239. E. Taylor, W. Kalenda, Там же, **78**, 5108 (1956).
 240. H. Mauther, J. Org. Chem., **23**, 1450 (1958).
 241. E. Taylor, J. Carbon, R. Hoff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1904 (1953).
 242. R. Emrys, J. Chem. Soc., **1964**, 5907.
 243. Р. Хараока, Т. Камитани, К. Кариёна, Японск. пат. 11645 (1966); РЖХим., **1967**, 14Ж327П.
 244. H. Snyder, R. Jones, J. Am. Chem. Soc., **68**, 4253 (1946).

245. R. Boyle, P. Susi, J. Milionis, Ам. пат., 3079366 (1963); РЖХим., 1964, 24Н128П.
246. Л. Т. Боголюбская, В. А. Боголюбский, З. П. Сытник, ЖОрХ, 2, 1315 (1966).
247. Dzenno, J. Pharmac. Soc. Japan, 73, 1066 (1963).
248. J. Clark-Lewis, M. Thompson, J. Chem. Soc., 1959, 2401.
249. E. Knott, Там же, 1947, 976.
250. C. Whitehead, J. Am. Chem. Soc., 75, 671 (1953).
251. C. Whitehead, Ам. пат., 2774760 (1956); РЖХим., 1958, 61996П.
252. Esida, Kato, Oda, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. sect., 56, 161 (1953).
253. D. Brown, J. Appl. Chem., 6, 358 (1955).
254. D. Brown, Там же, 9, 203 (1959).
255. Б. Кем, К. Уайтхед, Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1959, сб. 9, стр. 14.
256. F. Weygand, O. Swoboda, Naturforsch., 1956, 369.
257. M. Prystas, F. Sorm, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 31, 3990 (1966).
258. M. Prystas, J. Gut, Там же, 28, 2501 (1963).
259. T. Nishiwaki, Tetrahedron, 23, 2979 (1967).
260. E. Knott, Англ. пат. 609812 (1948); C. A., 43, 2642e (1949).
261. H. Dzenno, J. Pharmac. Soc. Japan, 73, 589 (1953).
262. H. Dzenno, Там же, 73, 592 (1953).
263. E. Taylor, K. Hartke, J. Am. Chem. Soc., 81, 2456 (1959).
264. W. Gresham, Ам. пат., 2449471 (1948); C. A., 43, 1055 (1949).
265. F. Sorm, J. Smrťt, Chem. Listy, 47, 413 (1953).
266. H. Brachel, R. Merten, Angew. Chem., 74, 872 (1962).
267. H. Brachel, Пат. ФРГ 1156780 (1964); РЖХим., 1965, 19Н50П.
268. C. Whitehead, J. Traverso, J. Am. Chem. Soc., 80, 962 (1958).
269. A. Schönberg, K. Graefcke, Tetrahedron Letters, 1964, 2043.
270. S. McElvain, R. Kent, C. Stevens, J. Am. Chem. Soc., 68, 1922 (1946).
271. S. McElvain, C. Stevens, J. Am. Chem. Soc., 68, 1917 (1946).
272. S. McElvain, J. Schroeder, Там же, 71, 47 (1949).
273. S. McElvain, R. Clarke, Там же, 69, 2661 (1947).
274. R. Olofson, S. Walinsky, J. Marino, J. Jernow, Там же, 90, 6554 (1968).
275. H. Bredereck, G. Simchen, G. Kanapin, R. Wahl, Chem. Ber., 103, 2980 (1970).
276. J. Erickson, J. Am. Chem. Soc., 73, 1338 (1951).
277. H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, Chem. Ber., 104, 924 (1971).
278. Г. Н. Дорофеенко, В. В. Ткаченко, ЖОрХ, 7, 2633 (1971).

Научно-исслед. ин-т
физической и органической химии при
Ростовском-на-Дону гос. университете