

УДК 547.303/306

**СВОЙСТВА ОРТОЭФИРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ  
В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ*****В. В. Межеричкий, Е. П. Олехнович, Г. Н. Дорофеев***

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 алкоксильных 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 сравниться 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  $\alpha$ -метиленым 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 Поста<sup>1</sup>, вышедшем в 1943 г. В 1953 г. появился краткий обзор свойств этилортоформиата<sup>2</sup>. Некоторые примеры применения ортоэфиров собраны в известных монографиях по органической химии<sup>3-5</sup>. Однако в отечественной химической литературе обзорные работы, посвященные этому вопросу, отсутствуют.

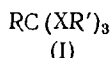
Интенсивное развитие химии ортоэфиров, которое приходится на последние годы, привело к накоплению большого количества фактического материала, нуждающегося в обобщении и систематизации. Кроме того,

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

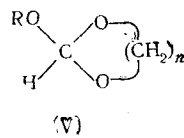
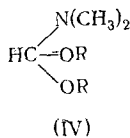
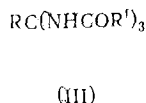
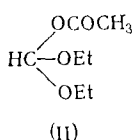
В настоящем обзоре мы попытались охватить известные типы превращений ортоэфиров, не стремясь к исчерпывающему изложению материала по отдельным реакциям.

## II. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРТОЭФИРОВ

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

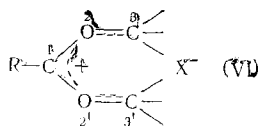


В качестве гетероатома X выступают кислород или сера. Радикал R может быть алифатическим, ароматическим, жирноароматическим остатком или функциональной группой (COOR, OR и др.). Остаток R', как правило, алифатический, однако известны и арилортоформиаты<sup>6</sup>. Существуют смешанные ортоэфиры, содержащие разноименные радикалы R'. К таковым, например, относится диэтоксиметилацетат (II)<sup>7</sup>. По характеру происходящих превращений к ортоэфирам близки некоторые аминопроизводные ортокислот — ортоамиды (III)<sup>8</sup>, ацетали диметилформамида (IV)<sup>9</sup>, циклические ортоэфиры (V)<sup>10</sup> 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. Каталитический эффект кислот объясняется их взаимодействием с ортоэфирами, приводящим к возникновению в условиях реакции чрезвычайно активного карбоксониевого катиона (VI), который удалось выделить в виде соли<sup>10</sup>:



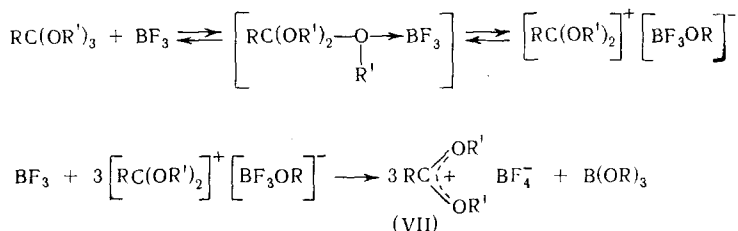
Диалкоксикарбоксониевый катион вследствие делокализации несет частичный положительный заряд как на атомах кислорода, так и на связанных с ними атомах углерода (1,3,3'). В результате такого распределения заряда рассматриваемый карбоксониевый катион проявляет двойственную реакционную способность. В тех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

фрагмента  $RC(OR')_2$ , т. е. ацилирование. Если же атака ведется углеродным атомом 3 или 3' 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 ( $=O$ ,  $\equiv N$ ,  $=S$  и др.). Однако известны случаи алкилирования по  $S-H$ -или  $O-H$ -связям<sup>11, 12</sup>, а также связывания алкильной группы галогенид-анионом<sup>13, 14</sup>. В определенных условиях реакции ацилирования и алкилирования могут протекать одновременно и являться, таким образом, конкурирующими или параллельными процессами<sup>15</sup>. Ортоэфиры алкилкарбоновых кислот в условиях кислотного катализа дают меньший выход продуктов конденсации с аминами<sup>16</sup> и кетонами<sup>17</sup>, чем ортоформаты. Это можно объяснить некоторой компенсацией положительного заряда возникающего карбоксониевого катиона вследствие  $+I$ -эффекта алкильной группы.

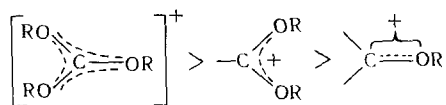
Специфическое влияние строения ортоэфира на его реакционную способность рассмотрено при изложении отдельных разделов.

### 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 показал<sup>10</sup>, 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  $(ROBF_3)^-$  или  $(ROSbCl_5)^-$ , диспропорционирующих в устойчивые анионы  $BF_4^-$  и  $SbCl_6^-$ :

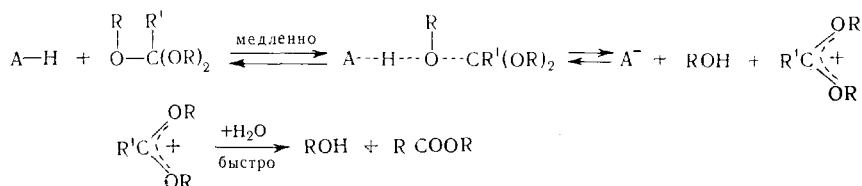


Лимитирующей является стадия диспропорционирования аниона. Способность к ионизации комплексов растет с повышением электронной плотности у центрального атома и с увеличением стабильности возникающего карбоксониевого катиона (VII). В общем случае устойчивость карбоксониевых ионов понижается с уменьшением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

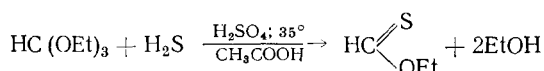


К числу наиболее изученных реакций относится гидролиз ортоэфинов. Выяснению механизма гидролиза посвящено много исследований. В свете последних данных<sup>18-20</sup> гидролиз ортоэфинов является реакцией обще-

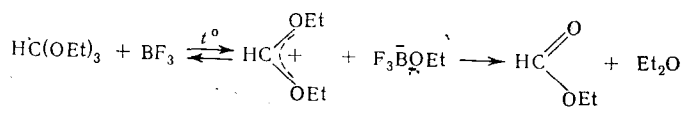
го кислотного катализа и может быть рассмотрен как пример бимолекулярного электрофильного замещения  $S_E2$  у атома кислорода:



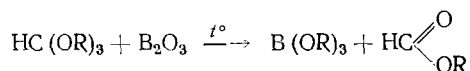
Аналогично гидролизу протекает реакция этилортоформиата с сероводородом <sup>21</sup>:



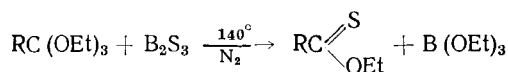
При нагревании этилортоформиата в присутствии незначительных количеств  $\text{BF}_3$  происходит каталитическое разложение ортоэфира на этилформиат и диэтиловый эфир <sup>22</sup>:



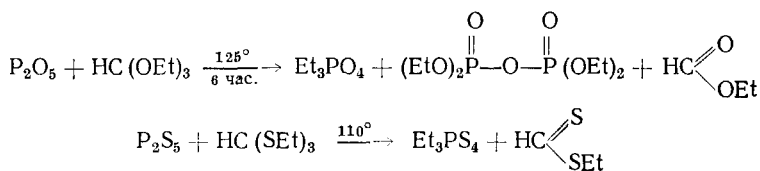
Кислотные окислы алкилируются ортоэфирами по кислороду. Очевидно, этот процесс также связан с возникновением карбоксониевого катиона, так как в числе продуктов реакции присутствуют простые и сложные эфиры. При нагревании смеси борного ангидрида и алкилортоформиата (1:3) получают триалкилбораты <sup>23</sup> с выходами ~50%:



В более жестких условиях с ортоэфирами реагирует и тиоборный ангидрид <sup>24</sup>:



Описаны реакции этилортоформиата и этилтиоортоформиата с фосфорным и тиофосфорным ангидридами <sup>25</sup>:



Изучалось действие ортоэфиров на галогениды металлов и неметаллов. В результате этих реакций обычно происходит замена атомов галоида на алкоксильные группы. Среди продуктов реакции могут присутствовать алкилгалогениды, простые эфиры и эфиры карбоновых кислот. Так, Арбузов и Богоносцева <sup>26</sup>, изучая реакцию треххлористого фосфора с этилортопропионатом, обнаружили, что, изменяя соотношение компонентов, можно последовательно заменить все три атома галоида в молекуле  $\text{PCl}_3$  на этокси-группы.

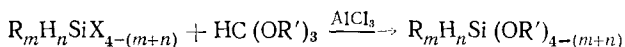
Четыреххлористый германий в присутствии  $\text{AlCl}_3$  реагирует с ортоформиатами<sup>27</sup> с образованием веществ общей формулы  $\text{Cl}_n\text{Ge}(\text{OR})_{4-n}$ , где  $n=0-3$ .

Способность ортоэфиров давать галоидные алкилы в присутствии галогенид-анионов использована в новом методе синтеза фтористого этила<sup>14</sup>, образующегося с выходом 90%.

Оригинальный метод синтеза иодистых алкилов, предложенный Дангияном<sup>13</sup>, основан на взаимодействии алкилортоформиатов с элементарным иодом в присутствии различных металлов (Mn, Zn, Mg, Fe, Al).

Изучены реакции ортоэфиров с галоидсодержащими элементоорганическими соединениями.

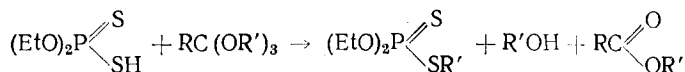
Описан<sup>28</sup> способ получения алкоксисиланов взаимодействием галоидсиланов с алкилортоформиатами в присутствии  $\text{AlCl}_3$ :



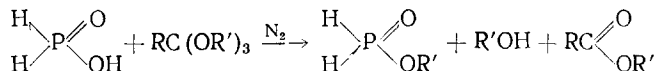
( $m=0, 1, 2, 3$ ;  $n=0, 1, 2, 3$ ;  $m+n$  не более 3; X — галоид).

Аналогично алкоксилируются хлорцианоалкилсиланы<sup>29</sup>, борсодержащие хлоралкилсиланы<sup>30</sup> и 1,1,1-тригалоидфосфолины<sup>31</sup>.

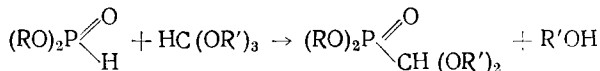
Удобный метод алкилирования эфира тиофосфорной кислоты состоит в нагревании ее с ортоэфирами алкилкарбоновых кислот:



Реакция алкилирования лежит также в основе получения алкилгипофосфитов из гипофосфорной кислоты<sup>12</sup>:



Интересный метод формилирования по атому фосфора заключается в нагревании смеси ортоформиата и диалкилового эфира метафосфорной кислоты<sup>32</sup>:

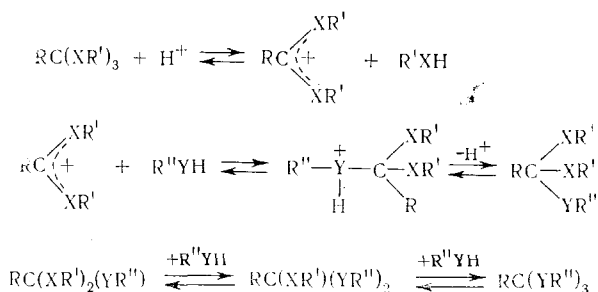


#### IV. ОБМЕН АЛКОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ОРТОЭФИРОВ И РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

##### 1. Обмен алкоксильных групп ортоэфиров

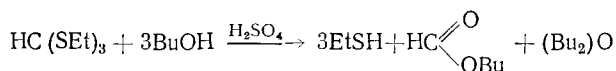
Простейшими превращениями ортоэфиров можно считать реакции переэтерификации, приводящие к частичной или полной замене алкоксильных или тиоалкильных групп ортоэфира новыми RO- или RS-группами. Рассматриваемые реакции происходят при действии на ортоэфиры спиртов, фенолов, карбоновых кислот, ангидридов 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 алкоксигрупп лежит в основе синтеза высших алкил-ортоформиатов, получаемых с выходами 75—95%<sup>33-34</sup>.

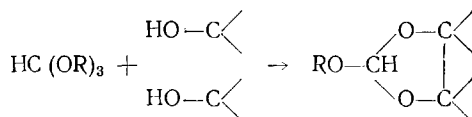
Соответствующие ортоформиаты также образуются при кипячении смеси этилортоформиата с этиловым или бутиловым спиртом в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ <sup>35</sup>. Если хлорид цинка заменить серной кислотой, идет другая реакция:



В реакцию с ортоформиатом вступают  $\beta$ -хлоралканола, в результате чего с выходами 54—88% образуются  $\beta$ -хлоралкилортоэфиры<sup>36</sup>. Аналогично получены арилортоформиаты<sup>6, 37</sup>.

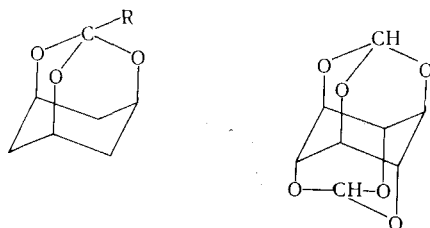
Меркаптаны способны реагировать с ортоэфирами уже при комнатной температуре. При этом с выходами, близкими к количественным, получают тиоортоэфиры<sup>38</sup>.

Соединения, содержащие две или три гидроксильные группы, также реагируют с ортоэфирами, давая соответствующие циклические производные. Этиленгликоль и его производные (метилэтиленгликоль,  $\alpha$ -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<sup>39, 40</sup>:



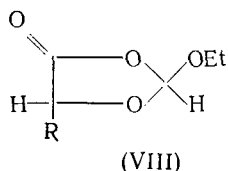
Аналогично ведут себя глицерин и другие многоатомные спирты.

В присутствии  $\text{BF}_3$  протекает реакция *цис*-флороглюцита с этилортоформиатом и карбэтокситриэтоксиметаном<sup>41, 42</sup>. При этом с выходом свыше 70% образуются оксааналоги адамантана:

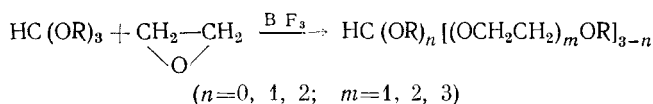


Описаны синтезы циклических ортоэфиров сахаров<sup>43</sup>, стероидов<sup>44</sup> и других сложных соединений. В отсутствие катализатора при нагревании в бензоле этилортоформиат реагирует с оксикислотами<sup>45</sup>. Этим путем с

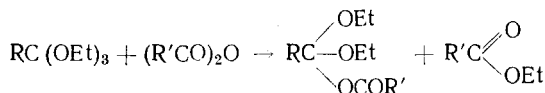
высокими выходами получены 2-этоксидиоксолан-1,3-оны-4 (VIII):



Оксид этилена или пропилена в присутствии  $\text{BF}_3$  присоединяется к метил- или этилортоформиату с образованием аддуктов, различающихся соотношением алкоксигрупп <sup>46</sup>:



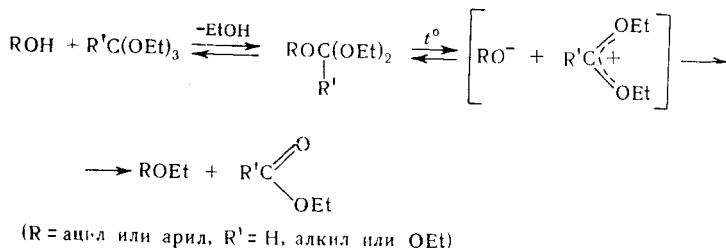
Пост и Эрикссон <sup>47</sup> обнаружили, что при действии ангидридов карбоновых кислот на ортоэфиры происходит замена алкокси- на ацилокси-группу:



Эта реакция протекает только при повышенных температурах и является необратимой.

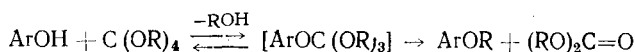
## 2. Реакции алкилирования

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



Весьма перспективным в препаративном плане представляется метод этерификации карбоновых кислот ортоэфирами <sup>49</sup>. Метод применим для этерификации алифатических, ароматических, пространственно затрудненных и некоторых трудноэтерифицируемых кислот.

Алкиловые эфиры фенолов получены Смитом <sup>37</sup> при кипячении смеси соответствующего фенола с небольшим избытком ортокарбоната:

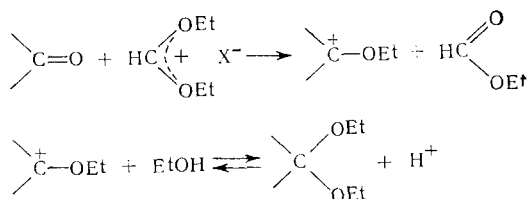


Интересное превращение обнаружили Робертс и Фогт <sup>50</sup>, показавшие, что при нагревании выше  $140^\circ$  анилина с этилортоформиатом в присутствии серной кислоты происходит N-алкилирование анилина. При этом





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.

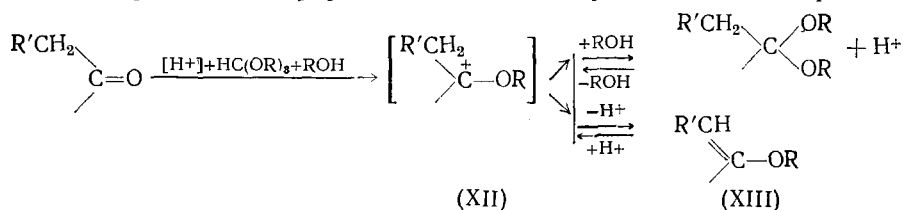
В качестве катализаторов при синтезе ацеталей и кеталей применяют соляную, серную, фосфорную кислоты, *p*-толуолсульфокислоту, хлорид, сульфат или нитрат аммония, хлорид железа и другие реагенты. Такие катализаторы, как сульфат и нитрат аммония, хлориды моно-, ди- и триэтиламина, более эффективны, чем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

Для получения ацеталей чаще всего используют этилортоформиат. Другие алкилортоформиаты дают меньшие выходы, а этилортоацетат не реагирует вовсе<sup>57</sup>. Бензальдегид и его замещенные, независимо от природы заместителя, образуют ацетали с выходами, близкими к количественным<sup>53, 58</sup>. Кетали жирноароматических кетонов типа ацетофенона получают с выходами до 90%<sup>54, 59</sup>. С меньшими выходами (иногда, правда, достигающими 80%) образуются ацетали жирных<sup>58</sup> и  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов<sup>60, 61</sup>.

Скорость образования кеталей 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<sup>3, 62</sup>.

Вопросы получения ацеталей и кеталей подробно освещены в монографиях Поста<sup>1</sup>, Губена<sup>3</sup> и частично в работах<sup>2, 4, 5</sup>.

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

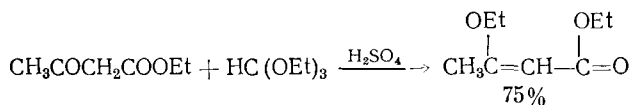


Как видно из схемы, синтез ацеталей и эфиров енолов непременно протекает через промежуточное образование карбоксониевого катиона (XII).

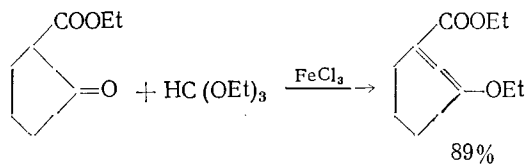
Будучи продуктами конкурирующих реакций, ацетали и виниловые эфиры, как правило, сопутствуют друг другу, при этом их относительные количества зависят от условий процесса и строения карбонильной компоненты.

Наличие электроотрицательной группировки у  $\alpha$ -углеродного атома карбонильного соединения увеличивает подвижность  $\alpha$ -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.

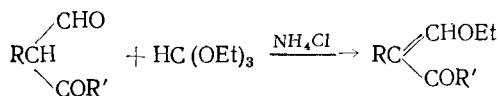
Чрезвычайно легко эфиры енолов образуются из  $\beta$ -дикарбонильных соединений, что объясняется не только увеличением кислотности  $\alpha$ -метиленовых атомов водорода, но и появлением группировки  $O=C-C=C-OR$ , содержащей сопряженные двойные связи. Так,  $\beta$ -этоксикротонат получается из ацетоуксусного эфира в присутствии нескольких капель серной кислоты<sup>63</sup>:



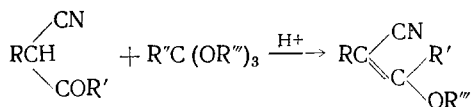
Аналогично реагируют эфиры циклических  $\beta$ -кетокислот<sup>64</sup>:



Еще более легко еноловые эфиры получают из  $\beta$ -кетокислот<sup>65, 66</sup>:

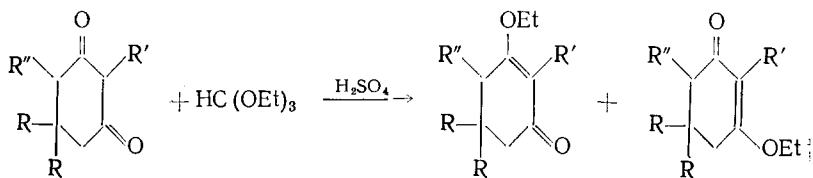


Роль группировки, активирующей метиленовое звено, может выполнять сильно электроотрицательная цианогруппа<sup>67</sup>:

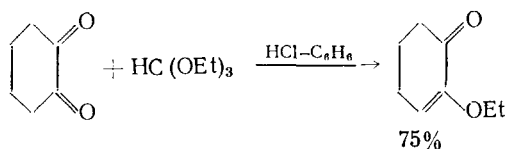


(R и R' = H, алкил или арил; R'' = H или алкил; R''' = алкил).

Циклические кетоны более склонны к образованию эфиров енолов, чем соединения с открытой цепью. Описан общий метод получения моноеноловых эфиров замещенных циклогександионов-1,3<sup>68</sup>:

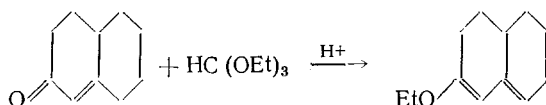


Моноеноловый эфир циклогександиона-1,2 может быть получен в растворе бензола, насыщенного хлористым водородом<sup>69</sup>:



Сопряжение кетогруппы с бензольным ядром облегчает образование циклических эфиров енолов. Так, из  $\alpha$ -тетралона еноловый эфир получается уже при комнатной температуре<sup>70</sup>.

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 этилортоформата с  $\Delta^{1,9}$ -2-окта-лоном<sup>71</sup>:



Образование эфиров енолов с одновременным перемещением двойной связи весьма характерно в ряду стероидов<sup>72, 73</sup>.

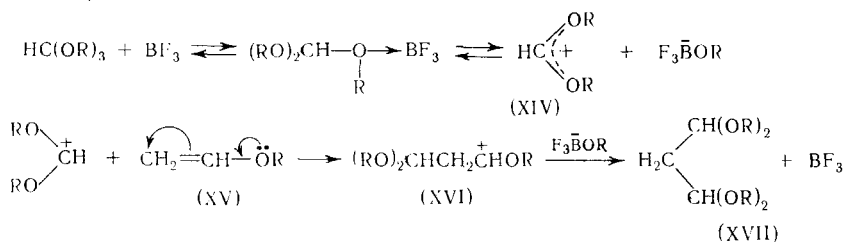
## VI. РЕАКЦИИ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ И ИХ АНАЛОГАМИ

Взаимодействие ортоэфиров с виниловыми эфирами подробно освещено в весьма информативном обзоре Поварова<sup>74</sup>. В настоящем разделе кратко изложены общие закономерности этого превращения, а основное внимание обращено на реакцию ортоэфиров с аналогами виниловых эфиров, протекающую по сходному механизму.

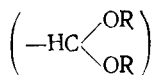
Суммарно реакция ортоэфиров с виниловыми эфирами может быть выражена схемой:



Для этого процесса, протекающего в присутствии кислотных катализаторов ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.), возможен ионный механизм, сходный с предложенным для аналогичного превращения в ряду ацеталей<sup>75</sup>:



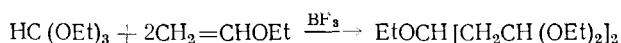
В ходе реакции, как и во многих случаях, рассмотренных выше, возникает реакционноспособный диалкоксикарбониевый катион (XIV), атакующий  $\beta$ -углеродный атом винилового эфира (XV), двойная связь которого активирована вследствие +M-эффекта алкоксигруппы. В результате в молекулу винилового эфира внедряется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



с последующим присоединением алкоксигруппы к

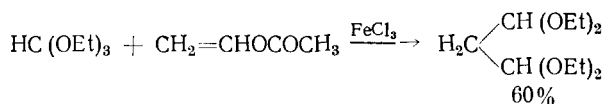
карбониевому катиону (XVI). Конечные продукты (XVII) представляют собой тетраацетали β-дикарбонильных соединений.

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 ортоэфира<sup>76</sup>. 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-пентаэтоксипентан<sup>76</sup>:

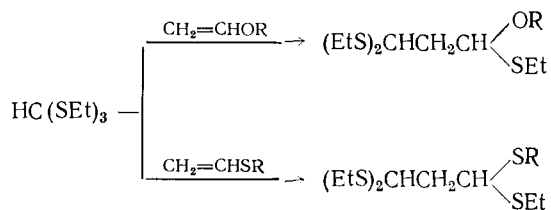


Поваров<sup>74</sup> на основании литературных данных определил, что по степени активности в рассматриваемой реакции ортоэфиры занимают место между предельными и α, β-ненасыщенными ацетальными и сходны с ацетальными ароматического ряда. Поэтому ортоэфиры легко и с хорошими выходами образуют моноаддукты 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 алкоксидиенов 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 ортоацетаты<sup>77</sup>.

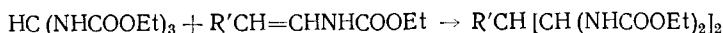
Из разнообразных тетраацеталей, полученных реакцией ортоэфиров с виниловыми эфирами, особо следует выделить труднодоступные другими методами тетраацетали малонового диальдегида, являющиеся важными полупродуктами в ряде синтезов гетероциклических систем. Простой способ получения тетраацетала малонового диальдегида из доступных соединений состоит в конденсации винилацетата с этилортоформиатом, протекающей с обменом ацетокси- на этоксигруппу<sup>78</sup>:



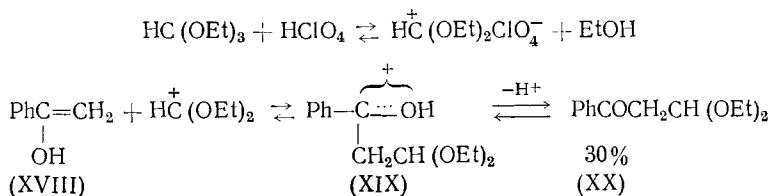
Аналогично с виниловыми эфирами<sup>79</sup> и винилсульфидами<sup>80</sup> реагируют тиортоэфиры:



Подобное превращение идет и в ряду азотистых аналогов ортоэфиров и енамидов<sup>81</sup>:

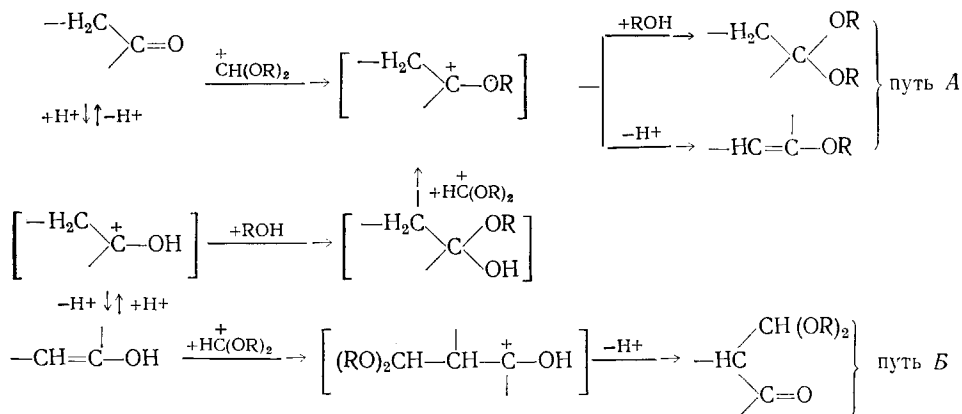


Реакция ортоэфиров с кетонами в присутствии катализаторов типа Фриделя — Крафта приводит к образованию диалкилацеталей β-кето-альдегидов<sup>15, 82</sup>. Роль винилового эфира в этой реакции выполняет енольная форма кетона (XVIII). Сущность превращений удобно проследить на примере взаимодействия этилортоформиата с ацетофеноном, в результате которого образуется диэтилацеталь бензоилуксусного 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:

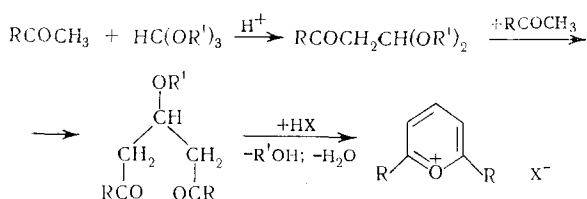


Таким образом, двойственная реакционная способность диалкоксикарбониевых катионов проявляется в том, что они способны к О-алкилированию (путь А) с образованием кеталей (или эфиров енолов) и к С-формилированию точнее, происходит введение фрагмента  $\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$  с образованием β-кетоацеталей (путь Б).

На характер и соотношение конечных продуктов большое влияние оказывает количество кислотного агента. В присутствии каталитических доз кислоты реакцию удалось провести с ограниченным числом кетонов<sup>17</sup>. При этом кроме диэтилацетала бензоилуксусного альдегида (XX) с не-

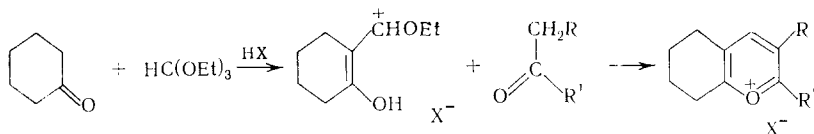
значительными выходами получены лишь диэтилацетали *p*-метокси- и *p*-этоксibenзоилуксусных альдегидов.

В случае алифатических и алициклических кетонов реакцию вообще не удается остановить на стадии моноаддукта 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:

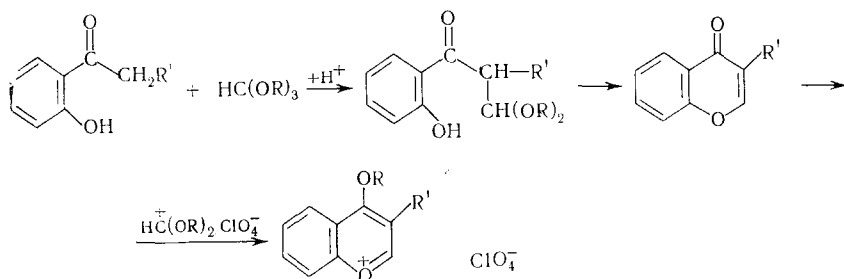


Эта реакция послужила основой метода синтеза солей пирилия, имеющего общий характер. В качестве кислотных агентов используют 70%-ную хлорную, 98%-ную серную кислоту, эфират трехфтористого бора, сухой хлористый водород, хлористый алюминий, хлорное железо и др.<sup>83</sup>

Показано<sup>17</sup>, 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 конденсацию<sup>84</sup>:

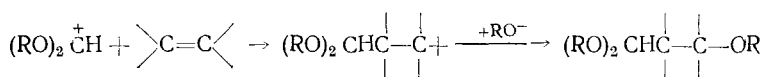


При использовании *o*-оксиарилалкилкетонов, вероятно, вначале происходит циклизация промежуточных ацеталей β-кетоальдегидов с образованием хромонов, которые претерпевают алкилирование, превращаясь в 4-алкоксихромилиевые соли. Последние при гидролизе с высокими выходами дают хромоны и изофлавоны (в том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

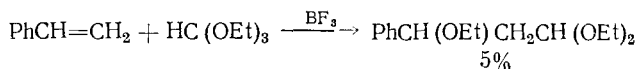


Механизм реакции виниловых эфиров с ортоэфирами с полным правом может быть перенесен на реакцию ортоэфиров с олефинами. Разница состоит в том, что присоединение к одному из углеродных атомов при двойной связи происходит не за счет активирующего и направляющего

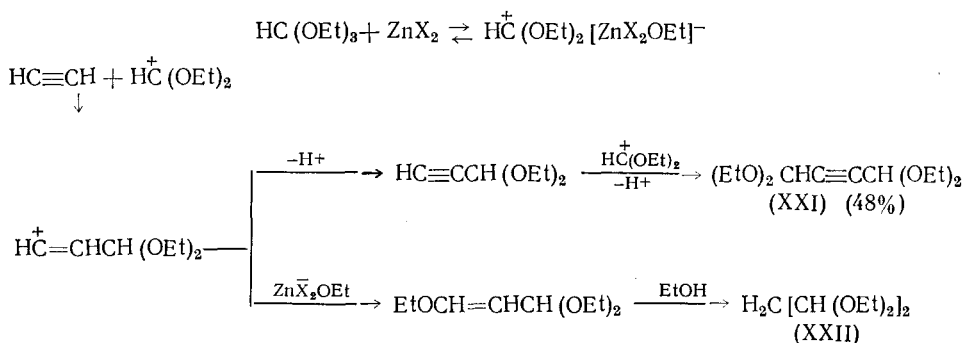
действия алкоксигруппы, как в виниловых эфирах, а вследствие поляризации двойной связи, индуцируемой карбокатионом:



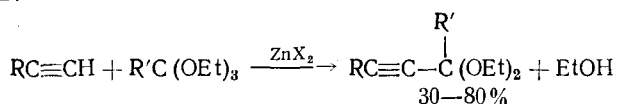
Известно<sup>87</sup>, что ортоэфиры присоединяются к изобутилену и циклопентадиену. Стирол в присутствии  $BF_3$  конденсируется с этилортоформиатом<sup>77</sup> и этилтиортоформиатом<sup>87</sup>:



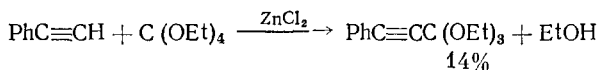
Ацетилен взаимодействует с этилортоформиатом в присутствии галогидных солей цинка<sup>88, 89</sup>, причем наряду с главным продуктом реакции — тетраэтилацеталем ацетилендиальдегида (XXI) — побочно образуется тетраацеталь малонового диальдегида (XXII):



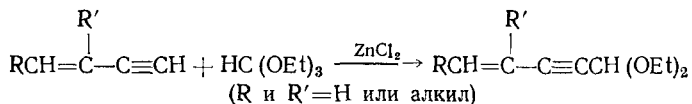
Реакция носит общий характер. Алкил- и арилацетилены взаимодействуют с этилортоформиатом, этилортоацетатом, этилортовалератом с образованием диэтилацеталей соответствующих ацетиленовых альдегидов и кетонов:



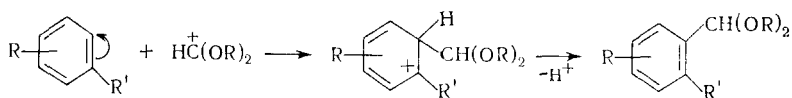
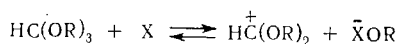
Наибольшие выходы (до 80%) достигаются при использовании этилортоформиатов. В случае ортоэфиров алкилкарбоновых кислот выходы уменьшаются примерно вдвое. Этилортокарбонат дает ацетиленовые ортоэфиры с малым выходом, например:



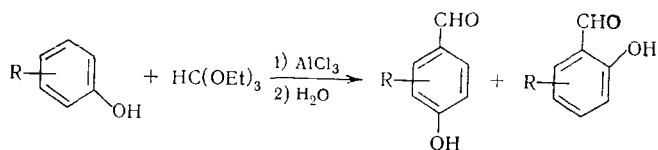
Замещенные винилацетилены также вступают в реакцию с этилортоформиатом<sup>90</sup>:



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

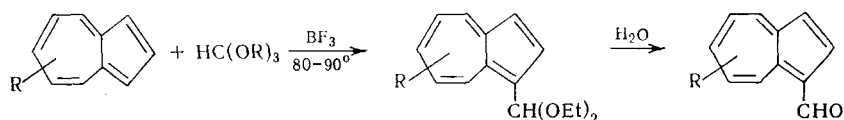


В 1963 г. был предложен новый метод формилирования фенолов ортомуравьиным эфиром в присутствии хлористого алюминия<sup>91</sup>:

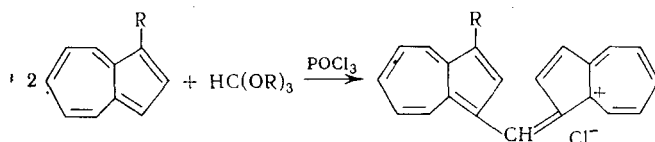


Метод проверен на большой серии фенолов, метилфенолов и нафтолов<sup>92</sup> и благодаря своей простоте имеет большое преимущество перед ранее применявшимися способами формилирования указанных соединений.

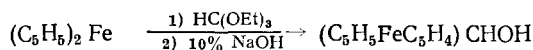
В присутствии кислотных катализаторов ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) азулен и его алкилзамещенные производные реагируют с алкилортоформиатами с образованием соответствующих производных азулен-3-альдегида<sup>93</sup>:



В присутствии  $\text{POCl}_3$  взаимодействие этилортоформиата или этилтиоортоформиата с азуленами приводит к азуленомонометиновым красителям<sup>94</sup>:



При нагревании ферроцена с избытком ортоэфира в присутствии  $\text{AlCl}_3$  происходит реакция по схеме<sup>95</sup>:

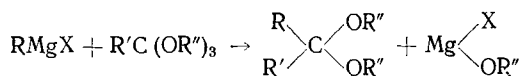


Алкилзамещенные пирролы<sup>96</sup>, 2-этоксипирролы<sup>97</sup>, индолы<sup>98</sup> и 2-этоксиндолы<sup>99</sup> реагируют с этилортоформиатом в присутствии кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{BF}_3$ ) с образованием монометиновых производных.

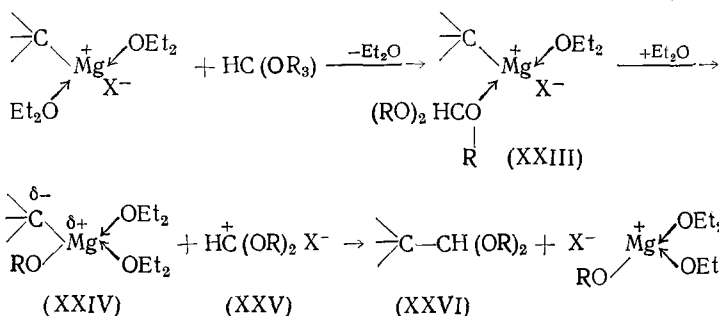


## VII. РЕАКЦИИ С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ортоэфиры взаимодействуют с металлоорганическими соединениями по схеме:



При этом из ортоформатов образуются ацетали, а из эфиров других ортокарбоновых кислот — кетали. В случае ортоугольных 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<sup>1, 100</sup>. В дальнейшем комплекс распадается на алкоксилированное металлоорганическое соединение (XXIV) и диалкоксикарбониевую 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 Чичибабин<sup>101</sup>. 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 алкоксигруппу на органический радикал металлоорганического соединения. Труднее всего реагируют метиленацетали и ацетали алифатических альдегидов, легче — ацетали ароматических альдегидов и наиболее легко — кетали<sup>3</sup>. В некоторых случаях замене могут подвергаться все алкоксигруппы ортоэфира, в результате чего образуется углеводород<sup>102</sup>.

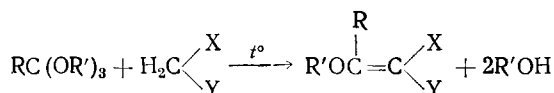
Наиболее легко заменяется первый алкоксил. Эта реакция экзотермична. Для замены второго и тем более третьего алкоксила требуется повышенная температура.

Металлоорганические соединения алифатического ряда образуют ацетали с меньшими выходами, чем ароматические производные. Выходы алифатических ацеталей уменьшаются с ростом длины алифатической цепи. Ортоформаты в этой реакции проявляют большую активность, чем ортоэфиры алкилкарбоновых кислот. В общем этот способ оказался удобным для синтеза альдегидов и кетонов алифатического<sup>1, 103</sup>, жирноароматического<sup>104</sup>, непредельного<sup>105</sup>, ацетиленового<sup>106</sup>, ароматического<sup>107</sup> и гетероциклического<sup>108</sup> рядов. Более подробные сведения об этой реакции и условиях ее проведения приведены в монографиях<sup>1, 109</sup>.

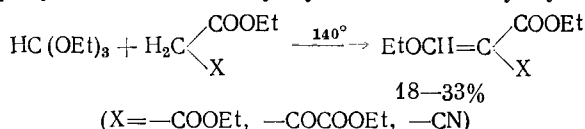
# VIII. РЕАКЦИИ ОРТОЭФИРОВ С ВЕЩЕСТВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНОЕ МЕТИЛЕНОВОЕ ЗВЕНО

## 1. Взаимодействие ортоэфиров с метиленовыми соединениями алифатического ряда

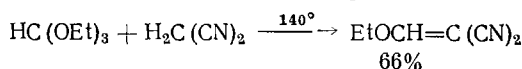
Ортоэфиры реагируют с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, по схеме:



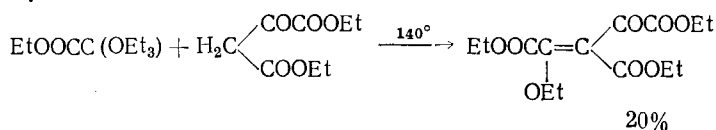
Заместители X и Y должны быть электроотрицательными ( $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) и могут быть одинаковыми или разноименными. Реакция идет при нагревании ( $140-150^\circ$ ) метиленового соединения с небольшим избытком ортоэфира. Описано<sup>110</sup>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



Этилортоформиат<sup>110</sup> и этилортоацетат<sup>111</sup> с малонитрилом, проявляющим наибольшую активность в этой реакции, образуют соответствующие этоксиметиленовые производные с хорошими выходами:

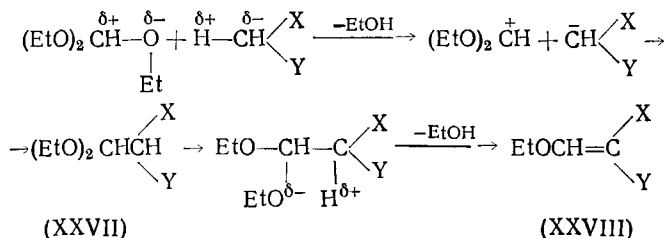


Триэтоксипропан-2-ол вступает в реакцию со щавелевоуксусным эфиром<sup>110</sup>:

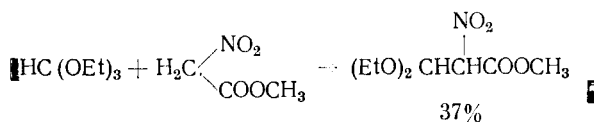


Пост и Эриксон<sup>112</sup>, а также Джонс<sup>110</sup> считают, что отщеплению спирта от ортоэфира должна предшествовать дополнительная поляризация связи C—O ортоэфира под действием кислотных атомов водорода метиленового соединения.

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



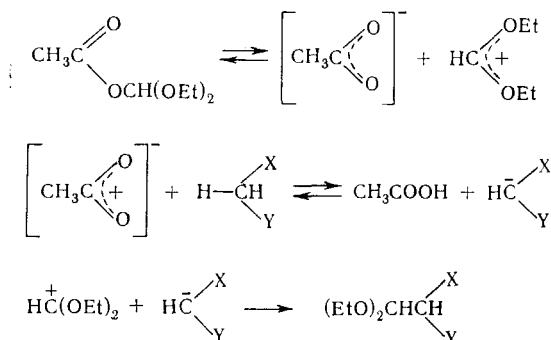
Промежуточный ацеталь (XXVII) в некоторых случаях был выделен как конечный продукт реакции. Так, при нагревании этилового эфира нитроуксусной кислоты с небольшим избытком этилортоформиата образуется диэтилацеталь нитрокарбметоксипропанового альдегида<sup>113</sup>:



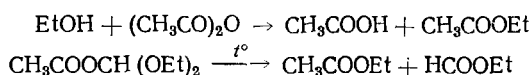
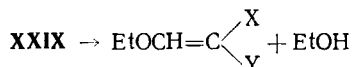
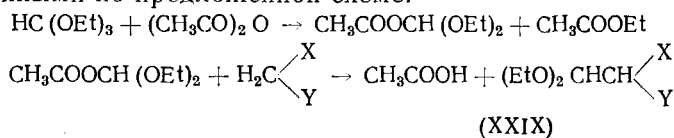
При нагревании ацетала до 170° отщепляется вторая молекула спирта и получается этоксиметиленовое производное (XXVIII) ( $\text{X}=\text{NO}_2$ ,  $\text{Y}=\text{COOEt}$ ).

Аналогично с 18%-ным выходом синтезирован диэтилацеталь 2,2-динитропропионового альдегида. Рассмотренный метод, вследствие невысоких выходов алкоксиметиленовых соединений, имеет небольшое препаративное значение. В лабораторной практике для синтеза алкоксиметиленовых соединений используют вариант, впервые предложенный еще Клайзеном<sup>114</sup> 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.

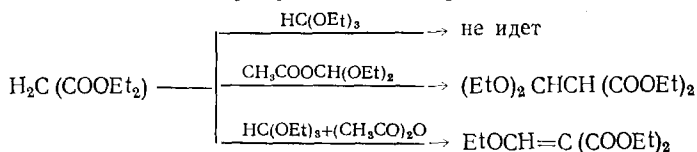
Повышенная активность диэтоксиметилацетата в этой реакции по сравнению с этилортоформиатом объясняется тем, что ацетат-анион более устойчив, чем алкогольат-анион. Поэтому диэтоксиметилацетат должен в значительной степени подвергаться термической диссоциации, а возникающий при этом ацетат-анион вполне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



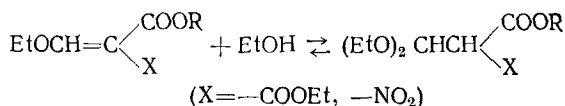
Джонс<sup>115</sup>, тщательно разделив все продукты реакции этилортоформиата со щавелевоуксусным эфиром в уксусном ангидриде и определив их количества, предложил схему последовательных превращений, объясняющих образование всех выделенных соединений (этилацетат, этилформиат, уксусная кислота и этоксиметиленщавелевоуксусный эфир). Найденные им количественные соотношения находятся в полном соответствии с рассчитанными по предложенной схеме:



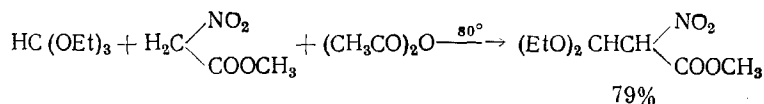
На схеме Джонса также отражены два существенно важных момента, о которых уже упоминалось выше. Во-первых, активирующее действие уксусного ангидрида проявляется лишь на стадии образования ацетала (XXIX). Во-вторых, в следующей стадии при отщеплении спирта от XXIX уксусный ангидрид служит только для связывания отщепляющегося спирта, смещая, таким образом, реакцию вправо. Эти предположения подтверждаются тем, что малоактивное метиленовое соединение — диэтилмалонат — в отсутствие уксусного ангидрида не реагирует с ортоэфирами<sup>110</sup>, но взаимодействует с диэтоксиметилацетатом с образованием лишь ацетала формилмалоната<sup>116</sup>, а этоксиметиленмалонат получается только при нагревании в избытке уксусного ангидрида<sup>117</sup>:



Утверждение, что при образовании этоксиметиленового соединения из XXIX уксусный ангидрид выполняет роль агента, связывающего спирт, согласуется с обратимостью этой стадии в отсутствие уксусного ангидрида<sup>116, 118</sup>:



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 ангидрида<sup>118</sup>:



Описано приготовление этоксиметиленовых производных в уксусном ангидриде из щавелевоуксусного эфира, трифторацетоуксусного эфира, этилацетилпирувата<sup>115</sup>, нитроуксусного эфира<sup>119</sup>, ацетилацетона<sup>113</sup>, этоксиацетилацетона<sup>120</sup>, ацетоуксусного эфира<sup>113, 121</sup>, этилового эфира ацетондикарбоновой кислоты<sup>122</sup>, циануксусного эфира<sup>123, 124</sup>, замещенных амидов циануксусной кислоты<sup>125, 126</sup>, малононитрила<sup>127, 128</sup> и бензоилуксусного эфира<sup>129, 130</sup>.

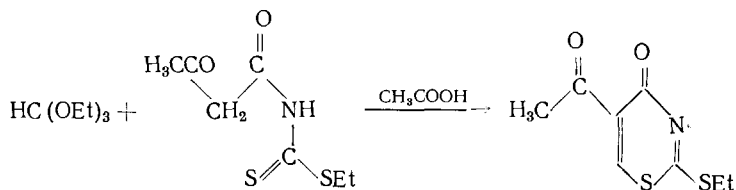
Реакционная способность метиленовых соединений в реакциях с ортоэфирами тем выше, чем больше электроотрицательность группировок X и Y. Наибольшей электроотрицательностью обладает группа —CN, менее электроотрицательна группа —COR и наименьшая электроотрицательность у группы —COOR.

В случае малоактивных метиленовых соединений приходится применять кислотный катализ. Так, при длительном кипячении в присутствии хлористого цинка получают этоксиметилендиэтилмалонат с хорошим выходом<sup>131, 132</sup>.

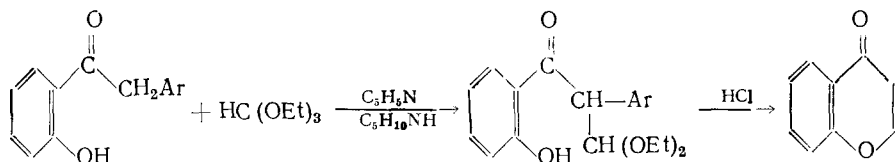
Благодаря возможности создания системы сопряженных связей удается провести реакцию ортомуравьиного эфира с этилпируватом<sup>133</sup>. Описано взаимодействие ортоэфиров с 1,3-циклопентендионом<sup>134</sup> и 1,3-индандионом<sup>135</sup>.



При наличии в молекуле метиленового соединения еще одной реакционноспособной функции может происходить внутренняя циклизация<sup>139</sup>:

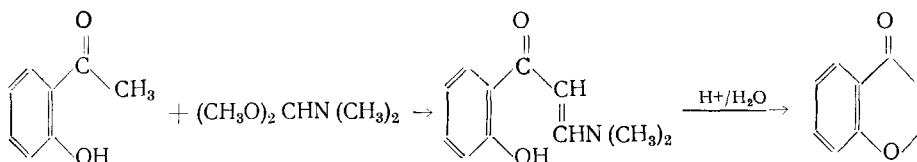


Метиленовая группа в соединениях, содержащих кетобензильную группировку, также оказывается достаточно активной для взаимодействия с ортоэфирами в присутствии основных катализаторов. На этом основан разработанный в 1949 г. метод синтеза изофлавонов конденсацией ортомуравьиного эфира с ортооксиарилбензилкетонами при нагревании в пиридине в присутствии пиперидина<sup>140</sup>:



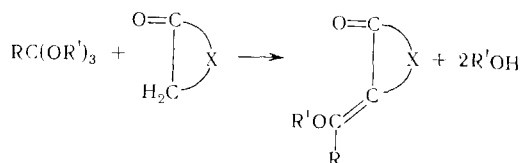
Впоследствии метод нашел широкое применение для синтеза разнообразных природных изофлавонов и их аналогов, получаемых с высокими выходами.

Модификация рассмотренного способа применена для синтеза хромена, где вместо ортоэфира использовался диметилацеталь диметилформамида, выполняющий одновременно роль реагента и основного катализатора<sup>9</sup>:

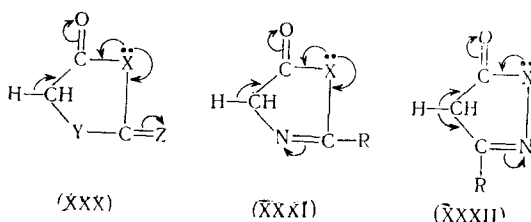


## 2. Конденсация ортоэфиров с гетероциклическими кетометиленовыми соединениями

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



Разнообразные пятичленные гетероциклические системы, вступающие в эту реакцию, соответствуют одной из структур<sup>135</sup>, представленных ниже:



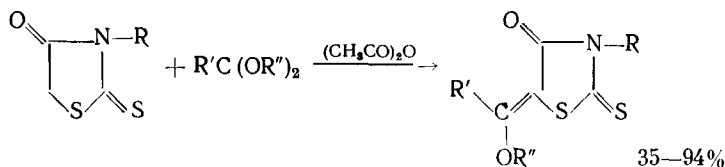
В первых двух типах (XXX и XXXI) активация атомов водорода метиленового звена в основном осуществляется за счет действия соседней электроотрицательной кетогруппы и в незначительной степени под влиянием фрагмента Y (XXX, Y=O, S, NR) или  $\text{—N=C}$  (XXXI) за счет  $\text{—I}$ -эффекта. Группировка 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  $\text{—C=Z}$  или  $\text{>C=N—}$ .

В гетероциклических соединениях типа (XXXII) метиленовая группа активируется сразу двумя сильно электроотрицательными фрагментами  $\text{—C=O}$  и  $\text{—C=N}$ , что приводит к значительному увеличению активности соединений этого типа по сравнению с XXX и XXXI. Поэтому, например, пиразолон и изоксазолон (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 ангидрида<sup>135</sup>.

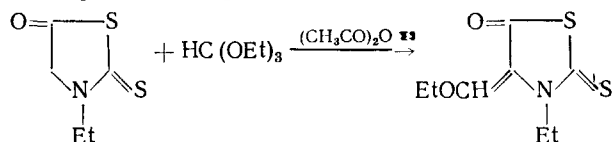
Стерические факторы также важны в реакциях ортоэфиров, отличных от ортоформиатов, с такими кетометиленовыми соединениями, у которых смежный с метиленовой группой атом несет заместитель. Этот эффект может быть показан на примере 3-этил-2-тиотиазolid-5-она, который конденсируется с этилортоформиатом, образуя 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.

Пиразолон (XXXII, X=NR) и изоксазолон (XXXII, X=O), обладающие более высокой реакционной способностью, взаимодействуют с этилортоацетатом и этилортопропионатом, но дают нестабильные по пространственным соображениям алкоксиалкилидензамещенные. 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 нециклических метиленовых соединений.

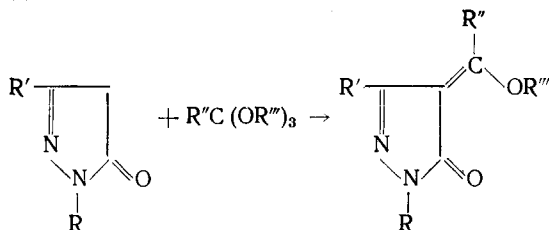
Разработан общий метод синтеза 3-замещенных 5,1'-алкоксиалкилиден-2-тиотиазolid-4-онов кипячением 3-R-роданина (R=арил-, алкил-, бензил-, циклогексил-, аллил- и этоксикарбометил) в избытке ортоэфира и уксусного ангидрида<sup>135,141,142</sup>:



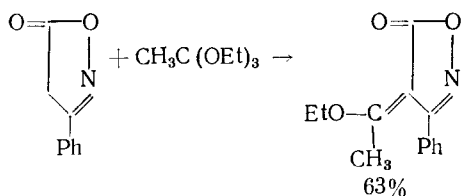
Наибольшие выходы продуктов достигаются в случае метил- и этилортоацетатов, несколько худшие результаты получены при использовании метил- и этилортоформиатов и этилортопропионата. При нагревании смеси 3-этил-2-тиотиазolid-5-она с этилортоформиатом и уксусным ангидридом происходит реакция<sup>135</sup>:



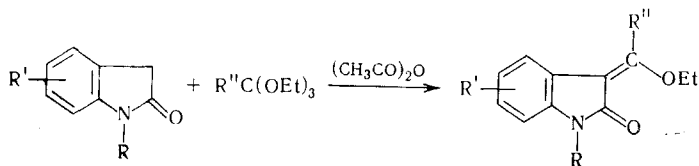
При кипячении с ортоэфирами в уксусном ангидриде<sup>142</sup> или без него<sup>143</sup> 1,3-дизамещенные пиразолоны-5 легко образуют 4-алкоксиалкилиденпроизводные:



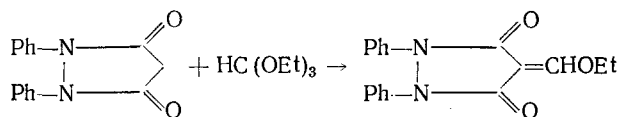
Аналогично в отсутствие уксусного ангидрида 3-фенилоксазолон-5 реагирует с этилортоацетатом с образованием нестабильного 4,1'-этокси-этилиден-3-фенилоксазол-5-она <sup>135</sup>:



Описана конденсация ортоэфиров с оксиндолом<sup>144</sup> и его производными<sup>145</sup>, в которых наличие бензольного ядра вызывает дополнительную активацию метиленовой группы:

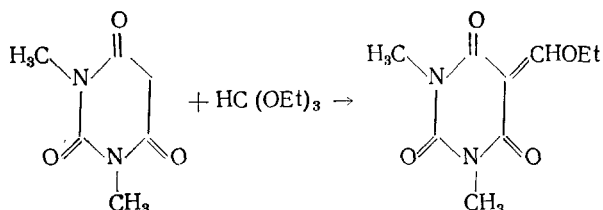


Дикетометиленовые гетероциклы также весьма активны в реакции с ортоэфирами. Этилортоформиат взаимодействует с 1,2-дифенилпирозол-3,5-дионом <sup>146</sup>:

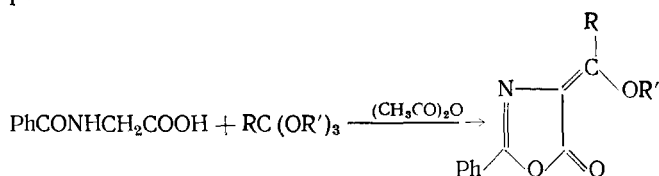




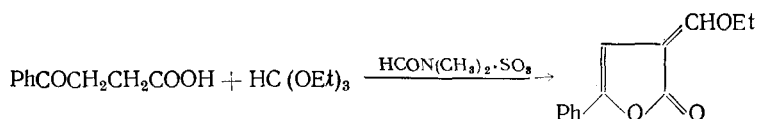
Аналогично ведет себя 1,3-диметилбарбитуровая кислота:



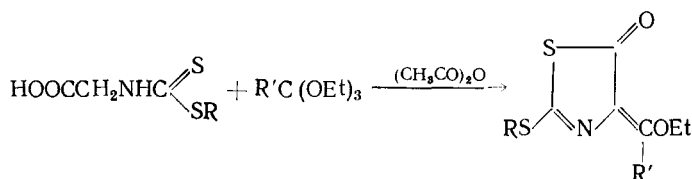
Часто синтез алкоксиалкилиденных производных проводят в одну стадию, исходя из нециклических соединений. В таких случаях конденсации по метиленовой группе предшествует циклизация с образованием кетометиленового гетероцикла. Так, при кипячении гиппуровой кислоты с ортоэфирами в среде уксусного ангидрида получены 4,4'-алкоксиалкилиден-2-фенилоксазол-5-оны<sup>147, 148</sup>:



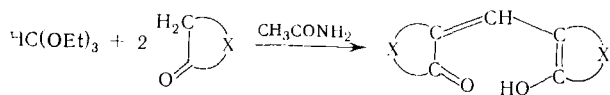
Бензоилпропионовая кислота реагирует с этилортоформиатом в присутствии комплекса диметилформаида с сероуглеродом<sup>149</sup>:



В работе<sup>135</sup> для получения 4,1'-алкоксиалкилиден-2-алкилтиотиазол-5-онов использован N-этилмеркаптоиокарбонилглицин:

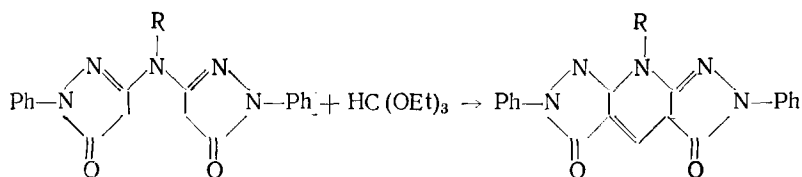


Реакция ортоэфиров с кетометиленовыми гетероциклическими соединениями в определенных условиях может приводить к так называемым оксаниновым красителям. Для таких синтезов иногда используют катализ слабым основанием (амиды, пиридин). Дзэнно<sup>150</sup> разработал метод получения оксаниновых красителей из этилортоформиата и некоторых кетометиленовых гетероциклов (1-фенил-3-метилпиразолон-5, 3-этилроданин, барбитуровая, тиобарбитуровая, 1,3-диэтилбарбитуровая и 4-аминобарбитуровая кислоты) в присутствии ацетамида:



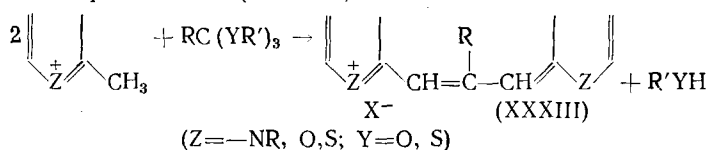
Оксаниновые красители получены также из 2-фенилтиазолил-4-она<sup>151</sup> и некоторых 3-замещенных 2-фенилпиразолонов<sup>152</sup>.

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

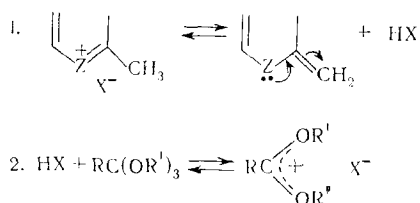
ний подходящей структуры <sup>153</sup>:

## IX. СИНТЕЗЫ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

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

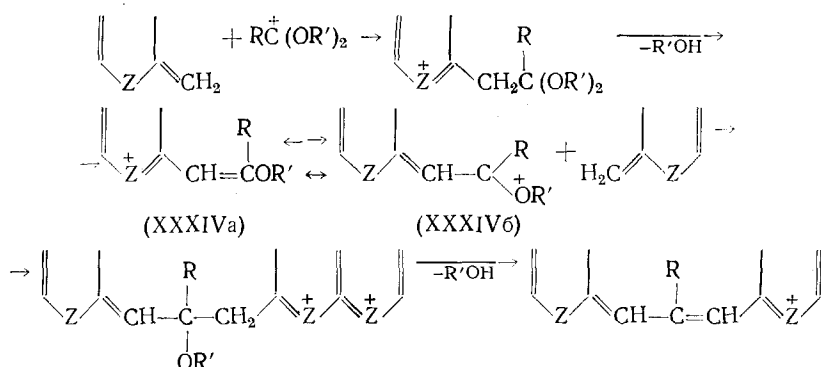


Считается<sup>154</sup>, что вначале происходит диссоциация заряженной системы на метиленовое основание и кислоту (НХ), которая с ортоэфиром образует карбоксониевую соль. Благодаря этим последовательным процессам достигается активация обоих реагирующих компонентов:



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

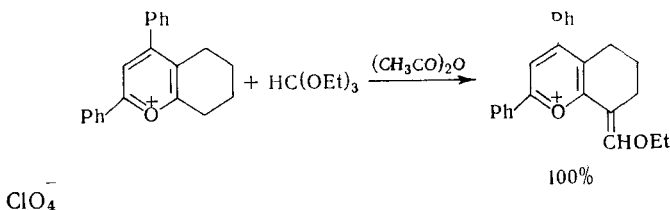
Цепь дальнейших превращений ясна из следующей схемы:



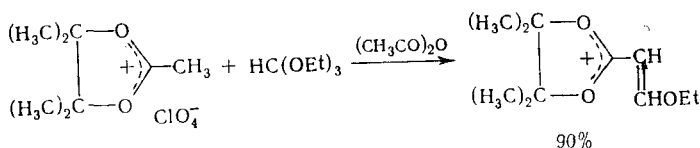
Приведенная схема справедлива и в случае тинортоэфиров.

Мидзуно и Танабэ показали<sup>155</sup>, что синтез цианинов действительно протекает через промежуточное алкилиденное производное (XXXIV), в пользу чего говорит также резкое снижение выходов цианиновых красителей при большом избытке ортоэфира. В некоторых случаях алко-

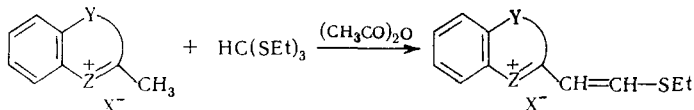
ксиалкилиденовые соединения удается выделить в качестве основного продукта реакции. Так, при кратковременном нагревании солей тетрагидробензопирилия, тетрагидроксантилия и их производных в уксусном ангидриде с избытком этилортоформиата получены соответствующие этоксиметилензамещенные этих соединений<sup>156,157</sup>:



В аналогичных условиях образуются этоксиметилендиоксоланиевые соли<sup>158</sup>:



Эта реакция особенно характерна для тиоортоэфиров. Этилтиоортоформиат, например, реагирует с четвертичными солями 2-метилбензтиазола и хинальдина при кипячении в среде уксусного ангидрида<sup>159</sup>:



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 мооядерные 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 тиззолиевые соли<sup>160</sup>, так и конденсированные с бензольными<sup>161</sup> и гетероциклическими<sup>162</sup> ядрами.

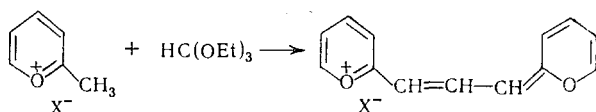
Описано применение замещенных солей имидазолия и бензимидазолия в этой реакции<sup>163</sup>.

Пилюгин с сотр. для синтеза цианинов использовали разнообразные N-алкил- и N-арилзамещенные четвертичные соли хинальдиния<sup>164</sup> и бензохинальдиния<sup>165</sup>.

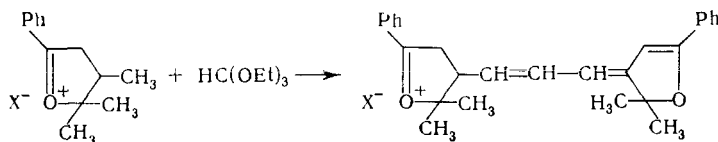
В реакцию вступают производные лепидина<sup>166</sup> и другие соединения, содержащие пиридиновое ядро<sup>167</sup>.

Триметинцианины образуются из производных бензоксазола<sup>168</sup>, тиенопиридина<sup>169</sup>, 1,2,4-триазина<sup>170</sup>, 1,4,7,9-тетрогиндена<sup>171</sup>, 1,7-диазаиндена<sup>172</sup>, азепина<sup>173</sup>, тетразола<sup>174</sup>.

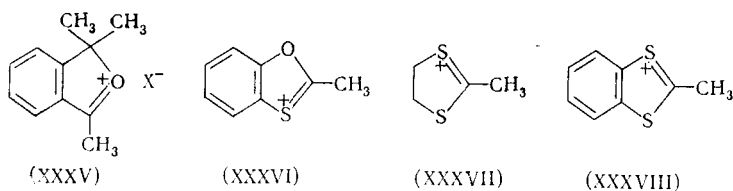
Для синтеза цианиновых красителей используют оксониевые гетероциклы или их тиоаналоги. Так,  $\alpha$ - или  $\gamma$ -алкилзамещенные соли пирилия<sup>175</sup>, бензопирилия<sup>176</sup> и соли 9-метилксантилия<sup>177</sup> при нагревании с этилортоформиатом в пиридине или в смеси уксусного ангидрида с уксусной кислотой легко образуют пираниновые красители:



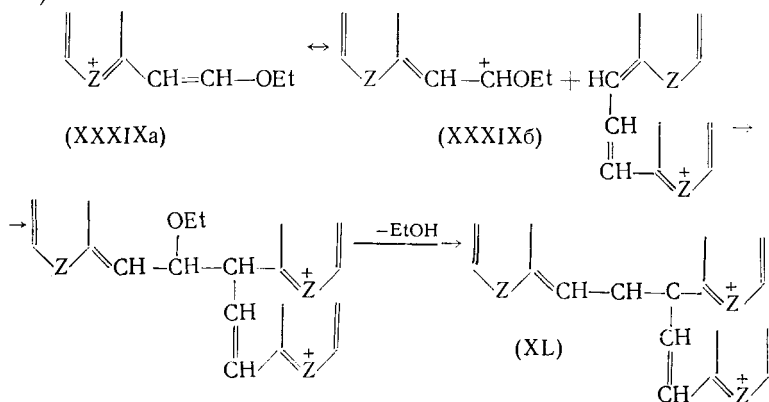
В реакции могут участвовать неароматические фурильные соли<sup>178</sup>:



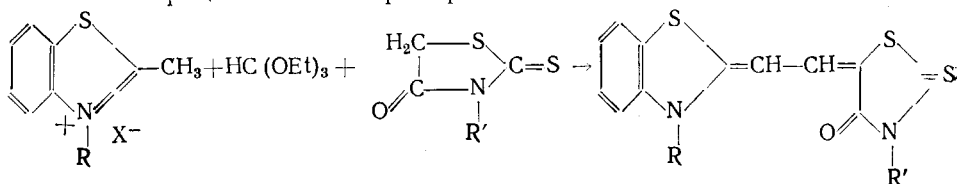
При нагревании в уксусной кислоте или в смеси уксусного ангидрида с пиридином этилортоформиат реагирует с солями бензофурилия (XXXV)<sup>179</sup>, бензоксантилия (XXXVI)<sup>180</sup>, дитилия (XXXVII)<sup>180</sup> и бензодитилия (XXXIII) с образованием триметинных красителей:



В качестве побочных продуктов при синтезе триметинцианинов почти всегда получают трехъядерные неоцианиновые красители, для которых, как недавно показано<sup>155</sup>, правильной является формула Конига (XL)<sup>154</sup>. Механизм образования неоцианинов изучали японские исследователи<sup>155</sup>, обнаружившие, что выход неоцианинов тем меньше, чем с большим выходом образуются триметинцианины. Это указывает на конкуренцию двух направлений связывания алкоксиметиленового катиона (XXXIX):

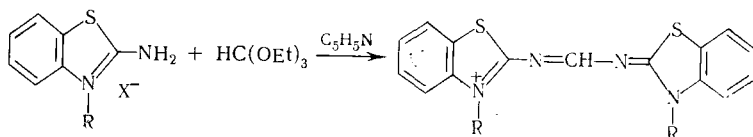


Незаряженные — так называемые мероцианиновые — красители получают, если одним из компонентов реакции является кетометиленовое гетероциклическое соединение, а вторым — четвертичная соль азотистого гетероцикла<sup>182</sup>. Например:



Аналогично этилортоформиат реагирует с барбитуровой или тиобарбитуровой кислотами и четвертичными солями азотистых гетероциклов ( $\alpha$ -пиколин, 2,6-лутидин, хинальдин, 2-метилбензтиазол)<sup>183</sup>.

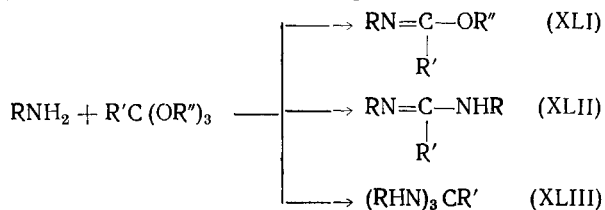
Ортоэфиры пригодны для синтеза азацианинов — соединений, в которых одна или несколько метинных групп заменены атомами азота<sup>184, 185</sup>:



## Х. РЕАКЦИИ ОРТОЭФИРОВ С ВЕЩЕСТВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АМИННУЮ ФУНКЦИЮ

### 1. Синтез продуктов нециклического строения

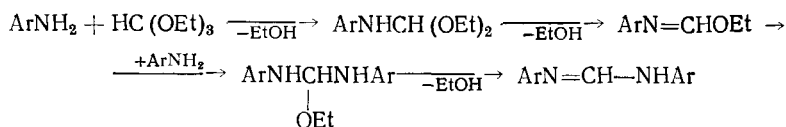
При взаимодействии ортоэфиров с веществами, содержащими аминогруппы (амины, амиды, замещенные мочевины и гидразина, гидразиды и др.), в зависимости от условий реакции, строения и соотношения компонентов могут получаться продукты трех типов:



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 особый случай.

Синтез имидоэфиров и амидинов с помощью ортоэфиров рассмотрен в обзорах<sup>186–188</sup>, поэтому мы остановимся лишь на принципиальных работах последнего времени.

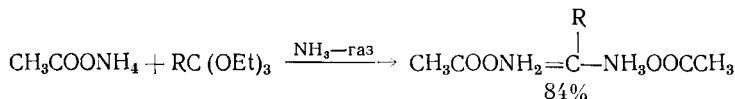
Спектроскопическими исследованиями реакции анилина с этилортоформиатом показано<sup>189</sup>, что имидоэфиры являются промежуточными при синтезе амидинов:



Получение N-арилформимидоэфиров<sup>51</sup> 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.<sup>190</sup> разработали общий метод синтеза N-фенилформимидоэфиров реакцией алкилортоформиатов с анилином.

Ацетат аммония реагирует с этилортоформиатом и этилортоацетатом с образованием ацетатов амидинов<sup>191</sup>:

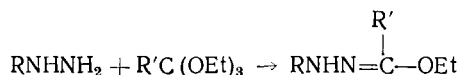


Диметилформамидин получают пропуская газообразного метил-амина через этилортоформиат<sup>192</sup>. Описано также получение высших N,N-диалкилформамидинов в присутствии эфира трехфтористого бора<sup>193</sup>.

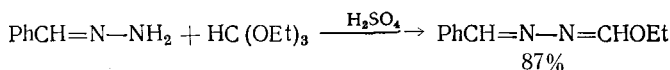
В реакцию с ортоэфирами вступают и гетероциклические амины. Получены N-гетерилзамещенные формимидоэфиры ряда пиразола<sup>194</sup>, имидазола<sup>194</sup>, изоксазола<sup>195</sup>, изотиазола<sup>196</sup>, пиридина<sup>197</sup>.

Описаны синтезы формамидинов из производных 5-аминопиразола<sup>198</sup>, 3-амино-2-пиразолина<sup>199</sup>, 2-аминопиридина<sup>200</sup> и 3-аминоизоксазола<sup>201</sup>.

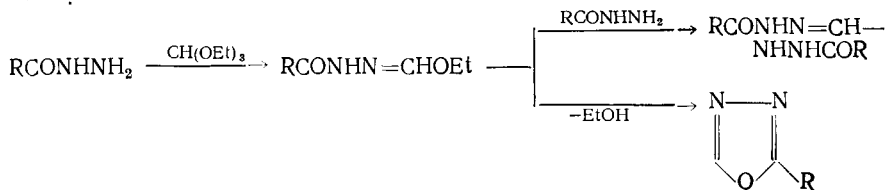
Арилгидразины<sup>202</sup> при нагревании с ортоэфирами с высокими выходами образуют этоксиалкилиденгидразины:



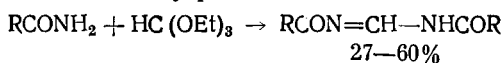
Гидразон бензальдегида с четырехкратным избытком этилортоформиата в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образует этоксиметилиденгидразин, содержащий сопряженные двойные связи<sup>203</sup>:



Сложнее протекает реакция гидразидов карбоновых кислот с этилортоформиатом, в результате которой помимо этоксиметилиденгидрази-дов и гидразидометилиденгидразидов получают циклические продукты<sup>204, 205</sup>:



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 диацилформамидины<sup>206</sup>, то этилортоацетат уже не удается ввести в эту реакцию<sup>207</sup>:

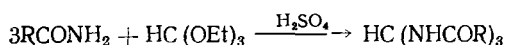


По реакционной способности мочевины и ее производные близки к амидам кислот. Мочевина, алкил- и аралкилмочевины при кипячении с

этилортоформиатом дают высокоплавкие труднорастворимые продукты — N, N-дикарбамилформамидины<sup>208</sup>.

Описана конденсация этилортоформиата с уретанами в присутствии кислот<sup>209</sup>.

Конденсация в кипящем толуоле трех молей амида с одним молем ортоэфира приводит к триаминаметанам<sup>210</sup>:

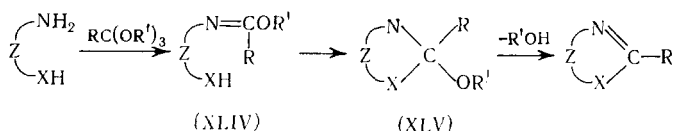


Электроотрицательные заместители снижают основность амида, и продукты получают с низкими выходами.

## 2. Синтез циклических соединений

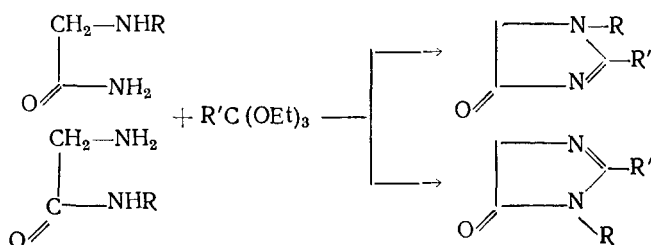
При наличии в молекуле двух аминных функций реакция обычно ведет к образованию циклических амидинов. Циклические системы с разнотипными гетероатомами получаются, если в реакцию, помимо аминной, вовлекаются другие функциональные группы. Циклизацию осуществляют нагреванием компонентов с отгонкой или без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

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

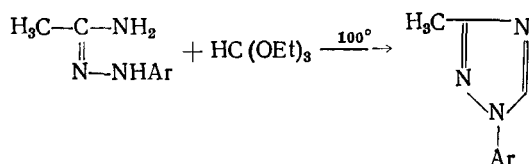


Чаще всего X представляет собой замещенную или свободную аминную группу, кислород или серу. Группировка Z может быть карбоцепным или гетероцепным мостиком, а также являться частью карбоциклической или гетероциклической системы.

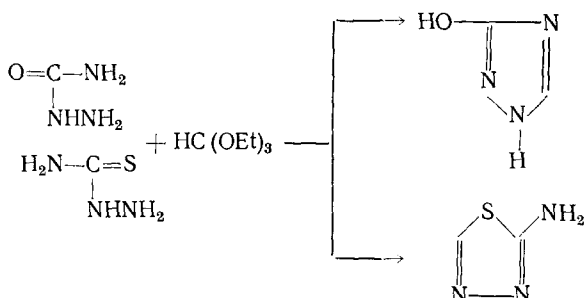
Общий метод синтеза имидазолонов-4 и имидазолонов-5 основан на циклизации N- или N'-замещенных глицинамидов<sup>211</sup>:



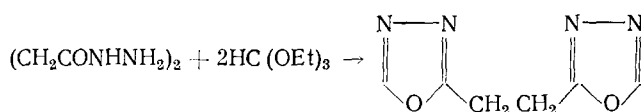
Арилгидразон ацетамида при взаимодействии с этилортоформиатом образует 1-арил-3-метил-1,2,4-триазолы<sup>212</sup>:



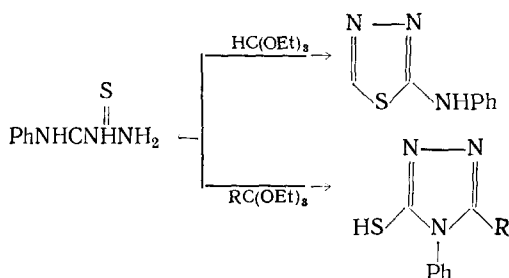
Интересно, что из гидрохлоридов семикарбазида<sup>213</sup> и тиосемикарбазида<sup>214</sup> образуются различные типы гетероциклов:



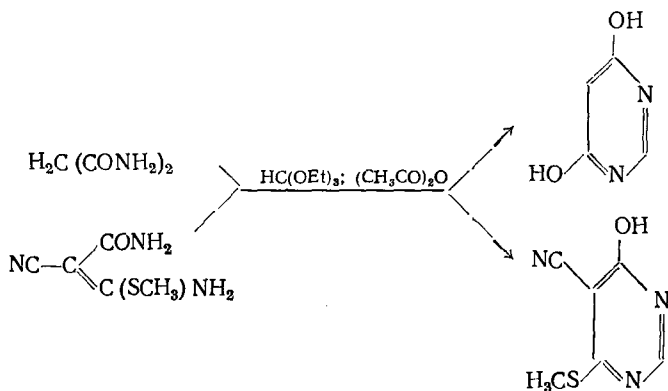
Описано получение<sup>215</sup> гетеродиазолов при кипячении гидразидов и тиогидразидов алкил-, арил- и гетерилкарбоновых кислот с ортоэфирами. Дигидразид янтарной кислоты при действии этилортоформиата претерпевает бисциклизацию<sup>204</sup>:



Различие в реакционной способности ортоэфиров приводит к тому, что при взаимодействии 4-фенилтиосемикарбазида с этилортоформиатом или ортоэфирами алкилкарбоновых кислот (этилортоацетат, этилортопропионат) получаются два типа гетероциклов<sup>216</sup>:

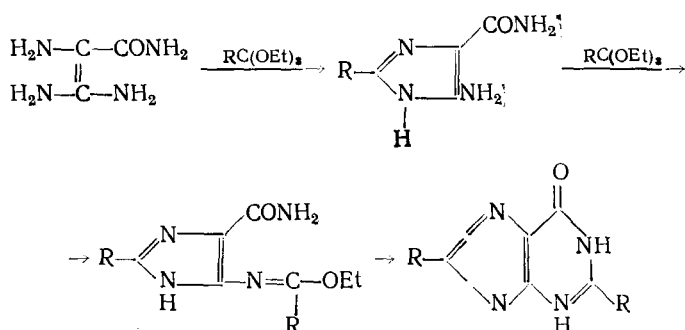


В присутствии уксусного ангидрида протекает циклизация малонодиамида<sup>213</sup> и 2-циан-3-амино-3-метилмеркаптоакриловой кислоты<sup>217</sup>:

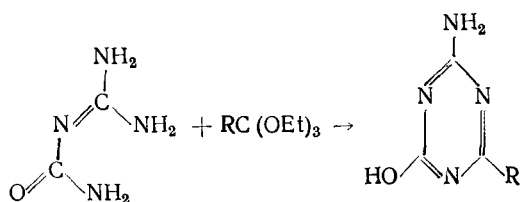




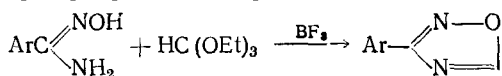
В аналогичных условиях получают гипоксантин<sup>218</sup> и ряд его замещенных<sup>219</sup>. Реакция протекает через образование промежуточных продуктов, которые были выделены:



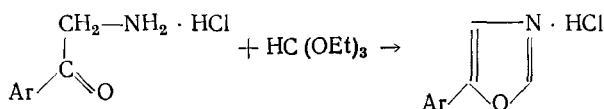
Гуанилмочевина<sup>220</sup> вступает в конденсацию с ортоэфирами и диметиллацеталем диметилформамида с образованием замещенных 1,3,5-триазинов:



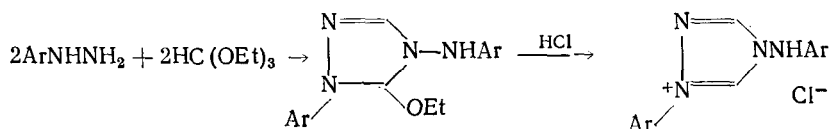
Удобный метод получения 3-арил-1,2,4-оксадиазолов состоит в нагревании амидоксимов арилкарбоновых кислот с этилортоформиатом в присутствии эфира трехфтористого бора<sup>221</sup>:



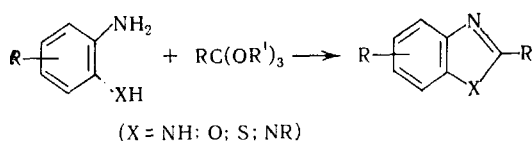
Из хлоргидратов замещенных  $\omega$ -аминоацетофенонов и этилортоформиата получают оксазолы<sup>222</sup>:



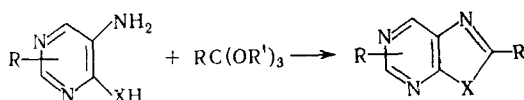
Арилгидразины с донорными заместителями в бензольном кольце при взаимодействии с этилортоформиатом дают производные 1,2,4-триазола<sup>202</sup>:



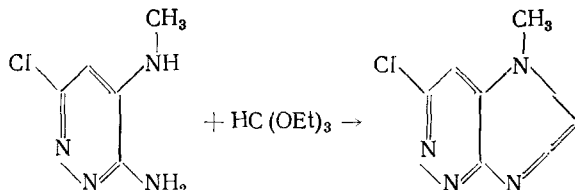
Конденсированные гетероциклические системы получают в том случае, когда функциональные группы, за счет которых происходит циклизация, занимают 1,2-положения бензольного или гетероциклического ядра. При взаимодействии замещенных в кольце *o*-фенилендиаминов<sup>223</sup>, *o*-аминофенолов<sup>224</sup> и *o*-аминотиофенолов<sup>225</sup> с ортоэфирами образуются производные бензимидазола, бензоксазола и бензтиазола соответственно:



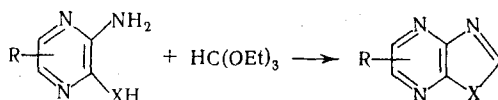
Аналогично из разнообразных производных 4,5-диамино-<sup>226</sup>, 4-R-амино-5-амино-<sup>227</sup> и 4-меркапто-5-амино-<sup>228</sup> пиримидина синтезированы гетероциклические соединения, содержащие пуриновые и тиазолопиримидиновые группировки:



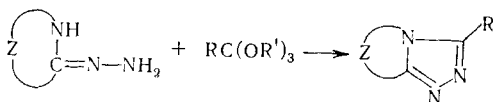
Замещенный имидазопиридазин получается при нагревании 4-метиламино-6-хлор-3-аминопиридазина с этилортоформиатом<sup>229</sup>:



Описаны синтезы соединений ряда имидазопиридазина<sup>216, 230</sup>:



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



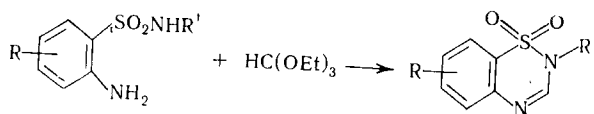
В этой реакции могут участвовать гидразоны бензимидазолон-2, бензселеназолон-2<sup>216</sup>, хинолон-2<sup>216</sup>, производных пиримидинона-2<sup>231</sup>, хиназолон-4<sup>232</sup>, хиноксалинона-2<sup>233</sup> и имидазопиридазинона<sup>234</sup>.

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 этилортоформиатом удалось выделить промежуточный имидоэфир (XLVI), который является таутомером циклического продукта (XLVII)<sup>213, 235</sup>:

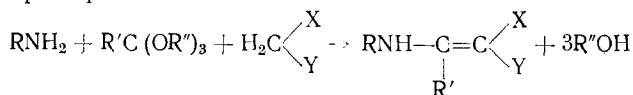


чае возникают S, S-диокисные циклы <sup>244</sup>:

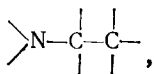


### XI. ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ

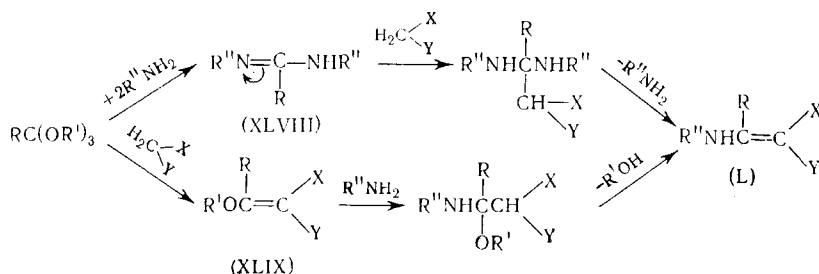
В эту группу объединяют протекающие в одну стадию реакции ортоэфиров с аминосоединениями (ариламинами, гетериламинами, мочевины, замещенные мочевины) и молекулами, которые могут реагировать как СН-кислоты. Например:



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



в то время как применение ортоэфиров позволяет получить бифункциональное енаминное звено  $\text{>N}-\text{C}=\text{C}$ . По-видимому, реакция одновременно протекает по двум смежным механизмам:

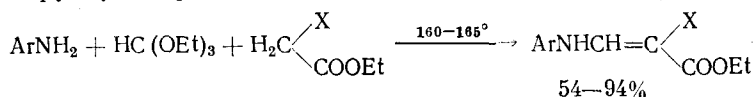


Выходы промежуточных соединений (XLVIII и XLIX), если их получать специально попарным нагреванием компонентов (амин и ортоэфир или СН-кислота и ортоэфир), зачастую значительно меньше, чем выход конечного продукта (L), получаемого при одновременном участии всех трех исходных веществ.

Очевидно, причина этого явления может заключаться в благоприятном взаимном влиянии друг на друга исходных соединений. С одной стороны, образование алкоксиалкилиденевого соединения (XLIX), несомненно, должно облегчаться каталитическим действием основания (амин), 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.

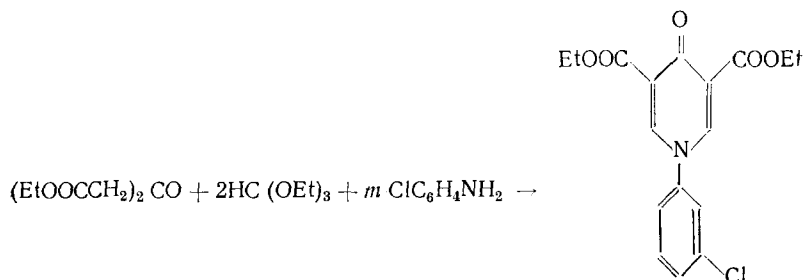
Впервые трехкомпонентную конденсацию осуществили Шнайдер и Джонс <sup>244</sup>, разработавшие метод синтеза β-ариламинозамещенных акри-

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

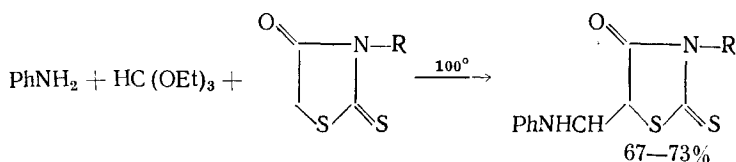


Позднее был разработан общий метод синтеза разнообразных енаминов реакцией ортоэфиров с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, и с ариламины<sup>245</sup>.

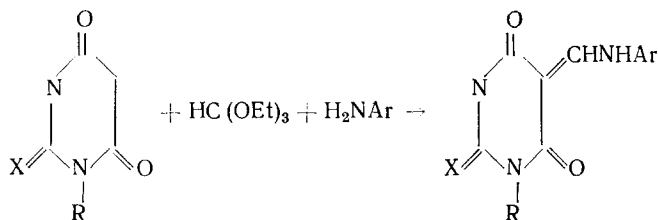
Ацетондикарбоновый эфир с этилортоформиатом и *m*-хлоранилином дает замещенный пиридон<sup>244</sup>:



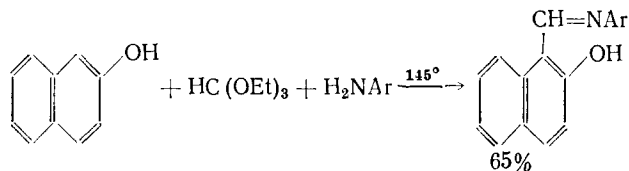
В качестве СН-кислотной компоненты в реакции с ароматическими аминами и этилортоформиатом могут выступать кетометиленовые гетероциклы<sup>246</sup>:



Барбитуровая<sup>247</sup>, тиобарбитуровая<sup>247</sup> и 1,3-диметилбарбитуровая<sup>248</sup> кислоты при нагревании с этилортоформиатом и ароматическими аминами образуют ариламинометиленбарбитураты:

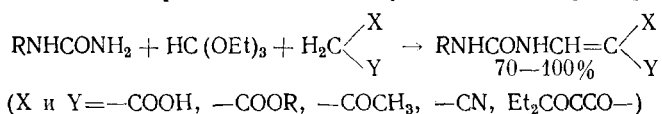


СН-кислотными компонентами могут служить также ароматические фенольные системы<sup>249</sup>. В этом случае образуются не енамины, а основания Шиффа:

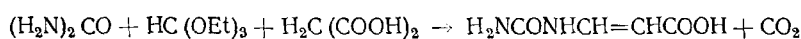


Помимо ароматических аминов, в рассматриваемом превращении могут участвовать замещенные мочевины. Уайтхед<sup>250, 251</sup> разработал об-

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

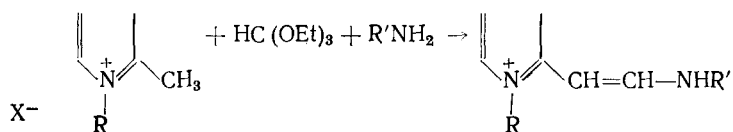


Показано, что активность метиленовой компоненты в этой реакции убывает в ряду COOH > CN > COCH<sub>3</sub> >> COOEt<sub>2</sub>. Наиболее активные малоновая кислота и щавелевоуксусный эфир реагируют уже при комнатной температуре; в случае ацетилацетона, цианацетамида, ацетоуксусного эфира и циануксусного 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:

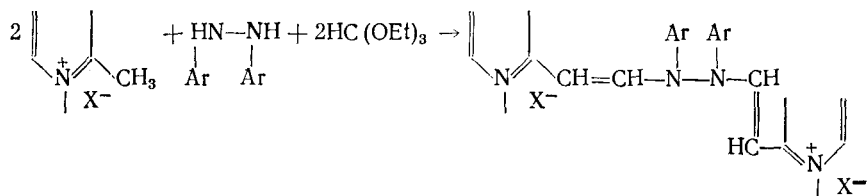


Описаны и другие примеры реакции этилортоформиата с мочевиной<sup>252</sup> или алкилмочевинами<sup>253—255</sup> и циануксусным эфиром<sup>256</sup>, малононитрилом<sup>255, 257</sup>, нитроуксусным эфиром<sup>258</sup>, α-нитроацетонитрилом<sup>254</sup>, щавелевоуксусным эфиром<sup>252</sup>, ацетилпируватом<sup>252</sup> и ацетилацетонитрином<sup>259</sup>.

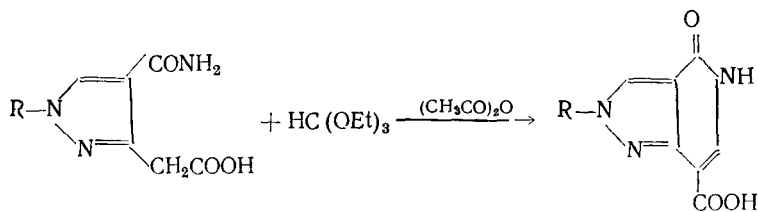
Нотт<sup>260</sup> и Дзэнно<sup>261</sup> показали, что в реакции с этилортоформиатом и ароматическими аминами (анилин, толуидин, *m*-аминофенол, *p*-аминоацетофенон) могут участвовать и четвертичные метилзамещенные соли азотистых гетероциклов α-пиколин, 2,6-лутидин, хинальдин, 2-метилбензтиазол):



Симметричные дизамещенные гидразины, бензидин и некоторые другие диамины образуют бис-диаминодивинильные производные<sup>262</sup>:



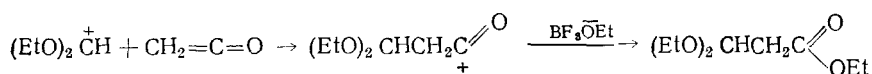
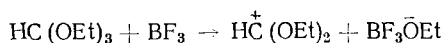
При наличии в молекуле одновременно аминной и активной метиленовой групп происходит внутренняя конденсация с образованием циклического продукта<sup>263</sup>:



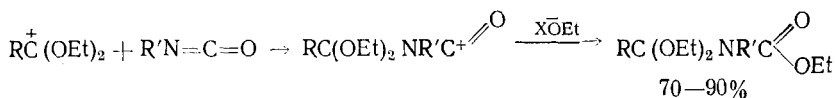
## ХИ. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ОРТОЭФИРОВ

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

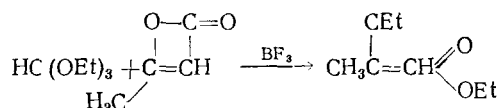
В присутствии хлористого цинка или трехфтористого бора этилортоформиат реагирует с кетеном<sup>264, 265</sup> по следующей схеме:



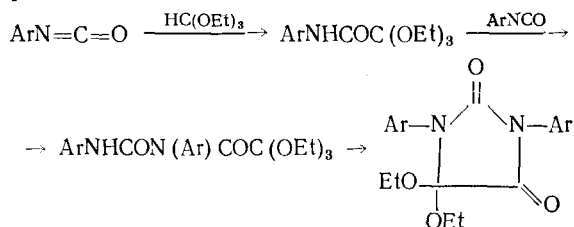
По аналогичному механизму протекает взаимодействие ортоэфиров при нагревании их с алифатическими, алициклическими и ароматическими изоцианатами, а также с полиизоцианатами в присутствии кислотных конденсирующих агентов ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ )<sup>266, 267</sup>:



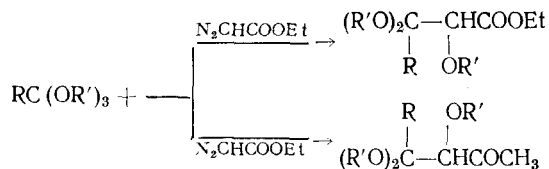
Кислотный катализ необходим и для реакции этилортоформиата с diketеном<sup>77</sup>:



В отсутствие кислот реакция изоцианатов с ортоэфирами протекает по другому механизму. Так, Уайтхед и Траверсо<sup>268</sup> нашли, что при кипячении (12—24 часа) арилизоцианатов в избытке этилортоформиата образуются 1,3-диарил-5,5-диэтоксигидантоны:

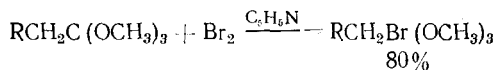


Диазоуксусный эфир и диазоацетон с ортоэфирами в присутствии кислот Льюиса образуют продукты присоединения<sup>269</sup>:

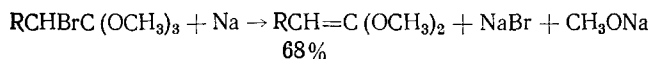


Реакция протекает с выделением азота. Выходы продуктов составляют 37—99%.

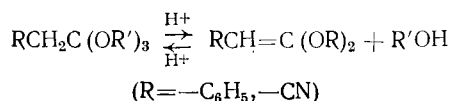
$\alpha$ -Метиленовая группа ортоэфиров алкилкарбоновых кислот<sup>270</sup> и фенилуксусной кислоты<sup>271</sup> легко подвергается бромированию, причем другие радикалы при этом не затрагиваются:



Бромпроизводные ортоэфиров можно использовать для получения кетенацеталей<sup>270</sup>:

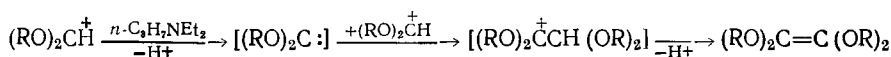


Удобным источником получения ацеталей кетенов являются ортоэфиры, содержащие в  $\alpha$ -положении активирующую группировку, такую, как фенил<sup>271</sup> или цианогруппа<sup>272</sup>. В этом случае отщепление спирта может происходить как в результате пиролиза при 220—230°, так и в условиях кислотного катализа, причем в присутствии кислот реакция носит обратимый характер:

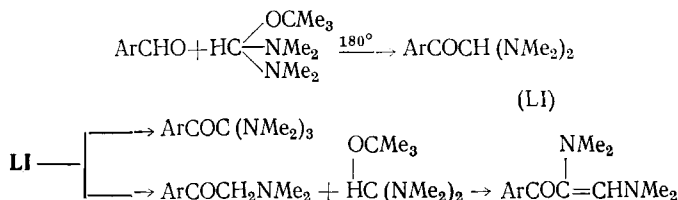


В некоторых случаях для синтеза ацеталей кетенов из ортоэфиров использовали катализ сильными основаниями<sup>273</sup>.

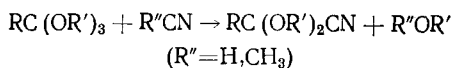
Недавно<sup>274</sup> сообщили о возникновении карбенов при действии на димерkapто- или диалкоксикарбониевые соли диизопропилэтиламина в хлористом метиле при —10°. В условиях реакции карбены димеризуются, образуя тетразамещенные этилены:



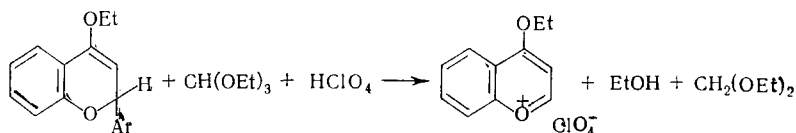
Своеобразно протекает взаимодействие ароматических альдегидов с азотистыми аналогами ортоэфиров<sup>275</sup>. Образующийся вначале аминаль арилглиоксаль (LI) далее диспропорционируется по реакции Канниццаро:



Взаимодействие синильной кислоты<sup>276</sup> и ацетонитрила<sup>277</sup> с ортоэфирами приводит к замене алкоксигруппы на цианогруппу:



В присутствии кислотных агентов ортоэфиры могут выступать в качестве акцепторов гидрид-ионов<sup>278</sup>:



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-Хильгетат, 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. Brederick, R. Gompfer, F. Effenberger, H. Kesk, 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. Fiten, J. Am. Chem. Soc., 86, 61 (1964).
13. М. Дангиян, Бюл. Армянск. отд. АН СССР, 1942, 63.
14. K. Mason, J. Sperry, E. Stern, J. Chem. Soc., 1963, 2558.
15. В. В. Межеричкий, Г. Н. Дорофеев, ХГС, сб. 2, 232 (1970).
16. R. Roberts, D. Thomas, D. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 77, 3801 (1955).
17. Г. Н. Дорофеев, В. В. Межеричкий, Е. П. Олехнович, А. Л. Васерман, ЖОХ, 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. Bunton, 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. Brannock, 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. Peppe, 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. Шоестаковский, 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. Форт, 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. Bergman, Там же, 79, 3452 (1957).
59. G. Bianchetti, C. P. Dalla, D. Pocarr, 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. Neeb, *Lieb. Ann.*, **600**, 161 (1956).
62. В. 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. Полубнева, 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. Саваи, Я. Судзук, Японск. пат., 11423 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 19Л182П.
73. R. Gardi, P. Castelli, A. Ercoli, *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; С. А., **43**, 4291 (1949).
79. J. Sorenhaever, Ам. пат. 2500486 (1946); С. А., **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. Межерикский, Г. Н. Дорофеев, Там же, **3**, 1533 (1967).
83. Г. Н. Дорофеев, Н. А. Лопатина, *ХГС*, **1971**, 160.
84. Г. Н. Дорофеев, Е. П. Олехнович, *ЖОрХ*, **6**, 192 (1970).
85. Г. Н. Дорофеев, В. В. Межерикский, Н. А. Лопатина, *ХГС*, сб. **2**, 238 (1970).
86. В. В. Межерикская, Г. Н. Дорофеев, *ЖОХ*, **40**, 2459 (1970).
87. J. Sorenhaever, Ам. пат., 2677708; С. А., **49**, 1812 (1955).
88. B. Howk, I. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4607 (1958).
89. R. Epszstein, 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. Елгзин, *Ber.*, **47**, 1851 (1914).
103. Дж. Бахман, Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., сб. **2**, 295 (1949).
104. J. Cuyerman-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. Agens, *Rec. trav. chim.*, **84**, 271 (1965).
107. H. Norm, *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, *Anales 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, 10, 1334П.
120. E. Stiller, Am. pat., 2422598 (1947); С. А., 41, 5903 (1947).
121. H. Yasuda, J. Pharm. Soc. Japan, 79, 836 (1959).
122. G. Errera, Ber., 31, 1682 (1898).
123. E. De-Bollemont, Bull. soc. chim. France, 25, 18 (1901).
124. T. Cuvigny, H. Norman, 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. Ital., 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. Chatterjea, K. Prasaai, J. Indian Chem. Soc., 32, 371 (1955).
131. В. Пархам, Л. Рид, «Синтезы органических препаратов». ИЛ, М., 1953, сб. 4, 596.
132. K. Gunderman, Lieb. Ann., 578, 48 (1952).
133. R. Kuhn, P. Lutz, Biochem. Ztschr., 1963, 338.
134. T. Miki, K. Higara, 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, Am. pat., 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 Kes., 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, Am. pat. 2903452; РЖХим., 1961, 8, 1231П.
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. Дорофеев, Е. П. Олехнович, ХГС (в печати).
158. Г. Н. Дорофеев, Л. В. Межеричкая, Там же (в печати).
159. J. Kendall, J. Majer, 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. Горичок, ХГС, 1967, 122.
167. M. Pailer, E. Kuhn, Monatsh. Chem., 84, 85 (1953).
168. L. Basaglia, B. Mariani, Chim. e ind., 46, 633 (1964).
169. В. 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, Am. pat., 2770620 (1956); С. А., 51, 5608 (1959).
175. H. Strzelecka, Ann. Chim., 1, 201 (1966).
176. H. Brockmann, H. Junge, R. Muhman, 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. А. И. Киприанов, Т. М. Вербовская, ЖОХ, **33**, 479 (1963).
185. S. Hung, F. Bruhne, 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. Ridi, 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. 16E461, № 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. Wunkelman, 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. Brederbeck, F. Effenberger, H. Treiber, Chem. Ber., **96**, 1505 (1963).
211. M. Leplaw, 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'Ousualdo, F. Ulian, Ann. Chimica, **49**, 1668 (1959).
214. Капаока, 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. Commun., **32**, 3966 (1967).
221. M. Arbasino, 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. Muehlman, 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. Shoichiro, 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**, 1253 (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. Dzennо, J. Pharmac. Soc. Japan, **73**, 1066 (1963).
248. J. Clark-Lewts, 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); С. А., **43**, 2642e (1949).
261. H. Dzennо, J. Pharmac. Soc. Japan, **73**, 589 (1953).
262. H. Dzennо, Там же, **73**, 592 (1953).
263. E. Taylor, K. Hartke, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2456 (1959).
264. W. Gresham, Ам. пат., 2449471 (1948); С. А., **43**, 1055 (1949).
265. F. Sorm, J. Smít, 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. Praefcke, 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. Brederick, G. Simchen, G. Kanaun, R. Wahl, Chem. Ber., **103**, 2980 (1970).
276. J. Erickson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1338 (1951).
277. H. Brederick, G. Simchen, W. Kantlehner, Chem. Ber., **104**, 924 (1971).
278. Г. Н. Дорофеев, В. В. Ткаченко, ЖОрХ, **7**, 2633 (1971).

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