

УДК 547.2 : 547.422

РАСЩЕПЛЕНИЕ СВЯЗИ С—О МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Б. А. Трофимов и С. Е. Коростова

Обзор обобщает работы по реакции расщепления связи С—О магнийорганическими соединениями (МОС) (реактивы Гриньяра, Нормана и комплексы Йоичица), включая отношение простых эфиров, ацеталей с открытой цепью и циклических ацеталей к МОС. Обсуждается механизм реакции расщепления эфирной связи МОС. Основное внимание уделено реакции 1,3-диоксацикланов с МОС, процессам комплексообразования в реакции 1,3-диоксоланов с реактивом Гриньяра и комплексом Йоичица, а также направленности расщепления несимметрично замещенных 1,3-диоксацикланов этими реагентами.

Библиография — 183 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	75
II. Простые эфиры	76
III. Ацетали с открытой цепью и их структурные аналоги	82
IV. Циклические ацетали (1,3-диоксацикланы) и их аналоги	88

I. ВВЕДЕНИЕ

Со времени публикации последнего обзора¹ по расщеплению связи С—О магнийорганическими соединениями (МОС), число работ в этом направлении удвоилось и продолжает расти. Это обусловлено, в частности, открытием новых препаративных синтезов, а также тем, что они дают дополнительную информацию о строении МОС, роли электрофильного катализа и комплексообразования в превращениях МОС.

Заметно дополнили сведения по химии связи С—О работы о расщеплении циклических ацеталей и некоторых их аналогов реактивами Гриньяра, Йоичица и Нормана, выполненные в последние годы в СССР²⁻²⁷ и за рубежом²⁸⁻³⁴.

До недавнего времени оставалось неясным, насколько реакция Чичабаина—Елгазина—Шпета³⁵⁻⁴³ может быть эффективной в ряду 1,3-дигетероцикланов. Рекомендации⁴⁴ использовать некоторые циклические ацетали в качестве растворителей для гриньяровских синтезов, казалось, свидетельствовали о повышенной устойчивости таких ацеталей по отношению к МОС. Между тем широкое распространение циклических ацетальных систем в природе, систематическое применение ацетальной защиты в химии углеводов и стероидов, а также высокая и многогранная физиологическая активность некоторых 1,3-диоксацикланов делают этот вопрос актуальным: превращения циклической ацетальной группировки открывают новые пути синтеза и модификации важных групп органических соединений. С разработкой промышленного метода получения 2-метил-1,3-диоксолана⁴⁵ появилась перспектива использовать его в качестве реального химического сырья. На фоне все расширяющихся исследований полимеризации триоксана, циклических ацеталей и эфиров особое значение приобретает анализ условий, закономерностей

и особенностей расщепления связи С—О. Такое расщепление является начальной стадией любого способа полимеризации кислородсодержащих гетероциклов.

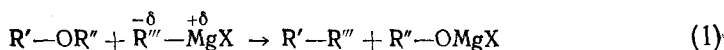
В настоящем обзоре критически рассмотрены работы, опубликованные с 1960 по 1972 г. и частично в 1973 г. Из более ранних публикаций цитируются лишь те, которые не обсуждены в обзорах ^{1, 46, 47}.

Основное внимание в обзоре уделено реакции МОС с циклическими ацеталами, что отражает господствующую сейчас тенденцию в данной области. В статье не затрагивается отношение к МОС 1,4-диоксанов, 1,3,5-триоксанов, производных морфолина и ортоэфиров, так как за указанный период новых данных об этом, по-видимому, не появлялось. Казалось нецелесообразным также включать в обзор реакции сложных эфиров и лактонов, поскольку для них расщепление связи С—О при взаимодействии с МОС является вторичным процессом, не относящимся к рассматриваемым реакциям.

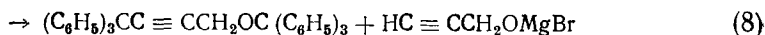
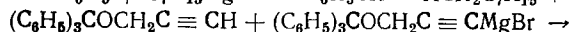
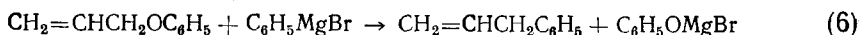
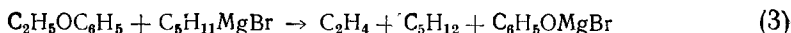
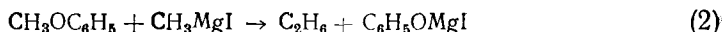
II. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

1. Механизм реакции

Принципиально молекула R'—O—R'' может расщепляться под действием МОС по любой из двух связей С—О. Если, развивая представления ⁴⁷, рассматриваемую реакцию считать обычной реакцией бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2) у атома углерода радикала R'

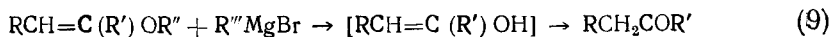


то, естественно, следует ожидать, что при этом будет происходить разрыв той из связей С—О, на углеродном атоме которой меньше электронная плотность или имеются большие возможности для распределения заряда атакующей анионоидной частицы. К сожалению, в литературе до сих пор не проведен анализ направленности и механизма реакций расщепления простых эфиров, хотя фактический материал для этого уже имеется (см. обзоры ^{1, 46, 47}). Если учесть все известные к настоящему времени примеры, то вывод получается довольно неожиданным: расщепление несимметричных эфиров с помощью МОС происходит преимущественно по той связи С—О, в которой атом углерода обладает наибольшей электронной плотностью. Иными словами, расщепление идет с образованием наиболее стабильного карбониевого иона. Сказанное иллюстрируют примеры (2—8) ^{1, 48-53}

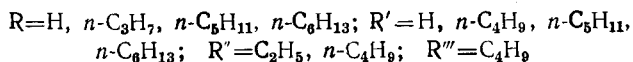


Исключение, по-видимому, составляют некоторые α,β-непредельные эфиры ⁵⁴⁻⁵⁶, расщепляющиеся иногда со стороны двойной связи. Однако противоречивость сведений по этому вопросу, а также известная специфичность химического поведения таких эфиров не позволяют сделать

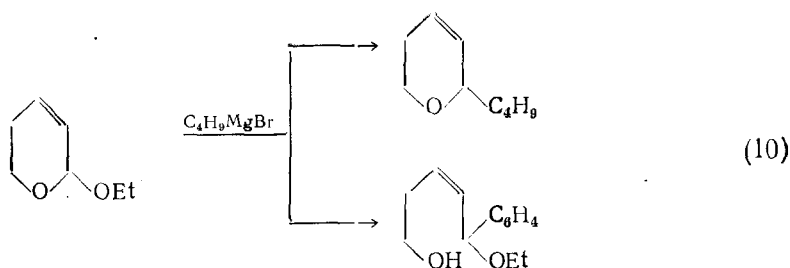
здесь достаточно определенные выводы. Так, сообщалось⁵⁵, что эфир $C_6H_5C(OC_2H_5)=CH_2$ взаимодействует с бромистым фенил- и *p*-анизидил-магнием, образуя, соответственно $(C_6H_5)_2C=CH_2$ и *p*- $CH_3OC_6H_4 \cdot (C_6H_5)C=CH_2$. Показано также⁵⁶, что алкилвиниловые эфиры с различными алкильными заместителями в α - и β -положениях винильной группы расщепляются реактивом Гриньяра (РГ) по схеме (9).



где



В конечном итоге образуются кетоны. Реагенты нагреваются в петролейном эфире в течение 12—30 час⁵⁶. Например, из $C_5H_{11}CH=C(C_4H_9)OC_4H_9$ и бутилмагнийбромида получен ундеканон-5 с выходом 76%. С этим согласуются и результаты работы⁵⁷ (схема 10).

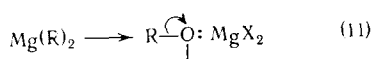


В то же время, по данным⁵⁸, β -алкилзамещенные виниловые эфиры, реагируя с МОС, дают первичные спирты и олефины. Аналогично из незамещенных виниловых эфиров, в частности из винилбутилового эфира, при взаимодействии с фенилмагнийбромидом образуются бутанол и стирол с выходом 60 и 30% соответственно⁵⁶.

Предполагается⁵⁶, что на выход пропенилмагнийбромида, получаемого в среде виниловых эфиров, влияет его реакция с растворителем.

Имеются сведения о полимеризации виниловых эфиров под влиянием РГ^{59, 60}, что полимеризация идет при избытке винилалкилового эфира⁶⁰. В случае же избытка РГ исходный эфир даже после нагревания возвращается неизменным, при этом образуется лишь небольшое количество олигомеров и продуктов гидратации виниловых эфиров. Поэтому, вопреки^{56, 58}, сделан вывод⁶⁰, что алкоксильные группы, находящиеся рядом с двойной связью, подобно атому галогена, сравнительно мало подвижны и не обмениваются на радикал МОС. Эти данные, касающиеся α, β -ненасыщенных эфиров, все же не противоречат заключению, что большинство простых эфиров реагируют с МОС так, будто бы взаимодействие протекает по механизму S_N1 . Но, поскольку самопроизвольная диссоциация связи С—О в данных условиях невероятна, классический механизм S_N1 , конечно, должен быть отвергнут. Правдоподобным кажется следующее объяснение. Во всех известных случаях расщепления связи С—О под действием МОС в реакционной смеси присутствуют кислоты Льюиса (MgX_2 , CoX_2 , X—здесь и далее галоген), которые координируются с атомом кислорода и, по-видимому, в конце концов разрывают связь С—О. Это может происходить одновременно с атакой анионоидной частицы*, например $(R)_2Mg$:

* Не исключено, что эта атака в некоторых случаях протекает как одноэлектронный перенос.

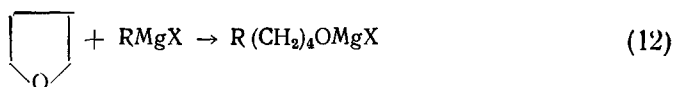


Чтобы объяснить наблюдаемую направленность расщепления несимметричных эфиров, электрофильной атаке $\text{X}_2\text{Mg} \rightarrow \text{O} \lt$ в разрыве связи $\text{C}-\text{O}$ нужно приписать решающую роль. Таким образом, обсуждаемый процесс следует классифицировать как нуклеофильное замещение с электрофильным катализом. Как будет показано ниже, большинство известных к настоящему времени закономерностей и особенностей расщепления связи $\text{C}-\text{O}$ МОС удовлетворительно объясняются предложенной схемой.

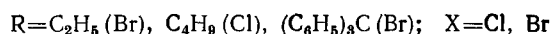
2. Циклические эфиры

Подобно простым эфирам с открытой цепью, циклические эфиры сравнительно малореакционноспособны по отношению к МОС. Не случайно тетрагидрофуран (ТГФ), 2-метилтетрагидрофуран и тетрагидропиран занимают особое положение как растворители при проведении гриньяровских синтезов⁴⁴.

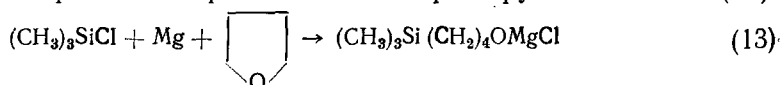
К тому, что было известно из обзоров^{1, 46, 47} о поведении циклических эфиров в присутствии МОС, сейчас можно добавить следующие новые факты. Значительное число реакций с участием МОС протекает в ТГФ без расщепления его кольца^{28, 61, 62}. Между тем имеются указания⁶³ на расщепление ТГФ при получении в нем бутилмагнийбромида. В то же время, по данным^{44, 64-67}, ТГФ начинает реагировать с $\text{R}'\text{G}$ только при $\sim 200^\circ$, давая первичные спирты:



где

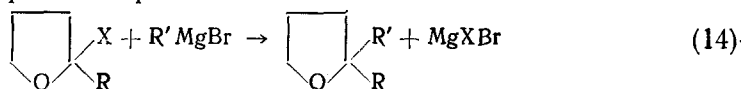


В среде ТГФ триметилхлорсилан и магний реагируют⁶⁸ по схеме (13)

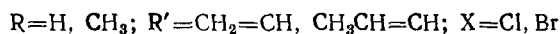


К образованию непредельного спирта с выходом 35—40% приводит взаимодействие между дигидропираном и МОС⁶⁹.

Реакция 2-галогензамещенных циклических эфиров с реактивом Нормана может идти по-разному. Так, при взаимодействии $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHMgBr}$ с 2-хлортетрагидрофураном и 2-хлортетрагидропираном образуются ненасыщенные спирты, соответственно $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ⁷⁰. Вместе с тем описано⁷¹ и другое направление реакции:



где



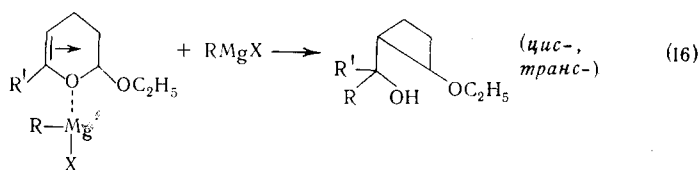
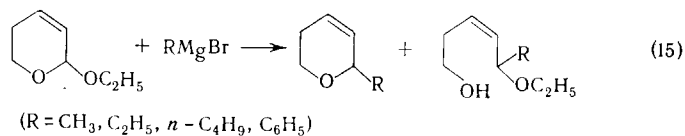
Выход продуктов реакции 50%.

Реакция 2-алкокситетрагидропиранов с МОС изучалась в работах^{68, 72}. О расщеплении связи $\text{C}-\text{O}$ пиранового кольца сообщалось в работах^{69, 73-76}. Так, например, нагревание ($85-90^\circ$, 90 мин.) 2-этокси-

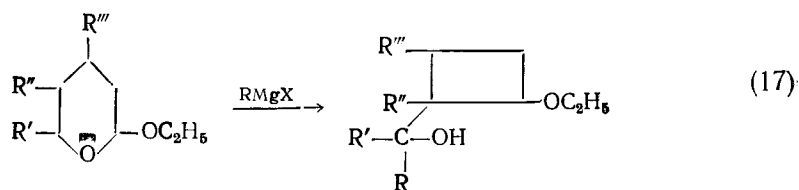
2,3-дигидро-γ-пирана в толуоле с избытком РГ приводит к смеси *цис*- и *транс*-(2-этоксциклобутил)-алкил(арил)-карбинолов с выходом до 48%⁷⁴.

Авторы⁷⁴ предполагают, что реакция протекает по механизму циклического электронного переноса.

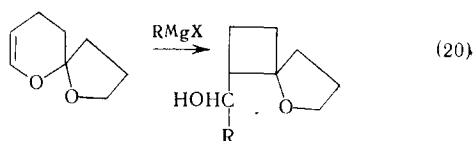
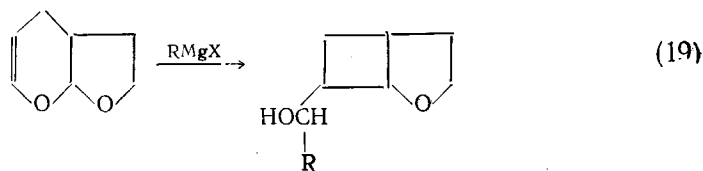
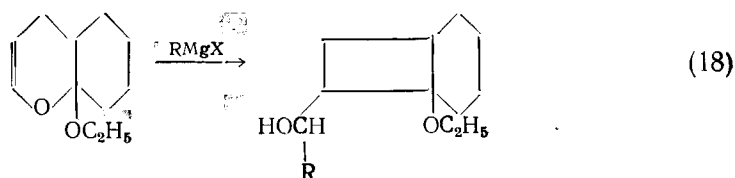
Описаны^{28, 57, 77} также реакции следующих циклических эфиров (схемы 15—20):



где R = CH₃, n-C₄H₉C≡C, t-C₄H₉; R' = H, CH₃; X = Br, I

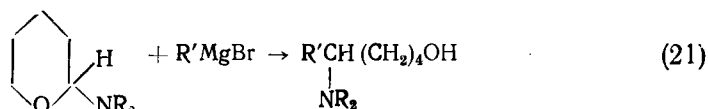


где R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉; R' = R'' = H; R''' = CH₃, C₆H₅; X = Br, I



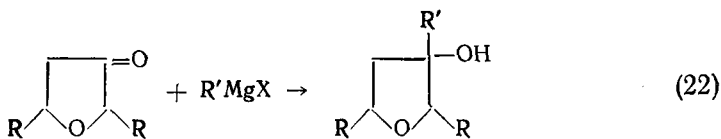
где R = C₂H₅, C₄H₉; X = Br

Взаимодействие 2-диалкиламинотетрагидропиранов с реактивом Нормана ведет к аминоспиртам⁶⁵:

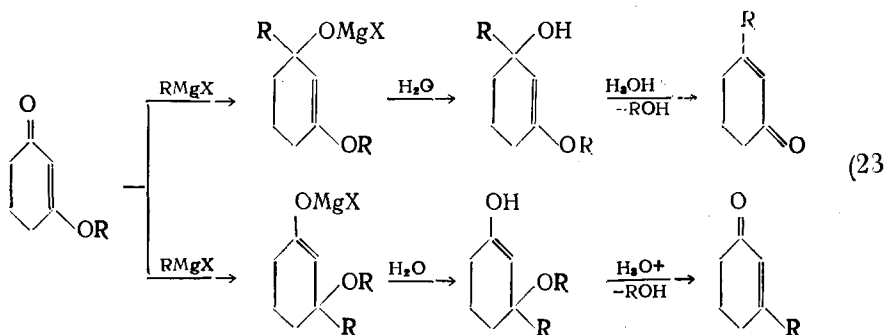


где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$

Циклические кетоэфиры реагируют с МОС по карбонильной группе⁷⁸⁻⁸⁰ (схемы 22, 23)

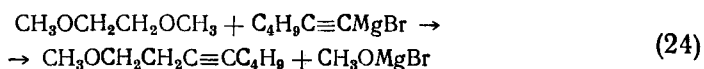


где $\text{R}=\text{H}$, CH_3 ; $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_5H_{11} , C_6H_5 ; $\text{X}=\text{Br}$, Cl

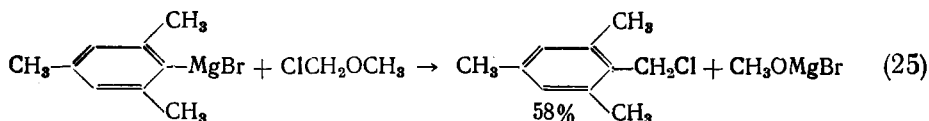


3. Функциональнозамещенные эфиры

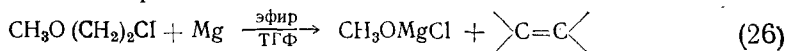
Полные эфиры гликолей достаточно устойчивы к действию МОС⁸¹⁻⁸³. Так, диэтиловый и дибутиловый эфиры этиленгликоля⁸², диэтиловый и дибутиловый эфиры диэтиленгликоля⁸⁶, а также эфиры полиэтиленгликолей типа $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}$ предложены⁸⁴ в качестве высококипящих растворителей для гриньяровских синтезов. В диметилловом эфире этиленгликоля⁸¹ даже при нагревании (70°) в течение 3,5 час. не наблюдалось расщепления связи $\text{C}-\text{O}$ под действием МОС. Однако тот же эфир, как известно⁸⁴, заметно расщепляется при 95° за 3 часа.



Галогенэфиры. Не повторяя ссылок монографии⁸⁵ и обзора⁸⁶, рассмотрим характерные реакции МОС с галогензамещенными эфирами на некоторых новых примерах. Известно⁸⁵, что α -хлорэфиры легко обменивают атом галогена на углеводородный радикал МОС, как правило, без расщепления связи $\text{C}-\text{O}$. Согласно⁸⁷, этой закономерности подчиняются и α -хлоризопропилариловые эфиры. Аналогично протекает реакция с реактивами Нормана⁸⁸ и Йоичи⁸⁹⁻⁹². В α,α' -дигалогендиметилловых эфирах без особых трудностей замещают оба галогена⁸³. Однако в случае ди-*о*-замещенных арилмагнийгалогенидов наблюдается расщепление α -галогенэфира по связи $\text{C}-\text{O}$ ^{93, 94}.

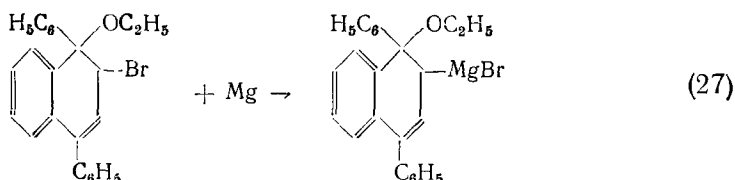


α -Галогенэфиры образуют реактивы Гриньяра⁹⁵. При попытке получения МОС из β -галогенэфиров обычно наблюдается расщепление связи С—О с выделением олефина⁹⁶:

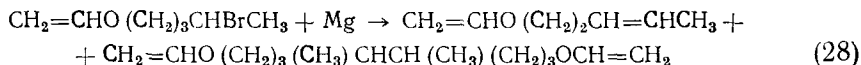


Однако, по данным⁶¹ β -бромэтилфениловый эфир может реагировать с магнием нормально.

Известен и другой случай образования МОС из β -галогенэфира⁹⁷ (схема 27).



Из γ -бромбутилвинилового эфира не удалось получить РГ (растворители — диэтиловый эфир, ТГФ), найдены продукты сдвигания и дегидробромирования^{23, 98}:



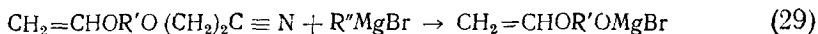
Только δ -бромбутилвиниловый эфир реагирует с магнием без заметных осложнений, образуя соответствующий РГ^{23, 98}.

Реактив Нормана не разрушает связь С—О в α, β -дибромэфирах^{99, 100}, так же ведут себя некоторые комплексы Июича по отношению и к хлорметил- β -бромэтиловому эфиру¹⁰¹.

Некоторые тригалогеналкиловые эфиры при взаимодействии с РГ лишь обменивают свой α -галоген на алкильный радикал, а связь С—О остается незатронутой^{28, 102}.

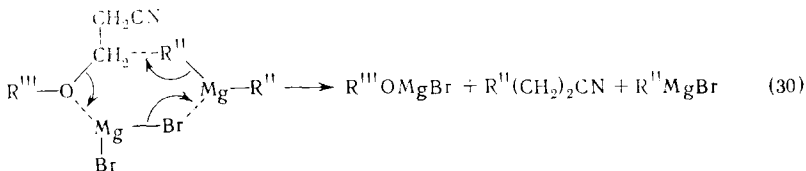
Эфиры с активными функциональными группами реагируют с МОС по общему правилу, т. е. за счет наиболее реакционноспособного фрагмента^{28, 103–106}.

Цианэфиры. В отличие от α -алкоксинитрилов, реагирующих с МОС обычным образом, β -алкоксинитрилы нацело расщепляются последними по связи С—О¹⁰⁷ (схема 29); реакция идет с выделением тепла.



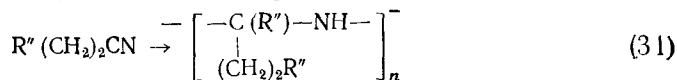
где $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$; $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 , C_6H_5

Предполагается^{107, 108}, что реакция идет через промежуточный комплекс, показанный в схеме (30).

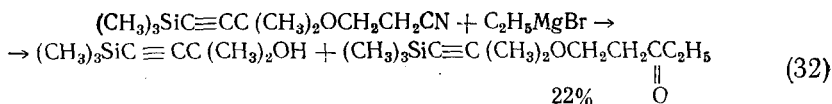


где $\text{R}''' = \text{CH}_2$, CHOR' .

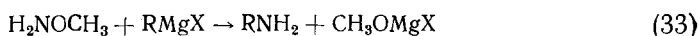
Циансодержащий продукт, получающийся при расщеплении эфира, далее образует кетиминат, и затем полимерные вещества (31)



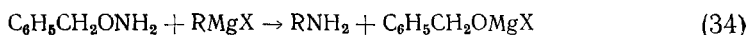
При взаимодействии β -цианэтилового эфира 4-триметилсилил-2-метилбутин-3-ола-2 с этилмагнийбромидом^{109, 110} основным направлением процесса также оказывается расщепление связи С—О (32).



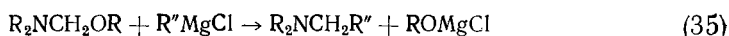
Аминоэфиры. Реакция обмена алкоксигрупп в некоторых аминоэфирах на радикал РГ и Нормана описана в работах^{111–115} (схемы 33–36)



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, C_6H_{11} -цикло, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_5$, α -нафтил; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I



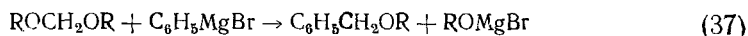
где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_4H_8 , C_5H_{10} ; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 , C_6H_5 ; $\text{R}'''=\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$, C_4H_9 , α -нафтил; $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I

III. АЦЕТАЛИ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ

Многие ацетали весьма устойчивы к действию МОС и с трудом вступают с ними в реакцию обмена.

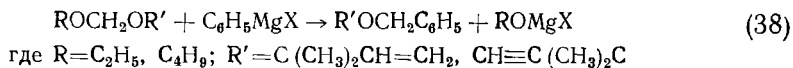
1. Формали

Диметил- и диэтилформали при повышенных температурах все же обменивают алкоксигруппы на радикал гриньяровского реагента, образуя простые эфиры^{116–118}:



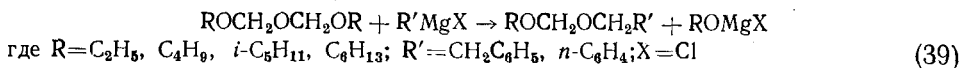
где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5

Предельные симметричные формали спиртов от C_3H_7 и выше в тех же условиях почти не реагируют с МОС. На этом основан метод получения ряда МОС¹¹⁹ в среде диизопропил- или диизобутилформалья. Смешанные непредельные формали⁶⁰ более реакционноспособны в реакции Гриньяра, чем предельные симметричные формали. При этом обмену подвергаются органооксигруппы, содержащие кратные связи:



Приведенные данные согласуются с предложенным механизмом (см. раздел I, 1), поскольку из двух наиболее вероятных промежуточных катионов типа ROCH_2^+ более устойчивым будет тот, который имеет наиболее донорный (т. е. в данном случае алифатический) радикал.

При действии МОС на диформали $\text{ROCH}_2\text{OCH}_2\text{OR}$ образуются соответствующие ацетали формальдегида с выходом до 50%¹²⁰.

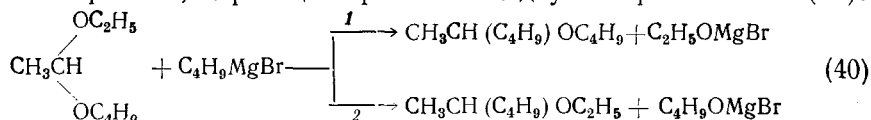


Эта реакция оказалась удобной для синтеза формалей с β -фенилэтиловым спиртовым остатком, обладающих цветочным запахом.

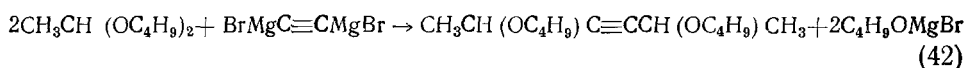
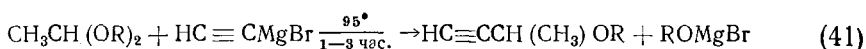
2. Ацетальдегидацетали

При реакции симметричных диалкил- и диаралкилацеталей ¹²¹ с РГ алкоксильные группы по легкости обмена располагаются в ряд: $\text{OC}_6\text{H}_5 > >\text{OAlk} > \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Такую последовательность можно было предвидеть исходя из представлений, изложенных в разделе I.1. Сведения о реакционной способности диалкилацеталей по отношению к РГ противоречивы. Так, Бломберг ¹²² еще в 1961 г. при получении РГ в среде кипящих диалкилацеталей наблюдал расщепление последних с образованием эфиров и алкоксимагнийгалогенида. Однако в 1964 г. Шостаковский с сотр. ¹²³ предложили использовать диэтил- и дибутилацетали в качестве среды при получении МОС, так как, по их данным, эти ацетали не взаимодействуют с гриньяровскими реагентами даже при 150°. Гринберг ¹²⁴, проведя реакцию между ацеталем энантового альдегида и МОС, получил эфиры алкил(арил)гексилкарбинолов и диарил(алкил)гексилметаны. Таким образом, в этом случае расщепляется не только ацеталь, но и образующийся из него эфир.

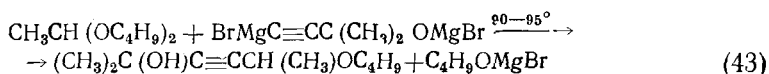
Если алкильные группы в несимметричных ацеталях не отличаются заметно по строению, то реакция протекает по двум направлениям ⁵⁹ (40).



Преобладающим является направление 1, т. е. обмену опять-таки легче подвергается менее донорная алкоксильная группа. В случае смешанных алкиларилацеталей ⁵⁹ в соответствии с ожиданиями преимущественно отщепляется арилоксигруппа. На основании механизма, рассмотренного в разделе I, 1, можно было бы предсказать симметризацию смешанных ацеталей в ходе этих реакций. Такая симметризация действительно отмечалась при взаимодействии этилмагнийбромида с этилбутил- и этилбензилацетальными ⁵⁹. Реакция ацеталей с комплексом Иоиича (41), (42) ведет к образованию ацетиленовых эфиров ^{84, 125, 126}:

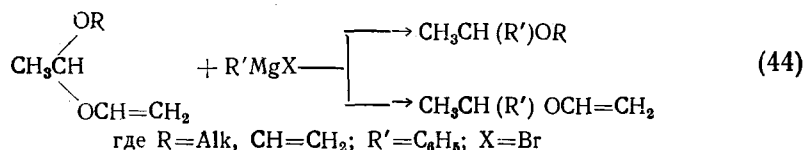


Комплекс Иоиича, полученный из диметилэтинилкарбинола, также является активным ¹²⁷:



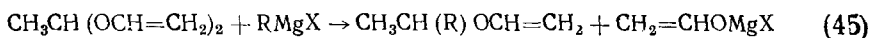
Реакционная способность связей С—О по отношению к комплексу Иоиича резко увеличивается от ацеталей к кеталям ⁸⁴. Из дальнейшего будет видно, что эта закономерность достаточно четко проявляется и в других вариантах реакции МОС с ацетальными или их близкими аналогами. Это еще одно свидетельство электрофильной природы лимитирующей стадии расщепления связи С—О под действием МОС. Можно думать, что решающим является взаимодействие $\text{C}=\text{O} \leftarrow \text{MgX}_2$, а не нуклеофильная атака $\text{R}^\ominus \rightarrow \text{C}=\text{O}$. Иначе переход от ацеталей к кеталям, т. е. повышение донорной силы радикала, соединенного с атомом кислорода, снижал бы реакционную способность реагирующих связей С—О. В действительности же связи С—О в кеталах более реакционны, чем в ацеталах.

Ацетали непредельных спиртов реагируют с МОС подобно ацеталам насыщенных спиртов. Взаимодействие винилалкиловых ацеталей с РГ^{127, 128} приводит, в основном, к образованию простых насыщенных эфиров (44).

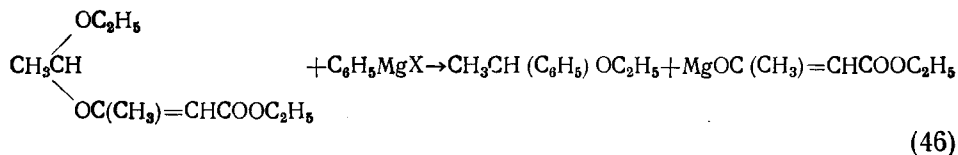


Выход соответствующих винилалкиловых эфиров составляет ~30%, т. е., как и в случае α,β-непредельных формалей⁶⁰, в первую очередь разрывается связь С—О со стороны наиболее электроноакцепторного радикала, что равнозначно образованию наиболее стабильного карбоксонового иона.

Дивинилацетали¹²⁷, вступая с МОС в реакцию обмена, образуют простые виниловые эфиры:

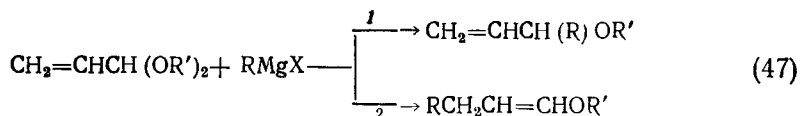


Удивительно, что реакция ацетала β-оксикротонового эфира с фенол-магнийгалогенидом¹²⁹ протекает по схеме (46) без разрушения сложной эфирной группы.



3. Ацетали ненасыщенных альдегидов

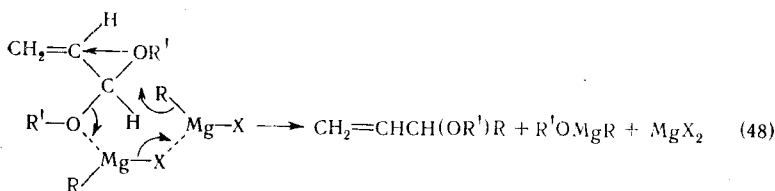
Ацетали акролеина¹³⁰, реагируя с МОС, дают смесь аллиловых и виниловых эфиров (47)

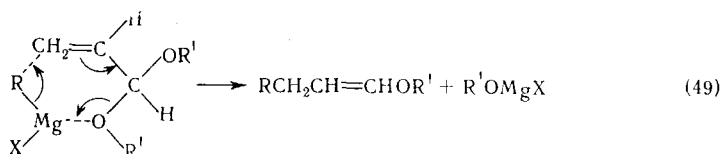


где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *i*-C₃H₇, C₄H₉, *i*-C₄H₉, CH₃(C₂H₅)CH, (CH₃)₃C, C₆H₁₁-цикло, C₆H₅, CH₃CH=CH, C₄H₉C≡C; R'=CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, CH(CH₃)₂; X=Br, Cl, I.

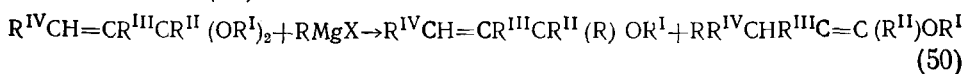
При повышенных температурах (100—120°) преобладает направление 1 (выход аллилового эфира 93%). Реакцию проводят в эфире, ТГФ, толуоле, ксилоле, декалине в течение 1,5—2 часов.

Предлагаются¹³⁰ следующие схемы реакции (48, 49):





Гомологи и производные ацетала пропенала¹³¹ взаимодействуют с МОС по схеме (50):



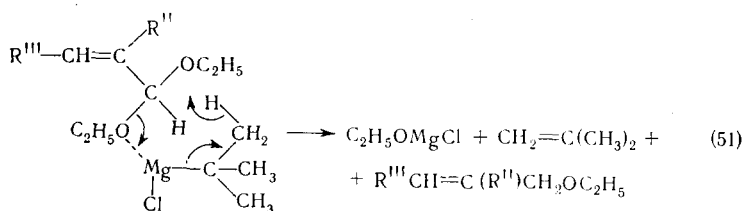
где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, C_6H_5 , C_6H_5 , CH_2 ,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$; $\text{R}^{\text{I}}=\text{C}_2\text{H}_5$;

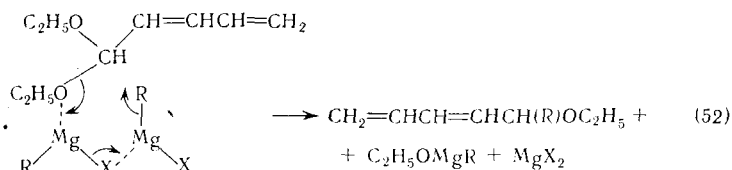
$\text{R}^{\text{II}}=\text{H}$, CH_3 ; $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$, C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$;

$\text{R}^{\text{IV}}=\text{H}$; $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$

В той же работе¹³¹ обсуждается механизм реакции (51):



В работе⁵⁷ предложен механизм, описываемый схемой (52)



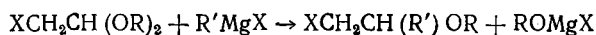
где $\text{R}=\text{CH}_3$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}=\text{C}$; $\text{X}=\text{Br}$

Аналогичные реакции рассматриваются в обзоре²⁸.

Из пропаргиловых ацеталей^{132, 133} получены эфиры с ацетиленовой связью.

4. Галогенацетали

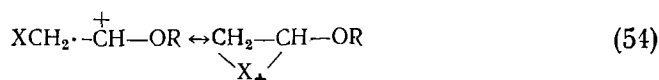
Ацетали галогенальдегидов с атомом галогена в β -положении этилиденовой группы вступают в обменную реакцию с МОС, образуя β -галогенэфиры¹⁰² (53)



где $\text{R}=n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, C_4H_9 ; $\text{X}=\text{Br}$

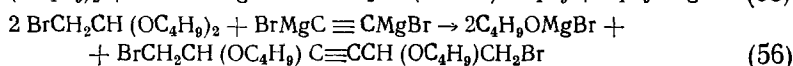
(53)

Обмен при этом происходит легче, чем в случае обычных ацеталей. На первый взгляд, такой факт не согласуется с тем, что связь С—О разрывается раньше, чем возникает новая связь С—С. Однако, если принять во внимание возможность анхимерного содействия со стороны атома галогена

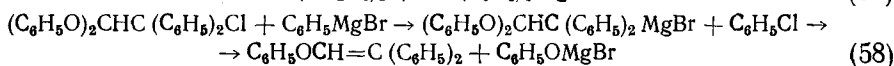
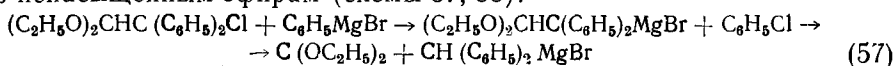


то противоречие устраняется.

Ацетали бромацетальдегида в реакции с комплексом Иоичи обменивают алкоксигруппы на этинильный радикал¹²⁵. Атом брома при этом не замещается (55, 56).

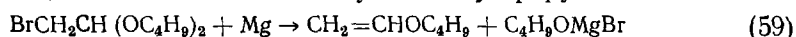


Описаны^{134, 135} реакции ацеталей дифенилхлорацетальдегида с бромистым фенилмагнием, приводящие к ацеталам окиси углерода $\text{C}(\text{OR})_2$ и α, β -ненасыщенным эфирам (схемы 57, 58).



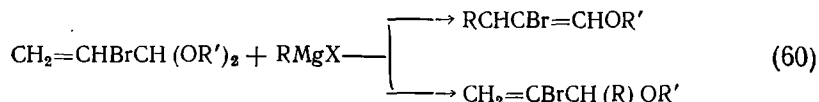
Однако исследования других авторов¹³⁶ существование $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ не подтвердили.

Взаимодействие дибутилацетала бромацетальдегида с металлическим магнием приводит в основном к винилбутиловому эфиру⁶⁰:



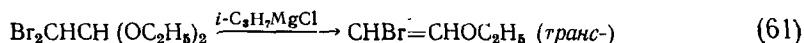
Об аналогичных реакциях сообщается в работах¹³⁷⁻¹³⁹.

Нагревание (90—95°, 3 час.) ацеталей α -бромакролеина с РГ приводит к непредельным бромэфирам¹³¹ (схема 60).

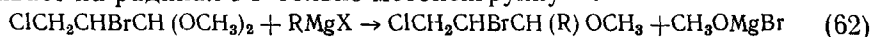


где $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X}=\text{Br}$

При действии РГ на диэтилацеталь дибромацетальдегида (61) получен этил- β -бромвиниловый эфир с выходом 53%²⁸

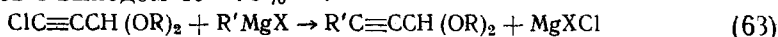


Диметилацеталь α -бром- β -хлорпропионового альдегида на холоду обменивает на радикал РГ только метоксигруппу¹⁰²:



где $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$

В ацеталах хлорпропилового альдегида возможно замещение галогена на радикал РГ (63), при этом получают ацетали α, β -ацетиленовых альдегидов с выходом 40—70%¹³⁹:

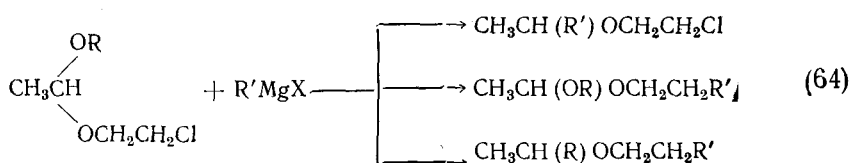


где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 ; $\text{R}'=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$,

$n\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$,

$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, C_6H_5 , $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$; $\text{X}=\text{Br}$

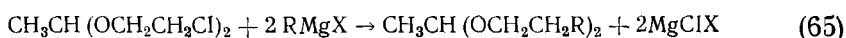
Ацетали галогеноспиртов, как правило, в первую очередь обменивают на радикал МОС атом галогена. Так, в работе¹⁴⁰ описана реакция, протекающая по схеме (64).



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_4H_9 ; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X}=\text{Cl}$, Br

Температура реакции выше температуры кипения β -хлорэтилацетата.

При взаимодействии β,β' -дихлордиэтилацетата с бензилмагнийхлоридом оба атома хлора замещаются бензильным остатком с образованием $\gamma\gamma'$ -дифенилпропилацетата¹⁴¹⁻¹⁴³:

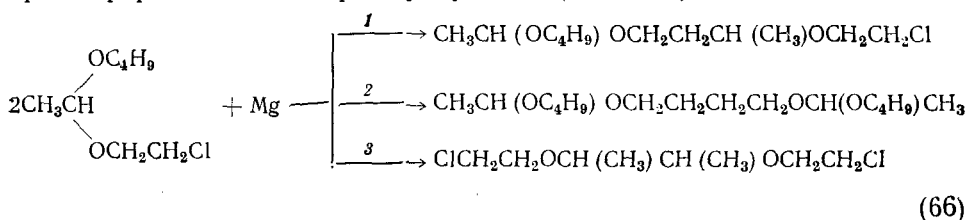


где $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X}=\text{Br}$, Cl

Аналогично реагируют с РГ несимметричные алкил- β -хлорэтилацетаты¹⁴¹, однако выход продуктов замещения не превышает 8%.

Авторы¹⁴¹ отмечают, что хлор, находящийся в β -положении алкоксильной группы, делает ее малоподвижной.

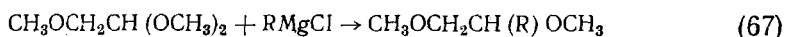
Алкил- β -хлорэтилацетаты при длительном нагревании с магнием в среде эфира дают смесь трех продуктов⁶⁰ (схема 66).



Преобладающим направлением реакции является первое.

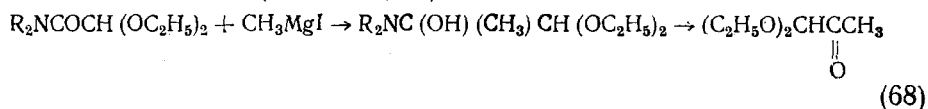
5. Ацетали с другими функциональными группами и гетероатомами

Ацетали метоксиуксусного альдегида¹⁰⁶ образуют с МОС эфиры гликолей:



Реакция этоксиацеталей $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2]_n\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ с AgCH_2MgCl обсуждается^{144, 145} как возможный путь получения арилированных полиеновых углеводов, использующихся в качестве органических люминофоров.

Амидо- и цианоацетали реагируют с МОС своими функциональными фрагментами^{106, 129, 146} (схемы 68, 69)

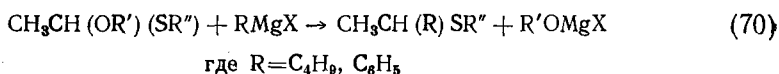


где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, C_6H_5 ; $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, C_6H_5 , C_6H_{11} -цикло

Выход кетоацеталей в последней реакции составляет 79—95%.

При 36° 1-бутоксид-1-ацетоксидан взаимодействует с РГ прежде всего за счет сложноэфирной группировки^{140, 147}, которая в конечном итоге обменивается на радикал РГ.

В обменной реакции с МОС могут участвовать моно- и дитиоацетали^{148, 149} (70). Моноотиоацетали отщепляют под действием РГ сначала алкоксигруппу



Дитиоацетали вступают в реакцию с РГ значительно труднее.

Реакция кремнийорганических ацеталей с МОС освещена в работах^{140, 149, 150}. Обмену подвергается алкоксильный радикал, содержащий атом кремния, независимо от того, связан ли он с кислородом непосредственно или находится в более удаленном положении. Такая направленность реакции трудно поддается объяснению. Обычно получают соответствующие простые эфиры с выходом до 70%.

Способность кремнийорганических групп в ацеталах к обмену убывает в следующем порядке¹⁵⁰: $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 > \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{OCH}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$.

В германийорганических ацеталах обмену на радикал РГ также подвергаются элементсодержащие группы⁶⁰.

IV. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦЕТАЛИ (1,3-ДИОКСАЦИКЛАНЫ) И ИХ АНАЛОГИ

Циклическим ацеталам принадлежит важная роль в синтетической органической химии. Широко известна ацетальная защита вицинальных гидроксильных групп углеводов и сахаров. Ацетальная защита карбонильной группы успешно используется при промышленном синтезе стероидов и терпеноидов.

Хотя 1,3-диоксацикланы принципиально ничем не отличаются от ацеталей с открытой цепью, однако циклическое строение все же обуславливает одну их особенность, которая дает право рассматривать реакции 1,3-диоксацикланов с МОС в самостоятельном разделе. Эта особенность состоит в том, что 1,3-диоксацикланы при расщеплении МОС связи С—О не теряют свой кислородсодержащий фрагмент как ацетали с открытой цепью.

Обменные реакции ациклических ацеталей с МОС, как показано выше, изучены довольно подробно. В то же время аналогичные реакции 1,3-диоксацикланов систематически обследуются лишь недавно. Долгое время казалось, что 1,3-диоксацикланы вполне устойчивы к действию МОС. На это указывали многие факты. Так, 1,3-диоксоланы с метильными заместителями при C_4 ⁴⁴ или при C_4 и C_5 ³⁴ предлагались в качестве растворителей для гриньяровских синтезов. Согласно¹⁵¹, бициклический ацеталь сложного строения, состоящий из двух 1,3-диоксолановых фрагментов, не реагирует в обычных условиях с МОС. Известно много примеров, когда функциональнозамещенные 1,3-диоксацикланы реагируют с МОС только своими функциональными группами без расщепления связей С—О ацетального цикла. В частности, описано¹⁵² метилирование терминального ацетиленового радикала 2-метил-2-бутин-3-ил-1,3-диоксолана при действии этилмагнийбромиды и иодистого метила в среде ТГФ. Не наблюдалось расщепления связи С—О и в реакциях различных карбонилсодержащих 1,3-диоксоланов с МОС^{31, 153-155}.

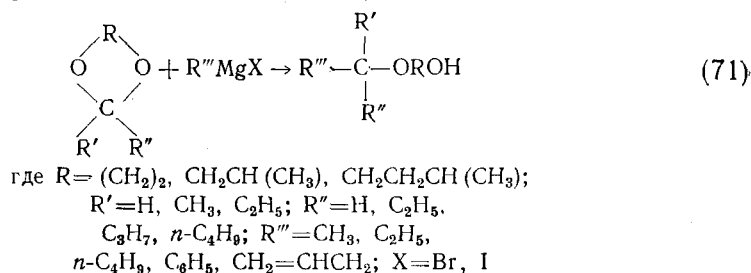
Взаимодействие 2-метокси-1,3-диоксоланов с МОС при нагревании приводит к 2-алкил(арил)замещенным диоксоланам¹⁵⁶. Описано^{96, 144, 157} получение МОС из циклических пятичленных ацеталей предельных и непредельных галогенкетон, в том числе ароматических и гетероароматических.

Этиленацеталь хлораля восстанавливается РГ до ацетала дихлорацетальдегида с выходом 74%²⁸.

При действии металлического магния на циклические ацетали некоторых дигалогенкетонов происходит замыкание трехчленного цикла. Связи С—О при этом не нарушаются¹⁰⁶. Все перечисленные данные, по-видимому, создавали некий психологический барьер для исследований расщепления 1,3-диоксацикланов МОС. Несколько старых работ^{158—161}, относящихся к началу века, в которых упоминалось о получении моноэтилового эфира пирокатехина из его формаля при длительном нагревании с метилмагниййодидом, не получили дальнейшего развития и были по существу незаслуженно забыты вплоть до 60-х годов.

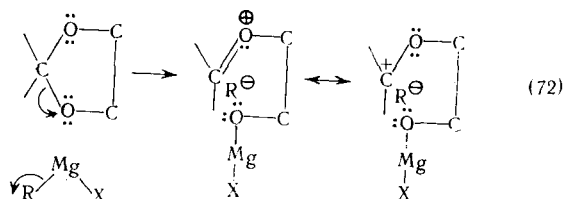
1. Расщепление 1,3-диоксацикланов при действии РГ

Реакция размыкания различных циклических ацеталей МОС, протекающая по схеме (71) и приводящая к простым моноэфиром гликолей (целлозольвам), описана почти одновременно и независимо двумя коллективами авторов^{2, 34}



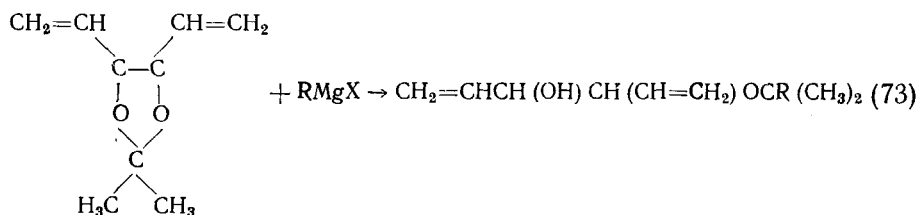
Обычно целлозольвы получают присоединением спиртов к оксиям олефинов. Реакцию проводят в присутствии различных катализаторов¹⁶² или путем нагревания в автоклаве¹⁶³. Как правило, при этом образуется смесь эфиров моно-, ди- и триалкиленгликолей, между которыми в условиях реакции возможен взаимный переход¹⁶³. Взаимодействие 1,3-диоксацикланов с РГ позволило разработать принципиально новый способ^{5, 6} получения разнообразных простых моноэфиров гликолей. Реакцию проводят при 60—130° в растворителях (бензол, толуол, ксилол) или в избытке самого ацетала. Выход оксиалкиловых эфиров зависит от строения и природы исходных реагентов, их соотношения, продолжительности нагревания, среды и достигает 82%.

Описано свыше 30 различных моноэфиров гликолей, полученных этим путем^{22—24}. Циклические формали устойчивы к действию РГ в изученных условиях. С накоплением алкильных заместителей в положении 2 наблюдается ускорение реакции и повышение выхода целлозольмов^{22—24}. Такая закономерность находится в согласии с данными о влиянии заместителей на реакцию гидролиза^{164, 165} 1,3-диоксацикланов, а также на их расщепление галогенацитами^{166—170} и обусловлена, по-видимому, сходными причинами: изменением электронной плотности на кислородных атомах, являющихся объектами первичной электрофильной атаки, и степенью устойчивости промежуточного карбоксонового иона²⁴. Эта закономерность тоже не согласуется с представлениями о первичной нуклеофильной атаке атома С₂, так как в таком случае донорные заместители в положении 2 должны были бы замедлять процесс. Облегчение реакции с увеличением числа донорной силы заместителей в положении 2 свидетельствует, что связь С₂—О разрывается раньше, чем образуется новая связь С₂—R (R — радикал МОС). Предложен следующий механизм раскрытия 1,3-диоксоланового кольца МОС³⁴:



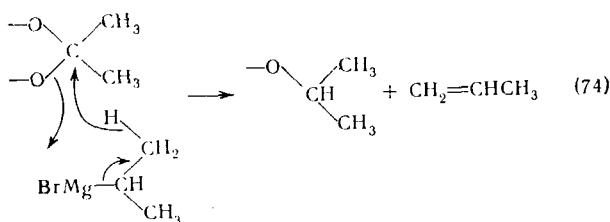
Согласно схеме (72), с увеличением электронодонорного влияния алкильных заместителей в положении 2 должно облегчаться расщепление ацетального цикла. По данным³⁴, этилмагнийбромид при комнатной температуре почти не реагирует с 2-метил-1,3-диоксоланом, но уже 2-этил- и *n*-пропил-1,3-диоксоланы в тех же условиях образуют оксиэфиры с выходом соответственно 39 и 78%. Объем алкильных групп в РГ отражается на ходе реакции только в том случае, если в диоксолановом кольце уже имеются довольно объемистые заместители³⁴. Из циклогексанонэтиленкетала при действии двух эквивалентов РГ получены³³ соответствующие оксиэфиры с выходом 91% (75°, 16 час., бензол). Взаимодействие 2,2-диалкил-4-алкоксиметилзамещенных 1,3-диоксоланов с этилмагнийбромидом приводит к соответствующим эфирам глицерина¹⁷¹.

В работе²⁹ (схемы 73—76) описана реакция 2,2,4,4-замещенных 1,3-диоксоланов с различными РГ*:

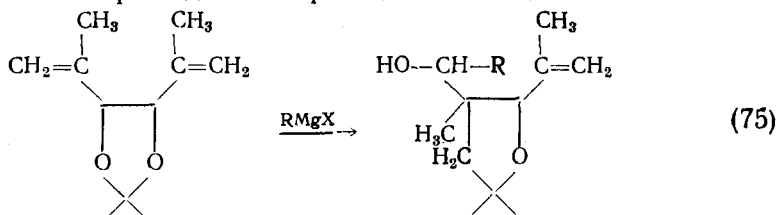


где $\text{R}=\text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{I}$), C_2H_5 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$, C_6H_5 ($\text{X}=\text{Br}$).

Если $\text{R}=i\text{-C}_3\text{H}_7$, то наблюдается восстановление:

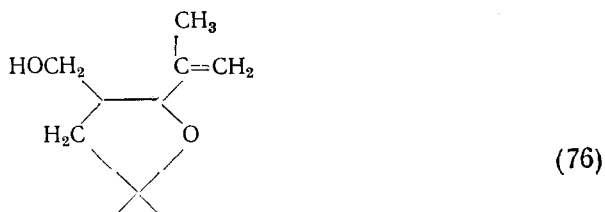


В случае *цис*-изомеров идет изомеризация:

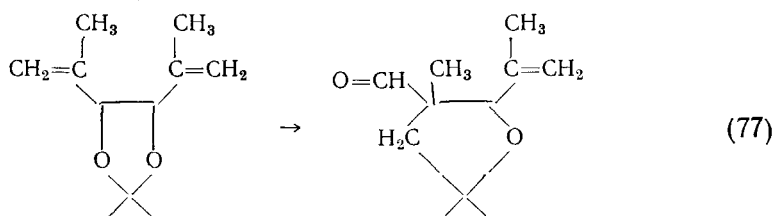


* Более подробно эти вопросы рассмотрены в работе¹⁷².

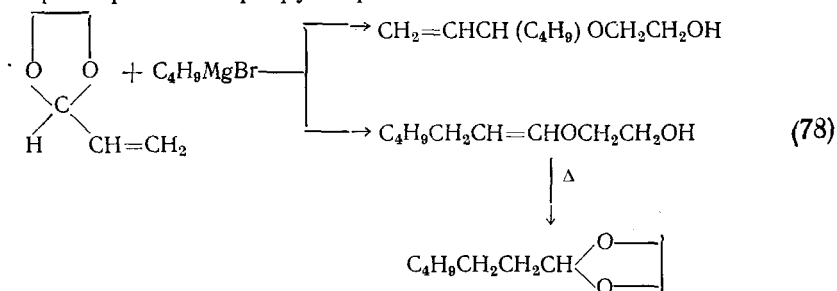
причем $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ дает первичный спирт,



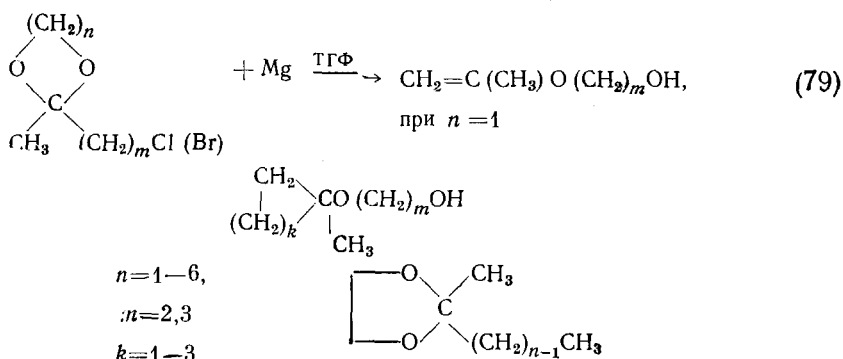
Известна¹⁷³ перегруппировка аналогичных ацеталей в фурановые альдегиды:



Последние, по-видимому, и являются промежуточными продуктами описанной²⁹ изомеризации. При взаимодействии бутилмагнийбромида с циклическим ацеталем акролеина наряду с нормальным направлением наблюдается алкилирование винильной группы (схема 78). Процесс сопровождается прототропной перегруппировкой¹³⁰:



В работах^{28, 96, 174} рассматриваются реакции ω -галогеналкилзамещенных 1,3-диоксоланов с металлическим магнием (79)

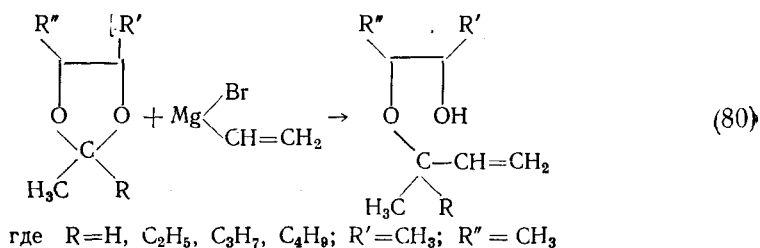


Уже при $n=3$ наряду с образованием оксифуров наблюдается восстановление ω -галогеналкильного заместителя, что ведет к появлению в реакционной смеси соответствующих 2-метил-2-алкилзамещенных

1,3-диоксоланов; при $n=5,6$ восстановление становится единственным направлением процесса.

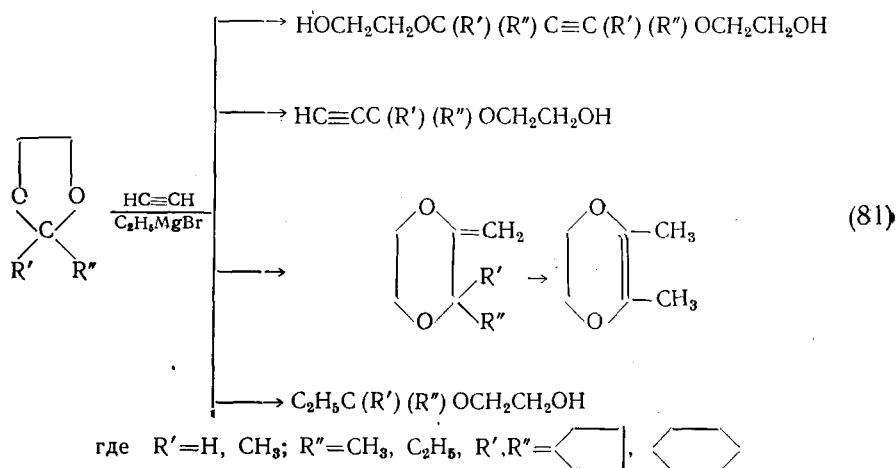
2. Расщепление 1,3-диоксацикланов винилмагнийбромидом и реактивом Июича

По сравнению с предельными МОС, легко расщепляющими связь С—О циклических ацеталей и кеталей, винилмагнийбромид по отношению к данным объектам оказался менее реакционноспособным реагентом¹⁴. Так, 2-метил-2-этил-1,3-диоксолан начинает реагировать с винилмагнийбромидом только в относительно жестких условиях (120°, ксилол):

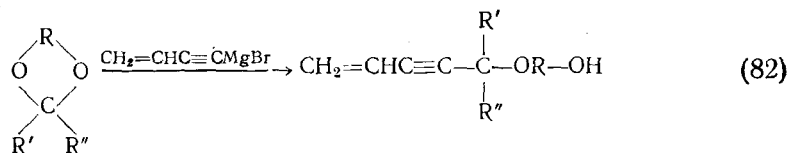


β -Оксиалкиловые эфиры этиленовых спиртов получают с выходом ~10%. В реакцию вводили 2-метил-2-бутил-2,4-диметил-2-этил-, 2,4,5-триметил-2-этил-1,3-диоксоланы. Непредельные β -оксиалкиловые эфиры не удалось выделить в случае 2-метил- и 2-пропил-4-метил-1,3-диоксоланов, т. е. и здесь остаются в силе выводы о снижении реакционной способности 1,3-диоксоланов по мере ослабления донорных свойств заместителей в положении 2.

Расщепление циклических ацеталей магнийбромацетиленом (схема 81) сопровождается побочными процессами. Как правило, образуется сложная смесь, содержащая, по данным ГЖХ и ИК-спектроскопии, наряду с ожидаемыми ацетиленовыми эфирами различные продукты их циклизации, а также предельные оксифиры, соответствующие размыканию диоксоланового цикла исходным $\text{R}'^{19, 22-24}$.



Взаимодействием различных 1,3-диоксоланов с винилэтилмагнийбромидом (ВЭМБ)^{4, 6, 8, 10, 15, 16} получен ряд оксиалкиловых эфиров винилэтилкарбинолов с выходом до 80%:



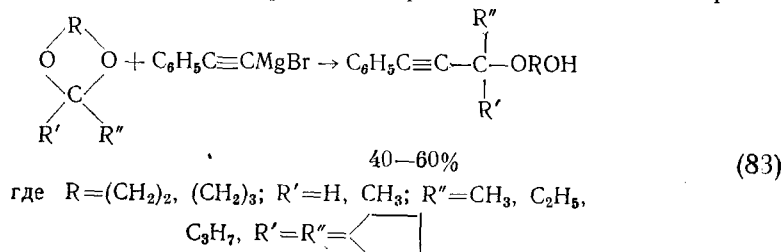
где $\text{R}=(\text{CH}_2)_2, \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$; $\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3$;
 $\text{R}''=\text{H}; \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_{13}$.

И в этом варианте реакционная способность 1,3-диоксоланов несколько повышается с увеличением числа и донорной силы заместителей в положении 2. Так, если выход оксиэтиловых эфиров из 2-метил- и 2-метил-2-этил-1,3-диоксоланов составил в сравнимых (но не оптимальных) условиях 44,3 и 58,3% соответственно, то незамещенный 1,3-диоксолан вообще не удалось расщепить ВЭМБ.

Введение метильной группы в положение 4 или 5 не отражается столь существенно на реакционной способности 1,3-диоксолана, хотя, по-видимому, также несколько активизирует его. Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на выход оксиалкиловых эфиров винилацетиленовых спиртов, является соотношение реагентов¹⁰ (таблица).

Не менее существенно выход оксиэфиров зависит и от природы растворителя. В этиловом эфире выход не превышает 10%. Осуществление всех стадий синтеза (в том числе и приготовление РГ) в среде реагирующего ацетала позволило получить оксиэфир с выходом до 45%¹⁰. Влияние природы галогена, входящего в состав комплекса Иоцича, на выход оксиэфиров систематически не исследовалось. В единичном случае¹⁰ использование $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CMgI}$ вместо ВЭМБ (соотношение реагентов 1:1, бензол, 56—66°, 2 час.) не привело к успеху. Добавки каталитических количеств CoCl_2 при эквимольном соотношении реагентов повышают выход до 57% против 39% (бензол, 80—90°, 1,5 час.). Более высокие концентрации CoCl_2 не благоприятствуют реакции¹⁰.

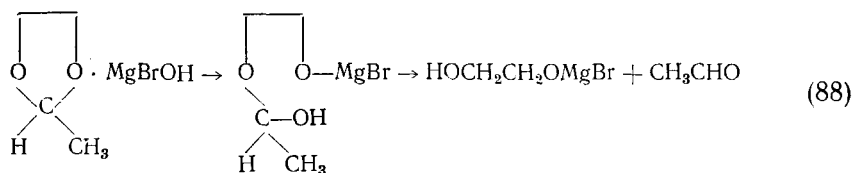
Из 1,3-диоксоланов и фенилэтинилмагнийбромида получен⁷ ряд β -оксиэтиловых эфиров вторичных и третичных фенилацетиленовых спиртов:



Реакция идет при 60—80°. Комплексы Иоцича при этом могут быть использованы в виде эфиратов с последующей отгонкой эфира, однако не менее удобно получать их непосредственно в среде реагирующего циклического ацетала. В этом случае с целью предотвращения конкурирующего процесса с предельным магнийорганическим соединением, используемым для получения комплекса Иоцича, промежуточный РГ следует синтезировать при возможно более низкой температуре (не выше 40°). Незамещенный 1,3-диоксолан устойчив к действию фенилэтинилмагнийбромида даже при 100—120° (ксилол).

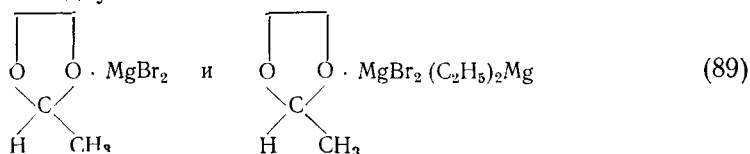
Нерастворимые комплексы с некоторыми 1,3-диоксоланами образует и этилмагнийбромид. Главные составляющие комплексов — MgBr_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ и соответствующий диоксолан. Состав комплексов не постоянен и зависит от строения исходного ацетала, соотношения реагентов, температуры и времени контакта твердой фазы с раствором. На примере незамещенного 1,3-диоксолана установлено^{10,11}, что понижение температуры вызывает уменьшение содержания МОС в осадке. Наблюдалось¹¹ постепенное связывание 2-метил-1,3-диоксолана безводным MgBr_2 . ИК-спектр этого комплекса почти не отличается от спектра комплекса, полученного из этилмагнийбромида при -20° .

Основные соли магния также способны к координационному взаимодействию с циклическими ацеталами. Однако образующиеся комплексы нестабильны и склонны к дальнейшим превращениям (особенно при нагревании) с размыканием кольца.



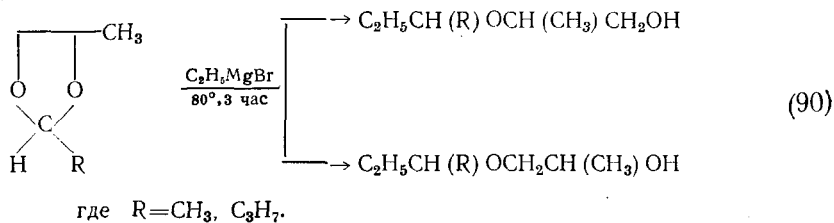
Измерена¹¹ скорость изменения концентрации МОС в растворе при взаимодействии этилмагнийбромида с 2-метил-1,3-диоксоланом при 18° .

Резкое падение концентрации МОС в начале реакции соответствует осаждению комплекса (концентрация МОС падает, по-видимому, не только за счет связывания молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, но и за счет адсорбции $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ в момент образования осадка); в дальнейшем концентрация МОС над осадком изменяется значительно медленнее. Можно было предполагать, что расходование МОС на этой стадии обусловлено самой реакцией расщепления цикла. Однако ГЖХ-анализ продуктов гидролиза реакционной смеси не обнаружил даже следов ожидаемого β -оксиэтилового эфира. Полученные данные соответствуют последовательному образованию комплексов двух типов:



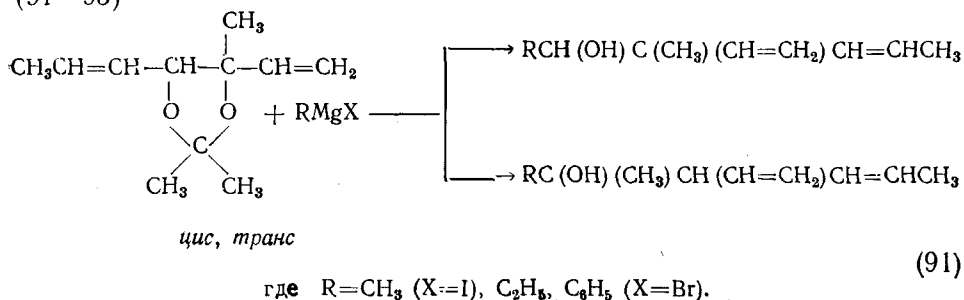
4. Направление расщепления несимметрично замещенных 1,3-диоксацикланов

При взаимодействии 4-алкил- и 2,4-диалкил-1,3-диоксоланов с R^9 возможно образование двух структурно-изомерных β -оксиалкиловых эфиров, отличающихся лишь тем, что один из них содержит гидроксильную группу у первичного углеродного атома, а другой — у вторичного (схема 90)

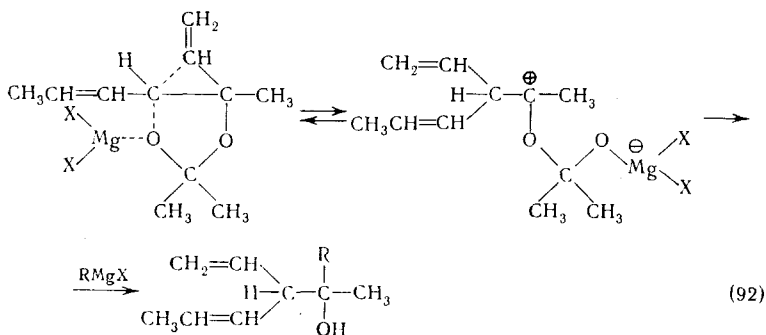


Однако оказалось⁹, что в результате этой реакции образуются почти исключительно 2-окси-1-метилэтиловые эфиры. Примесь второго изомера незначительна и составляет ~4% от количества первого.

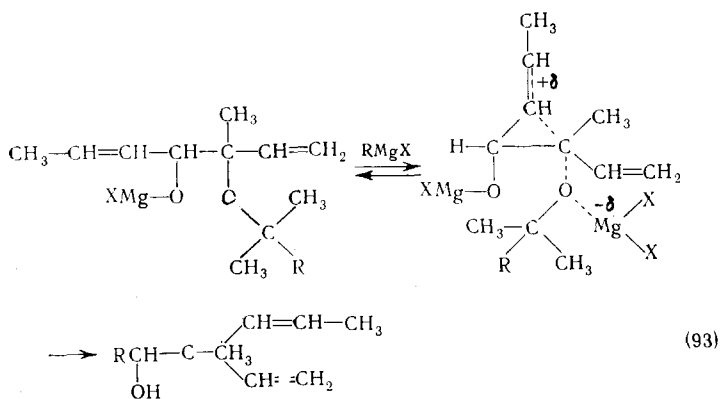
Интересные перегруппировки отмечены³⁰ в ходе следующей реакции (91—93)



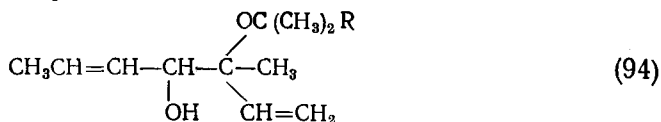
Образование третичного спирта начинается с разрыва связи O_1-C_5 :



Расщепление связи O_1-C_2 приводит к вторичному спирту (93)

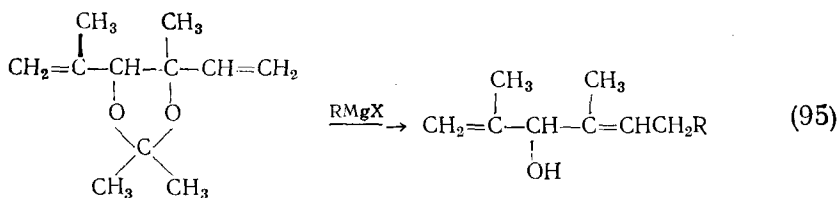


Таким образом, как третичный, так и вторичный спирты — продукты атаки МОС на атом кислорода O_1 . При этих реакциях ни разу не наблюдалось³⁰ образования оксифиров, имеющих эфирную функцию у третичного углеродного атома строения:



к которым должна была привести атака на атом O_3 .

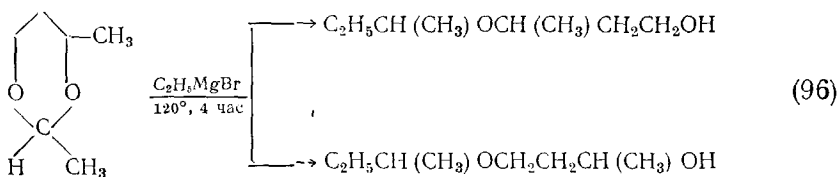
В случае другого 1,3-диоксолана очень похожего по строению на предыдущие, расщепление связи С—О при действии РГ сопровождалось алкилированием одной из двойных связей с перемещением двойной связи к центру молекулы³⁰ (95).



где $R=\text{CH}_3$ ($X=\text{I}$), C_2H_5 , C_6H_5 ($X=\text{Br}$).

Цис- и *транс*-изомеры 2,3-диметил- и 2-пропил-4-метил-1,3-диоксоланов расщепляются РГ с различными скоростями⁹. Более реакционноспособными оказались *цис*-изомеры. Это указывает, что связь $O \rightarrow \text{MgBr}_2$ ориентирована в пространстве под некоторым углом к плоскости диоксоланового кольца, так как в противном случае изомеры 2,4-диалкил-1,3-диоксоланов оказались бы при построении промежуточного комплекса пространственно не различимыми⁹. Эти данные о меньшей реакционной способности 1,3-диоксоланов с *транс*-расположением заместителей по отношению к РГ были подтверждены затем в работе³⁰.

В отличие от несимметрично замещенных 1,3-диоксоланов, 2,4-диметил-1,3-диоксан расщепляется этилмагнийбромидом с образованием двух возможных изомерных оксиэфиров в соотношении примерно 1:1¹⁷ (96)

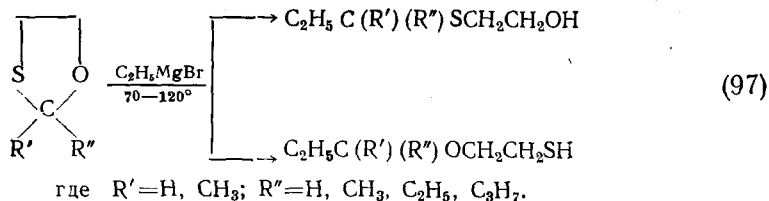


Изменение структурной направленности расщепления ацетальных циклов при переходе от пятичленного к шестичленному кольцу связано с конформационными особенностями исследуемых соединений. В противоположность почти плоским 1,3-диоксоланам, 2,4-диметил-1,3-диоксан имеет кресловидную конформацию с *цис*-экваториальным расположением CH_3 -групп¹⁷. Равное соотношение изомерных оксиэфиров, образующихся из этого ацетала, указывает на то, что *цис-е*, *е-е*-конформация в значительной степени устраняет стерические препятствия взаимодействию $O \rightarrow \text{MgBr}_2$, с которого начинается расщепление 1,3-диоксациклана.

Однако степень структурной специфичности реакции зависит от объема молекул МОС. В случае разветвленных радикалов и объемистых атомов галогена отмеченный эффект пространственного дезэкранирования атома O_3 в 1,3-диоксановом цикле оказывается недостаточным, что приводит к преимущественному расщеплению связи $O_1-\text{C}_2$, как это наблюдалось при расщеплении 2,4-диметил-1,3-диоксана изобутилмагнийбромидом¹⁷. Таким образом, направление расщепления несимметрично замещенных 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов определяется не только конформацией циклов, но и в сходной степени пространственными характеристиками компонентов МОС¹⁷.

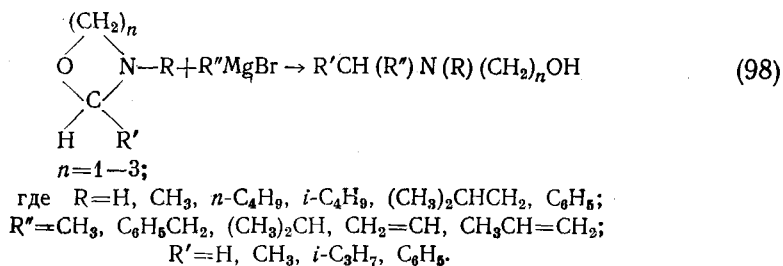
5. Расщепление 1,3-оксагетероцикланов под действием МОС

1,3-Оксатиоланы расщепляются этилмагнийбромидом с образованием только 2-этилтиоэтанолов ^{18, 24} (97):

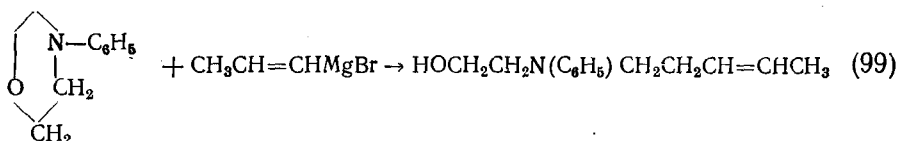


Незамещенный цикл устойчив в изученном интервале температур (70—120°). По сравнению с соответствующими 1,3-диоксоланами, 1,3-оксатиоланы менее реакционноспособны по отношению к МОС ¹⁸. Отмечается ^{18, 23, 24} еще одна особенность реакции: в противоположность 1,3-диоксоланам, введение двух алкильных радикалов в положение 2 повышает стабильность 1,3-оксатиоланового цикла. Наиболее активны 2-моноалкилзамещенные 1,3-оксатиоланы. Такое влияние замещения свидетельствует, что в этом случае разрыв связи С—О не опережает заметно образования связи С—R, т. е. что реакция приближается к $\text{S}_\text{N} 2$ -типу ¹⁸.

1,3-Оксазолидины расщепляются МОС также по связи С—О ^{115, 177-179} (98). Выход аминоспиртов в некоторых случаях достигает 80%.



Аналогично идет реакция с 1,4-оксазолидинами и пропенилмагнийбромидом ¹¹⁵:



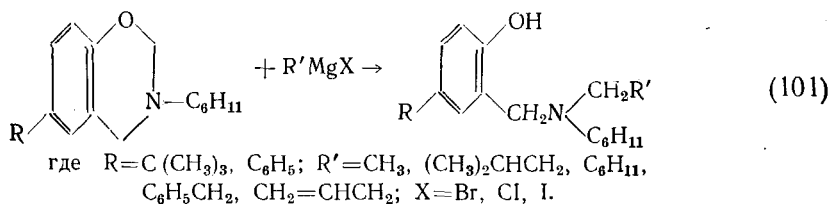
Что касается незамещенных в положении 2 оксазолидинов типа (100):



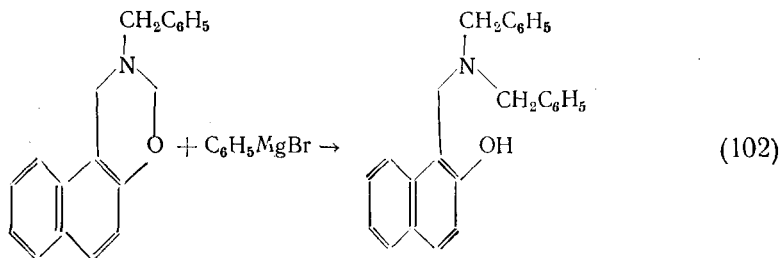
то в работе ¹⁸⁰ не наблюдалось взаимодействие их с CH_3MgI . Однако позднее было обнаружено ¹⁸¹, что при действии большого избытка $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ на оксазины подобного строения все же образуются продукты расщепления с выходом 8%.

При взаимодействии МОС с некоторыми 1,3,2-дбензоксазинами наблюдается расщепление бензоксазинового цикла с образованием соот-

ветствующих 2-(диалкиламинометил)-4-алкил(арил)-фенолов ^{74, 101} в качестве основных продуктов реакции

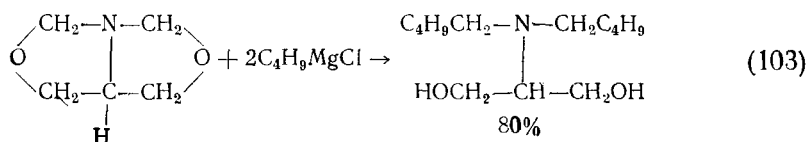


Реакция проводится с избытком МОС. Похожая реакция (102)

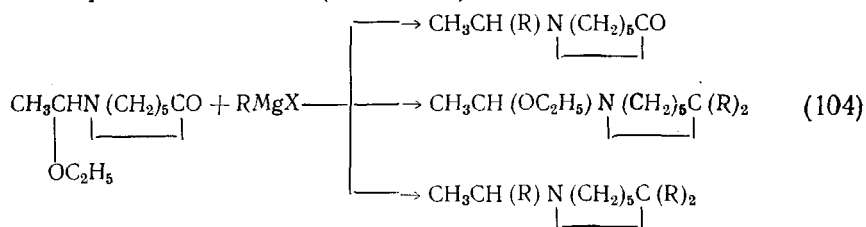


описана в работе ¹⁸¹.

Реакция (103) проходит при комнатной температуре в течение 24 часов ¹⁷⁷.

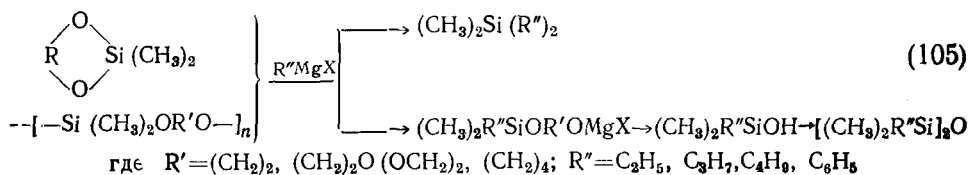


N-(1-этоксипропил)-лактамы ^{182, 183} вначале преимущественно обменивают этоксигруппу на радикал МОС, а затем реакция протекает по связи $\text{C}=\text{O}$ с сохранением кольца (схема 104).

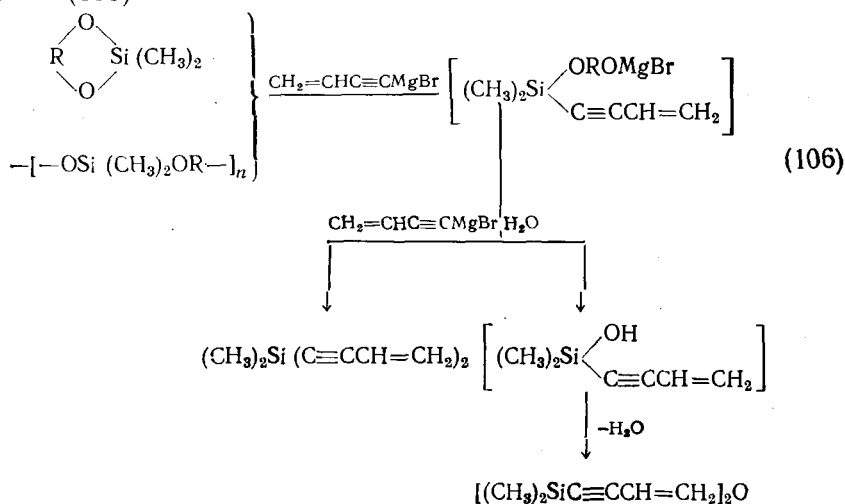


где $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_5\text{H}_{11}$; $\text{X} = \text{Br}$.

1,3-Диокса-2-силацикланы и их олигомеры ^{20, 25} легко размыкаются алкил(арил)магнийгалогенидами уже при 30—40° с образованием триалкил(диарил)силиловых моноэфиров гликолей. Кроме того, наблюдается разрыв и второй связи $\text{Si}-\text{O}$ и образование тетраалкил(триалкиларил)силанов, выходы которых увеличивается при использовании избытка РГ и повышении температуры реакции до 70—80° (схема 105).



Расщепление циклических алкоксисиланов либо элементарных звеньев соответствующих олигомеров винилэтинилмагнийбромидом протекает по схеме ^{22, 25} (106)



Реакция проходит при 60—90°. Последние примеры показывают, что связь Si—O более реакционноспособна по отношению к МОС, чем связь C—O.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 324.
2. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, ЖОХ, 34, 2089 (1964).
3. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, С. Е. Орлова, Б. А. Трофимов, ЖОРХ, 1, 1170 (1965).
4. С. Е. Орлова, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Е. П. Вялых, Тезисы докл. конф. по химии ацетилена, Изд. АН СССР СО ИРПОХ Совет нар. хоз. Вост.-Сиб. экономического р-на Ирк. отд. ВХО им. Менделеева, Иркутск, 1965, стр. 24.
5. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, С. Е. Орлова, Авт. свид. СССР 178813; Бюлл. изобр., 1966, № 4.
6. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Е. П. Вялых, С. Е. Орлова, Авт. свид. СССР 188959; Бюлл. изобр., 1966, № 3.
7. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, С. Е. Орлова, ЖОРХ, 2, 206 (1966).
8. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, С. Е. Орлова, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 2023.
9. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, С. Е. Орлова, Э. И. Косицина, В. В. Кейко, Там же, 1967, 2727.
10. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, С. Е. Орлова, ЖОРХ, 4, 264 (1968).
11. А. С. Атавин, М. Ф. Шостаковский, С. Е. Орлова, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2599.
12. С. Е. Орлова, М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Тезисы докл. 2-ой конф. по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, «ИЛИМ», Фрунзе, 1967, стр. 82.
13. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, С. Е. Орлова, Там же, стр. 81.
14. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, С. Е. Коростова, Б. А. Трофимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1904.
15. С. Е. Орлова, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Е. П. Вялых, В сб. Химия ацетилена, «Наука», М., 1968, стр. 2527.
16. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, С. Е. Орлова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 109.
17. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, С. Е. Коростова, Г. А. Калабин, В. В. Кейко, Э. И. Косицина, Там же, 1969, 1343.
18. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, С. Е. Коростова, Там же, 1970, 1149.
19. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, С. Е. Коростова, Л. П. Некрасова, В. В. Кейко, Там же, 1970, 668.
20. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вялых, Б. А. Трофимов, Н. А. Водбольская, В. В. Кейко, Там же, 1966, 1283.

21. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вялых, Б. А. Трофимов, Там же, 1967, 943.
22. Б. А. Трофимов, Кандид. диссерт. ИркГУ, Иркутск, 1965.
23. Б. А. Трофимов, Докт. диссерт., ЛГУ, Ленинград, 1971.
24. С. Е. Корстова, Кандид. диссерт., ИркГУ, Иркутск, 1969.
25. Е. П. Вялых, Кандид. диссерт., ИркГУ, Иркутск, 1968.
26. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, ЖОХ, 34, 2088 (1964).
27. А. С. Атавин, С. Е. Орлова, Б. А. Трофимов, Материалы конф. обл. отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, Иркутск, 1967, стр. 100.
28. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 2161.
29. G. Mousset, Там же, 1971, 4097.
30. G. Mousset, Там же, 1972, 1983.
31. R. Meric, J.-P. Vigneron, Там же, 1973, 327.
32. G. Giusti, Там же, 1973, 383.
33. R. A. Mallory, S. Rovinsky, I. Scheer, J. Chem. Soc., 1964, 5526.
34. C. Blomberg, A. D. Vreugdenhil, T. J. Homsma, Rec. trav. chim., 82, 355 (1963).
35. А. Е. Чичибабин, С. Е. Елгасин, ЖРФХО, 46, 39 (1914).
36. А. Е. Чичибабин, С. Е. Елгасин, Там же, 46, 802 (1914).
37. А. Е. Tschitschibabin, C. A. Jelgasin, Ber., 47, 48 (1914).
38. А. Е. Tschitschibabin, C. A. Jelgasin, Там же, 47, 1843 (1914).
39. E. Späth, Monatsh. Chim., 34, 1967 (1913).
40. E. Späth, Ber., 47, 766 (1914).
41. E. Späth, Monatsh. Chim., 35, 463 (1914).
42. E. Späth, Там же, 35, 3196 (1914).
43. E. Späth, Там же, 36, 1 (1915).
44. R. B. Carlin, L. O. Smith, J. Am. Chem. Soc., 69, 2007 (1947).
45. Р. Д. Якубов, Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, см. ¹², стр. 65.
46. R. L. Burwel, Chem. Revs., 54, 615 (1954).
47. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie. Sauerstoffverbindungen I, vierte Auflage Herausgegeben von Eugen Müller, Georg Thieme verlag, Stuttgart, Bd VI/3, 1965, стр. 160.
48. A. Lüttringhaus, G. v. Sääf, K. Hauschild, Ber., 71, 1673 (1938).
49. H. Simons, P. Remmert, Там же, 47, 269 (1914).
50. V. Grignard, C. r., 151, 322 (1910).
51. C. M. Hill, L. Haunes, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 75, 5408 (1953).
52. K. Zeil, H. Meyer, Ber., 75, 356 (1942).
53. C. M. Hill, L. Haunes, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 80, 3623 (1958).
54. C. M. Hill, D. E. Simmons, M. E. Hill, Там же, 77, 3889 (1955).
55. C. M. Hill, R. A. Walker, M. E. Hill, Там же, 73, 1663 (1951).
56. C. M. Hill, R. M. Prigmore, G. J. Moore, Там же, 77, 352 (1955).
57. R. Quelet, J. d'Angelo, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 3390.
58. C. M. Hill, R. Woodberry, D. E. Simmons, M. E. Hill, Z. Haunes, Am. Chem. Soc., 80, 4602 (1958).
59. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, А. П. Алимов, Изв. АН СССР. ОХН, 1963, 1843.
60. М. Р. Кулибеков, Автореф. докт. диссерт. Азерб. ГУ, Баку, 1964.
61. М. Ф. Шостаковский, Б. А. Соколов, О. Н. Хилько, Г. Г. Балежина, Г. М. Алексеева, Изв. СО АН СССР, сер. хим., 11, 92 (1963).
62. W. Zeil, J. Winter, Tagungsbericht Chemische Gesellschaft DDR, 1954, 77 (1955); C., 1962, 9270.
63. L. D. Assarson, Acta chem. Scand., 10, 1510 (1956).
64. H. Normant, Bull. soc. chim. France, 1957, 1444.
65. H. Normant, Франц. пат. 656917; C. r., 239, 1510 (1954).
66. F. R. Jensen, R. L. Bedard, J. Org. Chem., 24, 874 (1959).
67. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France, 1957, 728.
68. W. Steudel, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., 82, 6129 (1960).
69. C. M. Hill, J. Senter, L. Haunes, M. Hill, Там же, 76, 208 (1955).
70. H. Normant, C. r., 240, 1111 (1955).
71. J. Ficini, Bull. soc. chim. France, 1956, 119.
72. J. Buendia, Там же, 1966, 3598.
73. C. Glacet, A. Gaumeton, C. r., 241, 208 (1955).
74. R. Quelet, J. d'Angelo, Там же, (C) 264, 216 (1967); цит. по РЖХим., 1967, 20Ж134.
75. J. Colonge, J. Buendia, Там же, 261, 1699 (1965).
76. К. Г. Мизуч, ЖОХ, 23, 861 (1953).
77. J. d'Angelo, Bull. Soc. chim. France, 1969, 181.
78. Ю. К. Юрьев, Е. М. Лукина, И. К. Коробицина, ЖОХ, 24, 1238 (1954).
79. Ю. К. Юрьев, Э. Г. Розанцев, С. Н. Годовикова, Там же, 28, 2168 (1958).
80. A. Spassky-Pasteur, H. Riviere, Bull. Soc. chim. France, 1969, 811.
81. Л. И. Захаркин, К. Б. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, 152, 338 (1963).
82. Пат. США 2416717; С. А., 45, 9079 (1951).

83. Н. Павловский, ЖРФХО, 43, 214 (1911).
84. A. E. Kranzfelder, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., 60, 1714 (1938).
85. Ю. В. Поконова, Галоидэфиры, «Химия», Л., 1966.
86. L. Summers, Chem. Rews, 55, 301 (1955).
87. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, 28, 2341 (1958).
88. Н. Normant, С. г., 240, 314 (1955).
89. И. А. Шихиев, Б. М. Гусейнзаде, И. А. Асланов, Н. Т. Мехмандарова, Б. Г. Юсуфов, М. И. Шихиев, Э. М. Исаев, Г. Ф. Аскеров, М. Насирова, С. Рзаева, ЖОрХ, 3, 558 (1966).
90. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Новые кислородсодержащие кремнийорганические соединения, «Азернефтнешр», Баку, 1960.
91. И. А. Шихиев, Химия элементоорганических соединений, «Маариф», Баку, 1965.
92. Cauthier, Ann. chim. Phys., [8], 16, 334 (1909).
93. И. И. Лапкин, О. М. Лапкина, ЖОХ, 21, 108 (1951).
94. И. И. Лапкин, О. М. Лапкина, Там же, 22, 1602 (1952).
95. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органич. химии, Изд. МГУ, 1961, стр. 227.
96. C. Feugeas, H. Normant, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 1441.
97. J. Ficini, J.-Cl. Depeyau, Tetrahedron Letters, 1969, 4795.
98. А. В. Гусаров, Кандид. дисерт., ИркГУ, Иркутск, 1969.
99. Н. Normant, С. г., 239, 1811 (1954).
100. H. Normant, G. Martin, Bull. Soc. Chim., France, 1957, 429.
101. И. А. Шихиев, Э. М. Исаев, И. А. Асланов, ЖОрХ, 4, 552 (1968).
102. R. Quelet, P. Pineau, С. г., 222, 1237 (1946).
103. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Г. П. Верхолетова, ДАН, 112, 1067 (1957).
104. Г. Норман, Успехи органической химии, «Мир», М., 1964, т. 2, стр. 22, 25.
105. H. Normant, С. г., 240, 1435 (1955).
106. Houben-Weyl, см.⁴⁷, Bd. II, 7/1, 1954, стр. 103.
107. В. И. Лавров, Кандид. дисерт. ИркГУ, Иркутск, 1967.
108. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, ДАН, 171, 887 (1965).
109. М. Ф. Шостаковский, Л. М. Калибердо, Н. В. Комаров, Изв. АН СССР. ОХН, 1961, 703.
110. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, В. Б. Пухнаревич, А. М. Склянова, Там же, 1962, 1019.
111. Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, ЖОХ, 8, 1825 (1938).
112. Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР. ОХН, 1941, 75.
113. G. M. Robinson, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1923, 532.
114. M. Senkus, J. Am. Chem. Soc., 67, 1515 (1945).
115. C. Ficini, H. Normant, Bull. Soc. Chim. France, 1957, 1454.
116. Ш. Мамедов, О. Осипов, Изв. АН АзССР, 1948, № 4, 67.
117. Ш. Мамедов, А. Нуазов, Там же, 1948, № 9, 30.
118. Ш. Мамедов, А. И. Абдуллаев, в сб. Тр. Ин-та химии АН АзССР, Баку, 1956, № 15, 99.
119. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, А. К. Горбань, С. М. Шостаковский, ЖОХ, 34, 760 (1964).
120. М. Р. Кулибеков, Ш. Мамедов, Там же, 26, 3020 (1956).
121. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, Там же, 28, 951 (1958).
122. C. B. Blomberg, A. D. Vrengdenhill, Rec., trav. Chim., 81, 238 (1961); С. А., 57, 5784 (1962).
123. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, А. К. Горбань, С. М. Шостаковский, ЖОХ, 34, 2618 (1964).
124. И. В. Гринберг, Сообщ. о научно-исследов. работе Киевского индустриального ин-та, Киев, 1940, 2, 30; РЖХим., 1941, т. IV, № 2, 41.
125. М. Р. Кулибеков, ДАН АзССР, 5, 20 (1964).
126. И. А. Шихиев, М. Р. Кулибеков, И. Т. Мехмандарова, И. А. Асланов, Аз. хим. ж., 1964, № 2, 73.
127. М. Р. Кулибеков, Там же, 1963, № 4, 91.
128. R. Quelet, C. Broguet, J. d'Angelo, С. г., (C) 264, 1316 (1967).
129. М. Р. Кулибеков, Уч. зап. Азерб. ГУ, 1, 67 (1967).
130. R. Quelet, P. Bercot, J. d'Angelo, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 3258.
131. R. Quelet, J. d'Angelo, Там же, 1967, 1503.
132. J. Grard, Ann. chim., 13, 336 (1930).
133. J. Grard, С. г., 189, 541 (1929).
134. H. Scheibler, A. Schmidt, Ber., 67, 1514 (1934).
135. H. Scheibler, M. Depher, Там же, 68, 2154 (1935).
136. F. Adickes, W. Simson, P. P. Peckelhoff, Там же, 67, 1436 (1934).
137. Cl. Feugeas, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 2568.
138. P. Freundler, P. Lebru, С. г. Acad. Sci., 140, 795 (1905).
139. Л. И. Захаркин, ДАН, 105, 985 (1955).

140. М. Р. Кулибеков, *Аз. хим. ж.*, 1964, № 1, 63.
141. М. Ф. Шостаковский, А. Н. Богданова, Тр. конф. по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, Изд. АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1963, стр. 21.
142. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, А. К. Горбань, *ЖОХ*, 28, 2839 (1958).
143. М. Р. Кулибеков, А. К. Горбань, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1963, 763.
144. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Там же, 1959, 839.
145. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Там же, 1959, 1948.
146. R. Dulou, D. Savostianoff, *С. г.*, (С) 262, 564 (1966).
147. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, *ЖОХ*, 28, 2339 (1958).
148. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, А. К. Горбань, Авт. свид. СССР 159836; Бюлл. изобр., 1964, № 8.
149. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, А. К. Горбань, *ЖОХ*, 34, 2837 (1964).
150. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, И. А. Шихиев, Там же, 23, 1539 (1958).
151. И. Н. Назаров, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1940, 208.
152. Cl. Feugeas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, 2579.
153. Б. Г. Ковалев, А. А. Шамшурин, см. ¹², стр. 31.
154. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нуфантаев, А. Н. Несмеянов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1957, 949.
155. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нуфантаев, В. Н. Шибяев, *Хим. наука и пром.*, 4, 808 (1959).
156. S. Tanimoto, S. Shiniojo, R. Oda, *J. Synt. Org. Chem. Jap.*, 26, 435 (1968).
157. H. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, 1434.
158. E. Späth, *Monatsh. Chim.*, 35, 327 (1914).
159. E. Späth, *Ber.*, 60, 702 (1927).
160. K. Kafuka, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1925, No. 521, 1; *С.*, 1926, I, 69.
161. K. Kafuka, R. Kato, Там же, 1926, No. 533, 56; *С.*, 1926, II, 2721.
162. E. Fourneau, J. Ribas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1926, 1584.
163. Фран. пат. 697786 (1931); *С. А.*, I, 2394 (1931).
164. R. Lentner, *Monatsh. Chim.*, 60, 317 (1932).
165. P. Solomaa, A. Kankaanperä, *Acta chim. Scand.*, 15, 871 (1961).
166. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, С. Е. Орлова, В. В. Кейко, *Изв. СО АН СССР*, 11, 111 (1965).
167. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, С. Е. Орлова, В. В. Кейко, *ЖОХ*, 34, 2089 (1964).
168. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, Г. И. Каган, С. Е. Орлова, В. В. Кейко, *Химия гетероцикл. соед.*, 1966, 462.
169. А. С. Атавин, М. Ф. Шостаковский, Б. А. Трофимов, С. Е. Орлова, Авт. свид. СССР 172303; Бюлл. изобр., 1965, № 13.
170. Э. Эрандейл, Л. А. Микешка, *Усп. химии*, 23, 223 (1954).
171. Р. И. Дубова, Кандид. диссерт., ИркГУ, Иркутск, 1968.
172. G. Mousset, *These Doc. Sci. Universite de Clermont-Ferrand*, 1970.
173. P. Martinet, G. Mousset, *Bull. Soc. Chim. France*, 1971, 4093.
174. Cl. Feugeas, Там же, 1963, 2568.
175. W. Schlenk, W. Schlenk, *Мл. Бер.*, 62, 920 (1929).
176. W. Schlenk, Там же, 64, 734 (1931).
177. M. Sehkus, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1515 (1945).
178. L. H. Goodson, H. Christophor, Там же, 72, 358 (1950).
179. Houben-Weyl, см. ⁴⁷, Bd. II, Amine, XI/1, стр. 816.
180. W. J. Burke, C. Weatherbee, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4691 (1950).
181. W. J. Burke, M. J. Kolbezen, C. W. Stephens, Там же, 74, 3601 (1952).
182. М. Р. Кулибеков, *Уч. зап.*, АзГУ, 2, 15 (1964).
183. М. Р. Кулибеков, *Аз. хим. ж.*, 1962, № 5, 91.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР