

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 Гриньара, Нормана и комплексы Иоцича), 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 Гриньара и комплексом Иоцича, 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 обзора<sup>1</sup> 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 Гриньара, Иоцича и Нормана, выполненные в последние годы в СССР<sup>2-27</sup> и за рубежом<sup>28-34</sup>.

До недавнего времени оставалось неясным, насколько реакция Чичибабина — Елгазина — Шпета<sup>35-43</sup> может быть эффективной в ряду 1,3-дигетероцикланов. Рекомендации<sup>44</sup> использовать некоторые циклические ацетали в качестве растворителей для гриньаровских 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-диоксолана<sup>45</sup> 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.

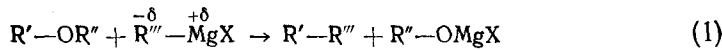
В настоящем обзоре критически рассмотрены работы, опубликованные с 1960 по 1972 г. и частично в 1973 г. Из более ранних публикаций цитируются лишь те, которые не обсуждены в обзорах<sup>1, 46, 47</sup>.

Основное внимание в обзоре уделено реакции МОС с циклическими ацеталиями, 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.

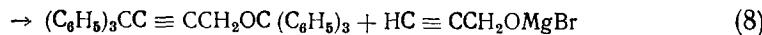
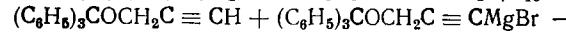
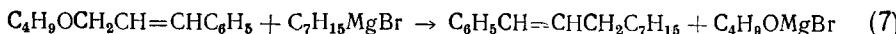
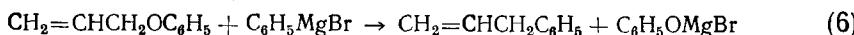
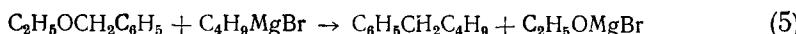
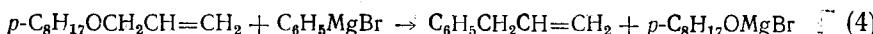
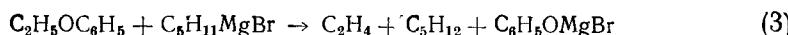
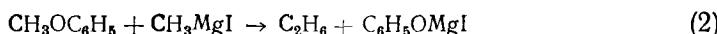
## II. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

### 1. Механизм реакции

Принционально молекула  $R'-O-R''$  может расщепляться под действием МОС по любой из двух связей С—О. Если, развивая представление<sup>47</sup>, рассматриваемую реакцию считать обычной реакцией бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ) у атома углерода радикала  $R'$

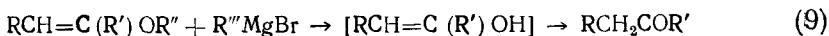


то, естественно, следует ожидать, что при этом будет происходить разрыв той из связей С—О, на углеродном атоме которой меньше электронная плотность или имеются большие возможности для распределения заряда атакующей анионоидной частицы. К сожалению, в литературе до сих пор не проведен анализ направленности и механизма реакций расщепления простых эфиров, хотя фактический материал для этого уже имеется (см. обзоры<sup>1, 46, 47</sup>). 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)<sup>1, 48—53</sup>

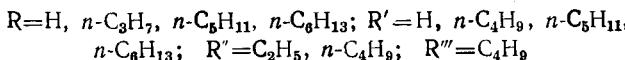


Исключение, по-видимому, составляют некоторые  $\alpha,\beta$ -непредельные эфиры<sup>54—56</sup>, расщепляющиеся иногда со стороны двойной связи. Однако противоречивость сведений по этому вопросу, а также известная специфичность химического поведения таких эфиров не позволяют сделать

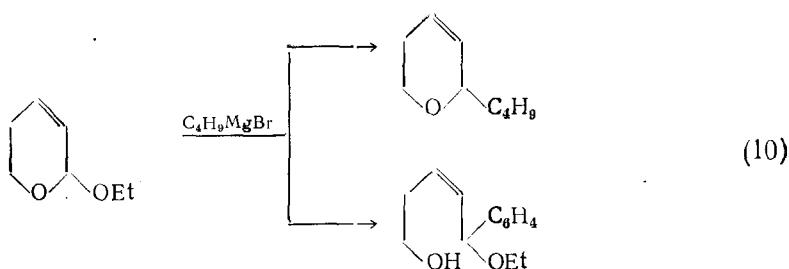
здесь достаточно определенные выводы. Так, сообщалось<sup>55</sup>, что эфир  $C_6H_5C(OC_2H_5)=CH_2$  взаимодействует с бромистым фенил- и *p*-анизидилмагнием, образуя, соответственно  $(C_6H_5)_2C=CH_2$  и *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>··(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C=CH<sub>2</sub>. Показано также<sup>56</sup>, что алкилвиниловые эфиры с различными алкильными заместителями в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях винильной группы расщепляются реагентом Гриньара (РГ) по схеме (9).



где



В конечном итоге образуются кетоны. Реагенты нагреваются в петролейном эфире в течение 12—30 час<sup>56</sup>. 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 работы<sup>57</sup> (схема 10).

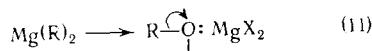


В то же время, по данным<sup>58</sup>,  $\beta$ -алкилзамещенные виниловые эфиры, реагируя с МОС, дают первичные спирты и олефины. Аналогично из незамещенных виниловых эфиров, в частности из винилбутилового эфира, при взаимодействии с фенилмагнийбромидом образуются бутанол и стирол с выходом 60 и 30% соответственно<sup>56</sup>.

Предполагается<sup>56</sup>, что на выход пропенилмагнийбромида, получаемого в среде виниловых эфиров, влияет его реакция с растворителем.

Имеются сведения о полимеризации виниловых эфиров под влиянием РГ<sup>59, 60</sup>, что полимеризация идет при избытке винилалкилового эфира<sup>60</sup>. 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<sup>56, 58</sup>, сделан вывод<sup>60</sup>, что аллоксильные группы, находящиеся рядом с двойной связью, подобно атому галогена, сравнительно мало подвижны и не обмениваются на радикал МОС. Эти данные, касающиеся  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных эфиров, все же не противоречат заключению, что большинство простых эфиров реагируют с МОС так, будто бы взаимодействие проходит 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 анионидной частицы\*, например  $(R)_2Mg$ :

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

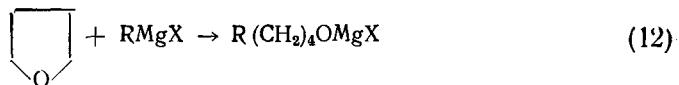


Чтобы объяснить наблюдаемую направленность расщепления несимметричных эфиров, электрофильной атаке  $X_2Mg \rightarrow O$  в разрыве связи C—O нужно приписать решающую роль. Таким образом, обсуждаемый процесс следует классифицировать как нуклеофильное замещение с электрофильным катализом. Как будет показано ниже, большинство известных к настоящему времени закономерностей и особенностей расщепления связи C—O МОС удовлетворительно объясняются предложенной схемой.

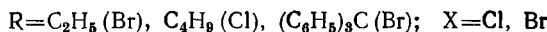
## 2. Циклические эфиры

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 синтезов<sup>44</sup>.

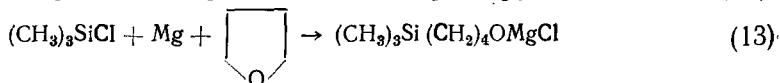
К тому, что было известно из обзоров<sup>1, 46, 47</sup> о поведении циклических эфиров в присутствии МОС, сейчас можно добавить следующие новые факты. Значительное число реакций с участием МОС протекает в ТГФ без расщепления его кольца<sup>28, 61, 62</sup>. Между тем имеются указания<sup>63</sup> на расщепление ТГФ при получении в нем бутилмагнийбромида. В то же время, по данным<sup>44, 64-67</sup>, ТГФ начинает реагировать с РГ только при  $\sim 200^\circ$ , давая первичные спирты:



где

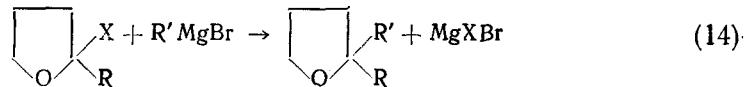


В среде ТГФ триметилхлорсилан и магний реагируют<sup>68</sup> по схеме (13)

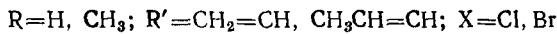


К образованию непредельного спирта с выходом 35—40% приводит взаимодействие между дигидропираном и МОС<sup>69</sup>.

Реакция 2-галогензамещенных циклических эфиров с реагентом Нормана может идти по-разному. Так, при взаимодействии  $CH_3CH=CHMgBr$  с 2-хлортетрагидрофураном и 2-хлортетрагидропираном образуются ненасыщенные спирты, соответственно  $CH_3CH=CHCH=CH(CH_2)_2OH$  и  $CH_3CH=CHCH=CH(CH_2)_3OH$ <sup>70</sup>. Вместе с тем описано<sup>71</sup> и другое направление реакции:



где



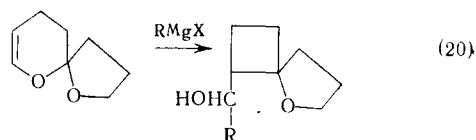
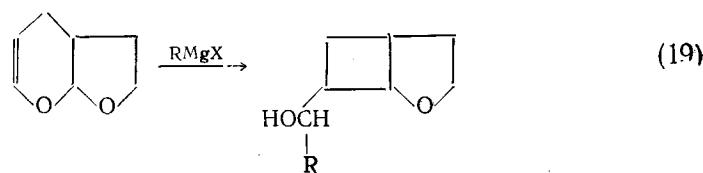
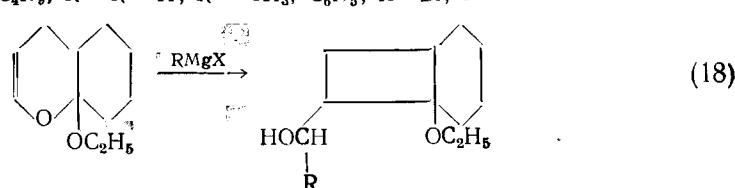
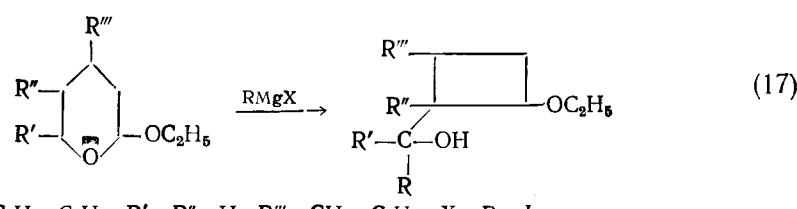
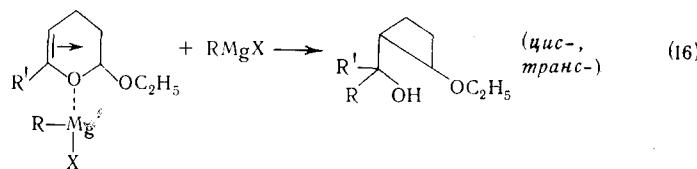
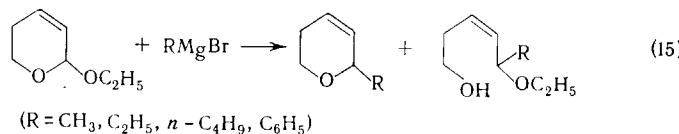
Выход продуктов реакции 50%.

Реакция 2-алкокситетрагидропиранов с МОС изучалась в работах<sup>68, 72</sup>. О расщеплении связи C—O пиранового кольца сообщалось в работах<sup>69, 73-76</sup>. Так, например, нагревание (85—90°, 90 мин.) 2-этокси-

2,3-дигидро- $\gamma$ -пирана в толуоле с избытком РГ приводит к смеси *цис*- и *транс*-(2-этоксицикlobутил)-алкил(арил)-карбинолов с выходом до 48%<sup>74</sup>.

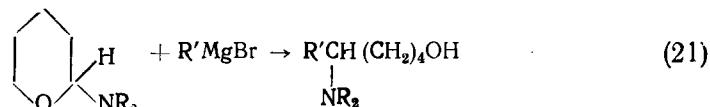
Авторы<sup>74</sup> предполагают, что реакция протекает по механизму циклического электронного переноса.

Описаны<sup>28, 57, 77</sup> также реакции следующих циклических эфиров (схемы 15—20):



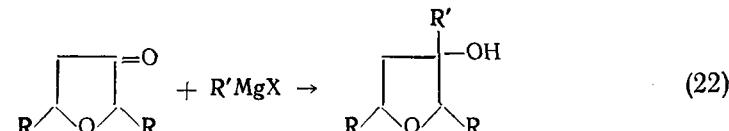
где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; X = Br

Взаимодействие 2-диалкиламиноетрагидропиранов с реагентом Нормана ведет к аминоспиртам<sup>65</sup>:

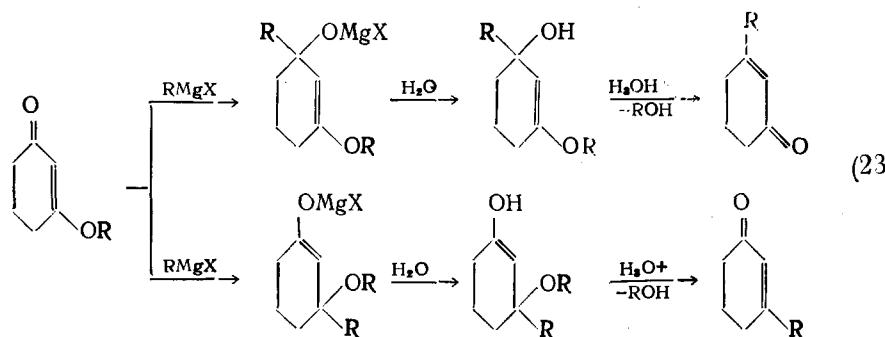


где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}'=\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$

Циклические кетоэфиры реагируют с МОС по карбонильной группе<sup>78-80</sup> (схемы 22, 23)

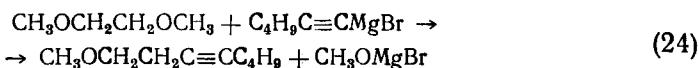


где  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$

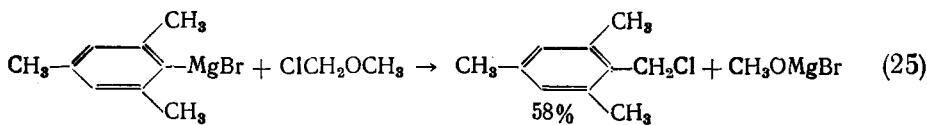


### 3. Функционально замещенные эфиры

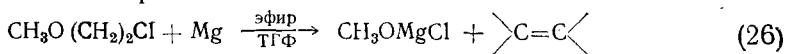
Полные эфиры гликолей достаточно устойчивы к действию МОС<sup>81-83</sup>. Так, диэтиловый и дибутиловый эфиры этиленгликоля<sup>82</sup>, диэтиловый и дибутиловый эфиры диэтиленгликоля<sup>66</sup>, а также эфиры полиэтиленгликолей типа  $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OR}$  предложены<sup>64</sup> в качестве высококипящих растворителей для гриньяровских синтезов. В диметиловом эфире этиленгликоля<sup>81</sup> даже при нагревании ( $70^\circ$ ) в течение 3,5 час. не наблюдалось расщепления связи  $\text{C}-\text{O}$  под действием МОС. Однако тот же эфир, как известно<sup>84</sup>, заметно расщепляется при  $95^\circ$  за 3 часа.



Галогенэфиры. Не повторяя ссылок монографии<sup>85</sup> и обзора<sup>86</sup>, рассмотрим характерные реакции МОС с галогензамещенными эфирами на некоторых новых примерах. Известно<sup>85</sup>, что  $\alpha$ -хлорэфиры легко обменивают атом галогена на углеводородный радикал МОС, как правило, без расщепления связи  $\text{C}-\text{O}$ . Согласно<sup>87</sup>, этой закономерности подчиняются и  $\alpha$ -хлоризопропилариловые эфиры. Аналогично протекает реакция с реагентами Нормана<sup>88</sup> и Иоцича<sup>89-92</sup>. В  $\alpha, \alpha'$ -дигалогендиметиловых эфирах без особых трудностей замещают оба галогена<sup>83</sup>. Однако в случае ди-*o*-замещенных арилмагнийгалогенидов наблюдается расщепление  $\alpha$ -галогенэфира по связи  $\text{C}-\text{O}$ <sup>93, 94</sup>:

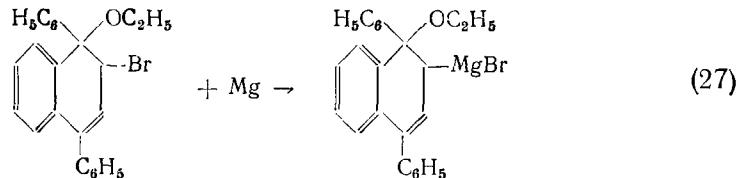


$\alpha$ -Галогенэфиры образуют реактивы Гриньера<sup>95</sup>. При попытке получения МОС из  $\beta$ -галогенэфиров обычно наблюдается расщепление связи С—О с выделением олефина<sup>96</sup>:

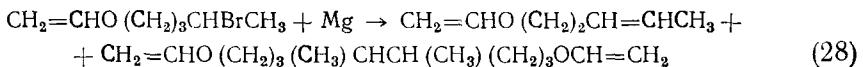


Однако, по данным<sup>61</sup>  $\beta$ -бромэтилфениловый эфир может реагировать с магнием нормально.

Известен и другой случай образования МОС из  $\beta$ -галогенэфира<sup>97</sup> (схема 27).



Из  $\gamma$ -бромбутилвинилового эфира не удалось получить РГ (растворители — диэтиловый эфир, ТГФ), найдены продукты сдваивания и дегидробромирования<sup>23, 98</sup>:



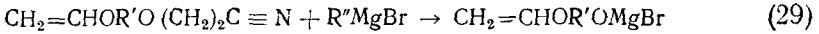
Только  $\delta$ -бромбутилвиниловый эфир реагирует с магнием без заметных осложнений, образуя соответствующий РГ<sup>23, 99</sup>.

Реактив Нормана не разрушает связь С—О в  $\alpha, \beta$ -дибромэфирах<sup>99, 100</sup>, так же ведут себя некоторые комплексы Иоцича по отношению и к хлорметил- $\beta$ -бромэтиловому эфиру<sup>101</sup>.

Некоторые тригалогеналкиловые эфиры при взаимодействии с РГ лишь обменивают свой  $\alpha$ -галоген на алкильный радикал, а связь С—О остается незатронутой<sup>28, 102</sup>.

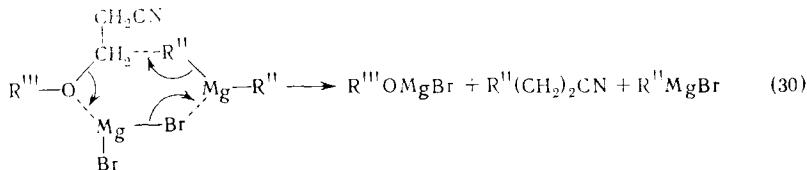
Эфиры с активными функциональными группами реагируют с МОС по общему правилу, т. е. за счет наиболее реакционноспособного фрагмента<sup>28, 103–106</sup>.

**Цианэфиры.** В отличие от  $\alpha$ -алкоксинитрилов, реагирующих с МОС обычным образом,  $\beta$ -алкоксинитрилы нацело расщепляются последними по связи С—О<sup>107</sup> (схема 29); реакция идет с выделением тепла.



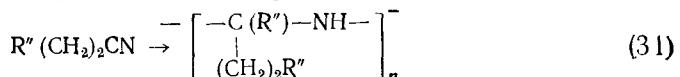
где  $\text{R}'=(\text{CH}_2)_2$ ,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$

Предполагается<sup>107, 108</sup>, что реакция идет через промежуточный комплекс, показанный в схеме (30).

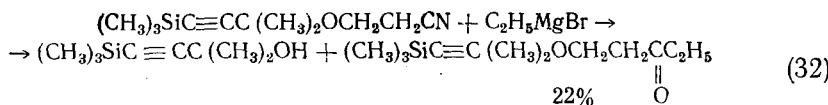


где  $\text{R}'''=\text{CH}_2$ ,  $\text{CHOR}'$ .

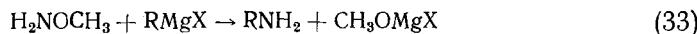
Циансодержащий продукт, получающийся при расщеплении эфира, далее образует кетиминат, и затем полимерные вещества (31)



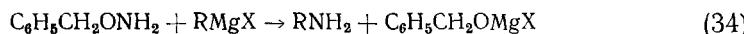
При взаимодействии  $\beta$ -цианэтилового эфира 4-триметилсилил-2-метилбутин-3-ола-2 с этилмагнийбромидом <sup>109, 110</sup> основным направлением процесса также оказывается расщепление связи С—О (32).



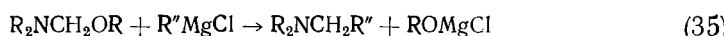
**Аминоэфиры.** Реакция обмена алcoxигрупп в некоторых аминоэфирах на радикал РГ и Нормана описана в работах <sup>111–115</sup> (схемы 33–36)



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



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



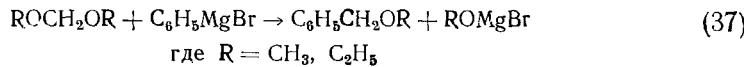
где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_8, \text{C}_5\text{H}_{10}; \text{R}'=\text{H}; \text{R''}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R''}=\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$   
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}, (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}, i\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_4\text{H}_9, \alpha\text{-нафтил; X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

### III. АЦЕТАЛИ С ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ И ИХ СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ

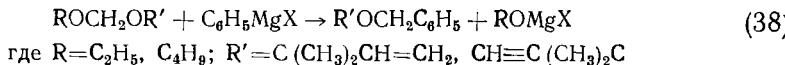
Многие ацетали весьма устойчивы к действию МОС и с трудом вступают с ними в реакцию обмена.

#### 1. Формали

Диметил- и диэтилформали при повышенных температурах все же обменивают алcoxигруппы на радикал гриньяровского реагента, образуя простые эфиры <sup>116–118</sup>.

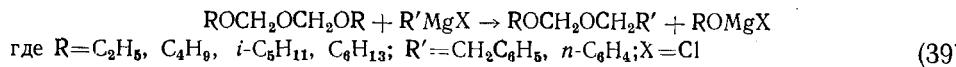


Предельные симметричные формали спиртов от  $\text{C}_3\text{H}_7$  и выше в тех же условиях почти не реагируют с МОС. На этом основан метод получения ряда МОС <sup>119</sup> в среде дизопропил- или дизобутилформалия. Смешанные непредельные формали <sup>60</sup> более реакционноспособны в реакции Гриньяра, чем предельные симметричные формали. При этом обмену подвергаются органоксигруппы, содержащие кратные связи:



Приведенные данные согласуются с предложенным механизмом (см. раздел I, 1), поскольку из двух наиболее вероятных промежуточных катионов типа  $\text{ROCH}_2^+$  более устойчивым будет тот, который имеет наиболее донорный (т. е. в данном случае алифатический) радикал.

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

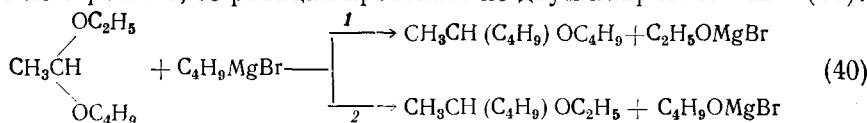


Эта реакция оказалась удобной для синтеза формалей с  $\beta$ -фенилэтиловым спиртовым остатком, обладающих цветочным запахом.

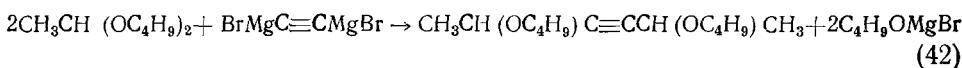
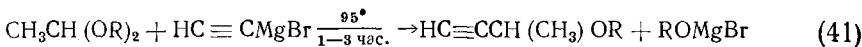
## 2. Ацетальдегидацетали

При реакции симметричных диалкил- и диаралкилацеталей<sup>121</sup> с РГ алcoxильные группы по легкости обмена располагаются в ряд:  $\text{OC}_6\text{H}_5 > > \text{OAlk} > \text{OC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . 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<sup>122</sup> еще в 1961 г. при получении РГ в среде кипящих диалкилацеталей наблюдал расщепление последних с образованием эфиров и алcoxимагнийгалогенида. Однако в 1964 г. Шостаковский с сотр.<sup>123</sup> 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<sup>124</sup>, 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.

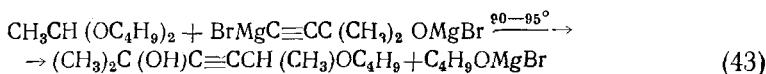
Если алкильные группы в несимметричных ацеталах не отличаются заметно по строению, то реакция протекает по двум направлениям<sup>59</sup> (40).



Преобладающим является направление 1, т. е. обмену опять-таки легче подвергается менее донорная алcoxильная группа. В случае смешанных алкиларилацеталей<sup>59</sup> 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 этилбензилацеталями<sup>59</sup>. Реакция ацеталей с комплексом Иоцича (41), (42) ведет к образованию ацетиленовых эфиров<sup>84, 125, 126</sup>:

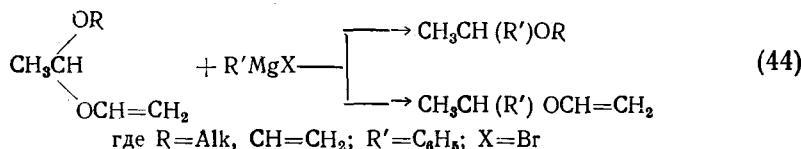


Комплекс Иоцича, полученный из диметилэтинилкарбинола, также является активным<sup>127</sup>:



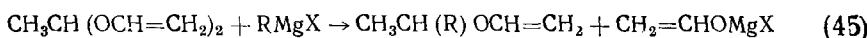
Реакционная способность связей С—О по отношению к комплексу Иоцича резко увеличивается от ацеталей к кеталям<sup>84</sup>. Из дальнейшего будет видно, что эта закономерность достаточно четко проявляется и в других вариантах реакции МОС с ацеталями или их близкими аналогами. Это еще одно свидетельство 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 ацеталиям насыщенных спиртов. Взаимодействие винилалкиловых ацеталей с РГ<sup>127, 128</sup> приводит, в основном, к образованию простых насыщенных эфиров (44).

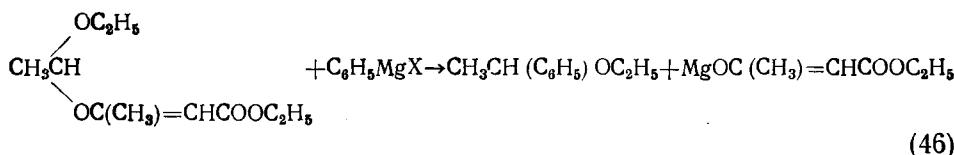


Выход соответствующих винилалкиловых эфиров составляет ~30%, т. е., как и в случае  $\alpha, \beta$ -непредельных формалей<sup>60</sup>, в первую очередь разрывается связь C—O со стороны наиболее электроноакцепторного радикала, что равнозначно образованию наиболее стабильного карбоксииевого иона.

Дивинилацетали<sup>127</sup>, вступая с МОС в реакцию обмена, образуют простые виниловые эфиры:

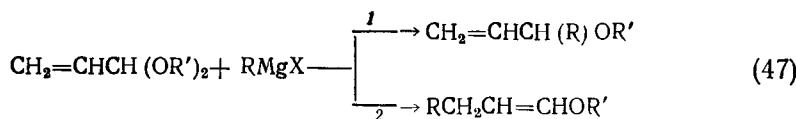


Удивительно, что реакция ацетала  $\beta$ -оксикротонового эфира с фенилмагнийгалогенидом<sup>129</sup> протекает по схеме (46) без разрушения сложной эфирной группы.



### 3. Ацетали ненасыщенных альдегидов

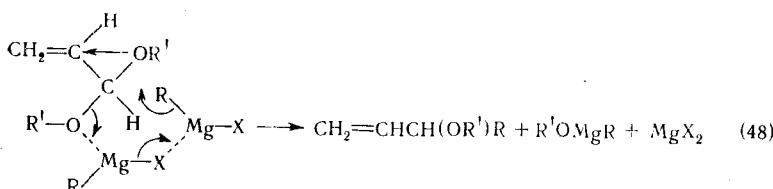
Ацетали акролеина<sup>130</sup>, реагируя с МОС, дают смесь аллиловых и виниловых эфиров (47)

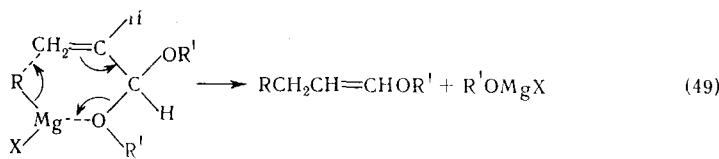


где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-цикло, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>CH=CH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C≡C; R'=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; X=Br, Cl, I.

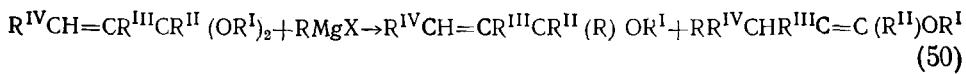
При повышенных температурах (100—120°) преобладает направление 1 (выход аллилового эфира 93%). Реакцию проводят в эфире, ТГФ, толуоле, ксилоле, декалине в течение 1,5—2 часов.

Предлагаются<sup>130</sup> следующие схемы реакции (48, 49):



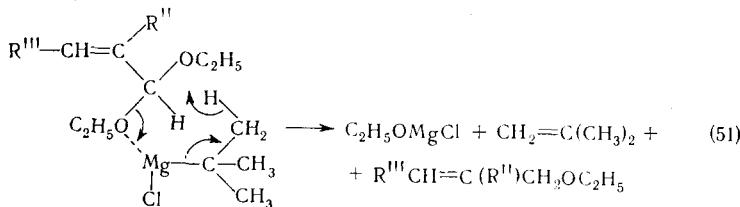


Гомологи и производные ацеталия пропеналя <sup>131</sup> взаимодействуют с МОС по схеме (50):

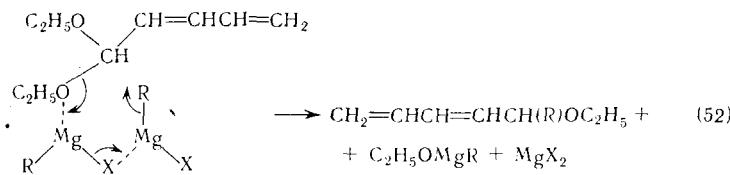


где  $R=C_2H_5$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $(CH_3)_3C$ ,  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $CH_2$ ,  
 $C_6H_5CH_2CH_2$ ;  $R^I=C_2H_5$ ;  
 $R^{II}=H$ ,  $CH_3$ ;  $R^{III}=H$ ,  $C_2H_5$ ,  $i-C_3H_7$ ;  
 $R^{IV}=H$ ;  $X=Br, Cl$

В той же работе <sup>131</sup> обсуждается механизм реакции (51):



В работе <sup>57</sup> предложен механизм, описываемый схемой (52)



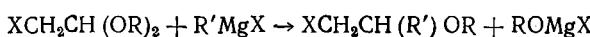
где  $R=CH_3$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $t-C_4H_9C=C$ ;  $X=Br$

Аналогичные реакции рассматриваются в обзоре <sup>28</sup>.

Из пропаргиловых ацеталей <sup>132, 133</sup> получены эфиры с ацетиленовой связью.

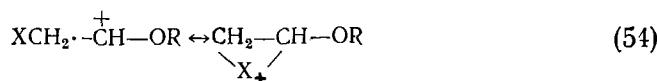
#### 4. Галогенацетали

Ацетали галогеналльдегидов с атомом галогена в  $\beta$ -положении этилidenовой группы вступают в обменную реакцию с МОС, образуя  $\beta$ -галогенэфиры <sup>102</sup> (53)



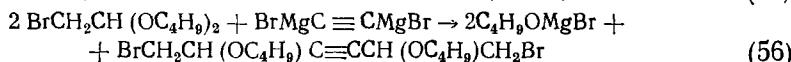
где  $R=n-C_4H_9$ ,  $R'=C_6H_5$ ,  $C_4H_9$ ;  $X=Br$  (53)

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

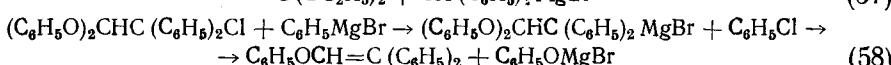
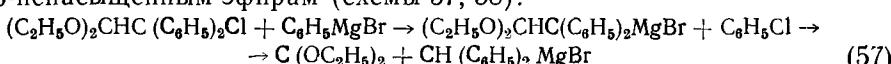


то противоречие устраняется.

Ацетали бромацетальдегида в реакции с комплексом Иоцича обменивают аллоксигруппы на этинильный радикал<sup>125</sup>. Атом брома при этом не замещается (55, 56).



Описаны<sup>134, 135</sup> реакции ацеталей дифенилхлорацетальдегида с бромистым фенилмагнием, приводящие к ацеталям окиси углерода  $C(OR)_2$  и  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным эфирам (схемы 57, 58).



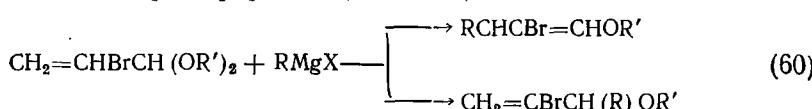
Однако исследования других авторов<sup>136</sup> существование  $C(O\text{C}_2\text{H}_5)_2$  не подтвердили.

Взаимодействие дибутилацеталаля бромацетальдегида с металлическим магнием приводит в основном к винилбутиловому эфиру<sup>60</sup>:



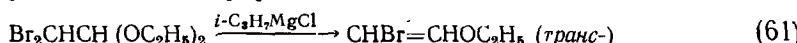
Об аналогичных реакциях сообщается в работах <sup>137-139</sup>.

Нагревание (90—95°, 3 час.) ацетала  $\alpha$ -бромакролеина с РГ приводит к непредельным бромэфиркам<sup>131</sup> (схема 60).

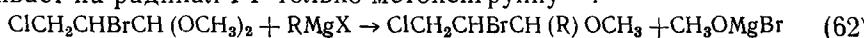


где  $R = C_4H_9$ ,  $R' = C_2H_5$ ,  $X = Br$ .

При действии РГ на диэтилацеталь дйбромацетальдегида (61) получен этил- $\beta$ -бромвиниловый эфир с выходом 53%<sup>28</sup>



Диметилацеталь  $\alpha$ -бром- $\beta$ -хлорпропионового альдегида на холода обменивает на радикал РГ только метоксигруппу<sup>102</sup>:



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

В ацеталах хлорпропиолового альдегида возможно замещение галогена на радикал РГ (63), при этом получаются ацетали  $\alpha,\beta$ -ацетиленовых альдегидов с выходом 40—70%<sup>139</sup>:

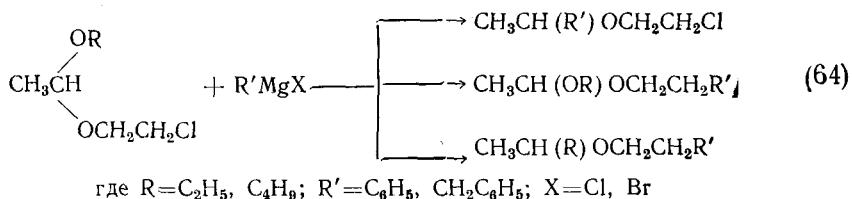


где  $R \equiv C_2H_5, C_4H_9$ ;  $R' \equiv n-C_2H_5, i-C_3H_7$ .

$n$ -C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>,  $i$ -C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>,  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

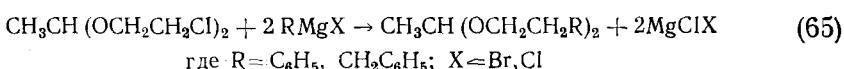
$n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,

Ацетали галогеноспиртов, как правило, в первую очередь обменивают на радикал МОС атом галогена. Так, в работе<sup>140</sup> описана реакция, протекающая по схеме (64).



Температура реакции выше температуры кипения  $\beta$ -хлорэтилацетала.

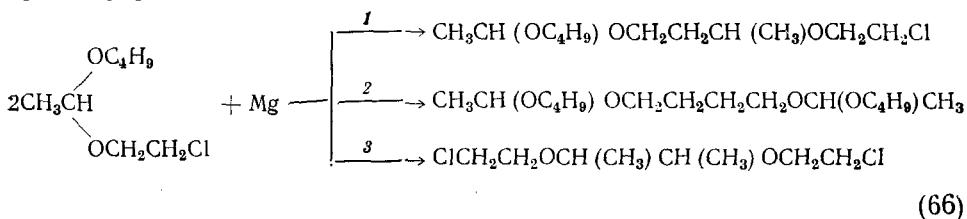
При взаимодействии  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилацетала с бензилмагнийхлоридом оба атома хлора замещаются бензильным остатком с образованием  $\gamma\gamma'$ -дифенилпропилацетала<sup>141-143</sup>:



Аналогично реагируют с РГ несимметричные алкил- $\beta$ -хлорэтилацетали<sup>144</sup>, однако выход продуктов замещения не превышает 8%.

Авторы<sup>141</sup> отмечают, что хлор, находящийся в  $\beta$ -положении алкоксильной группы, делает ее малоподвижной.

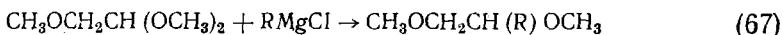
Алкил- $\beta$ -хлорэтилацетали при длительном нагревании с магнием в среде эфира дают смесь трех продуктов<sup>69</sup> (схема 66).



Преобладающим направлением реакции является первое.

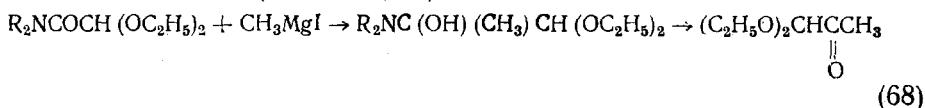
## 5. Ацетали с другими функциональными группами и гетероатомами

Ацетали метоксикусного альдегида<sup>106</sup> 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  $\text{ArCH}_2\text{MgCl}$  обсуждается<sup>144, 145</sup> как возможный путь получения арилированных полиеновых углеводородов, использующихся в качестве органических люминофоров.

Амидо- и цианоацетали реагируют с МОС своими функциональными фрагментами<sup>106, 129, 146</sup> (схемы 68, 69)

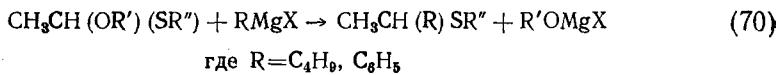


где  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$ -цикло

Выход кетоацеталей в последней реакции составляет 79—95%.

При 36° 1-бутокси-1-ацетоксиэтан взаимодействует с РГ прежде всего за счет сложноэфирной группировки<sup>140, 147</sup>, которая в конечном итоге обменивается на радикал РГ.

В обменной реакции с МОС могут участвовать моно- и дитиоацетали<sup>148, 149</sup> (70). Монотиоацетали отщепляют под действием РГ сначала алкоксигруппу



Дитиоацетали вступают в реакцию с РГ значительно труднее.

Реакция кремнийорганических ацеталей с МОС освещена в работах<sup>110, 140, 150</sup>. 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 получаются соответствующие простые эфиры с выходом до 70%.

Способность кремнийорганических групп в ацеталах к обмену убывает в следующем порядке<sup>150</sup>:  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 > \text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{OCH}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

В германийорганических ацеталах обмену на радикал РГ также подвергаются элементсодержащие группы<sup>60</sup>.

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

Циклическим ацеталям 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  $\text{C}_4$ <sup>44</sup> или при  $\text{C}_4$  и  $\text{C}_5$ <sup>34</sup> предлагались в качестве растворителей для гриньяровских синтезов. Согласно<sup>151</sup>, 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, описано<sup>152</sup> метилирование терминального ацетиленового радикала 2-метил-2-бутин-3-ил-1,3-диоксолана при действии этилмагнийбромида и иодистого метила в среде ТГФ. Не наблюдалось расщепления связи С—О и в реакциях различных карбонилсодержащих 1,3-диоксоланов с МОС<sup>31, 153-155</sup>.

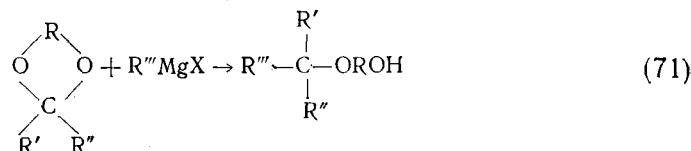
Взаимодействие 2-метокси-1,3-диоксоланов с МОС при нагревании приводит к 2-алкил(арил)замещенным диоксоланам<sup>156</sup>. Описано<sup>96, 144, 157</sup> получение МОС из циклических пятичленных ацеталей предельных и непредельных галогенкетонов, в том числе ароматических и гетероароматических.

Этиленацеталь хлораля восстанавливается РГ до ацеталая дихлорацетальдегида с выходом 74% <sup>28</sup>.

При действии металлического магния на циклические ацетали некоторых дигалогенкетонов происходит замыкание трехчленного цикла. Связи С—О при этом не нарушаются <sup>106</sup>. Все перечисленные данные, по-видимому, создавали некий психологический барьер для исследований расщепления 1,3-диоксациклических МОС. Несколько старых работ <sup>158-161</sup>, относящихся к началу века, в которых упоминалось о получении моноэтилового эфира пирокатехина из его формалья при длительном нагревании с метилмагнийиодидом, не получили дальнейшего развития и были по существу незаслуженно забыты вплоть до 60-х годов.

### 1. Расщепление 1,3-диоксациклических ацеталей МОС при действии РГ

Реакция размыкания различных циклических ацеталей МОС, протекающая по схеме (71) и приводящая к простым моноэфирам гликолей (целлозольвам), описана почти одновременно и независимо двумя коллективами авторов <sup>2, 34</sup>



где  $\text{R} = (\text{CH}_2)_2, \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3), \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ;

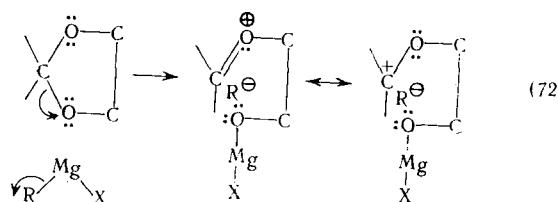
$\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}'' = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$ ,

$\text{C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9; \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ,

$n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{X}=\text{Br, I}$

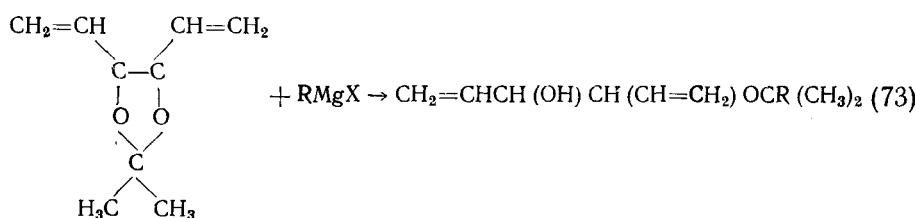
Обычно целлозольвы получают присоединением спиртов к окисям олефинов. Реакцию проводят в присутствии различных катализаторов <sup>162</sup> или путем нагревания в автоклаве <sup>163</sup>. Как правило, при этом образуется смесь эфиров моно-, ди- и триалкиленгликолей, между которыми в условиях реакции возможен взаимный переход <sup>163</sup>. Взаимодействие 1,3-диоксациклических ацеталей с РГ позволило разработать принципиально новый способ <sup>5, 6</sup> получения разнообразных простых моноэфиров гликолей. Реакцию проводят при 60—130° в растворителях (бензол, толуол, ксиол) или в избытке самого ацеталая. 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 <sup>22-24</sup>. Циклические формали устойчивы к действию РГ в изученных условиях. С накоплением алкильных заместителей в положении 2 наблюдается ускорение реакции и повышение выхода целлозольвов <sup>22-24</sup>. Такая закономерность находится в согласии с данными о влиянии заместителей на реакцию гидролиза <sup>164, 165</sup> 1,3-диоксациклических ацеталей, а также на их расщепление галогенацилами <sup>166-170</sup> и обусловлена, по-видимому, сходными причинами: изменением электронной плотности на кислородных атомах, являющихся объектами первичной электрофильной атаки, и степенью устойчивости промежуточного карбоксониевого иона <sup>24</sup>. Эта закономерность тоже не согласуется с представлениями о первичной нуклеофильной атаке атома С<sub>2</sub>, 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 С<sub>2</sub>—О разрывается раньше, чем образуется новая связь С<sub>2</sub>—R (R — радикал МОС). Предложен следующий механизм раскрытия 1,3-диоксоланового кольца МОС <sup>34</sup>:



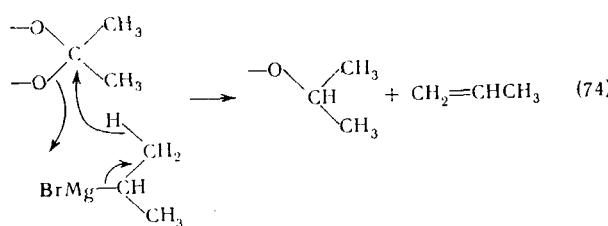
Согласно схеме (72), с увеличением электронодонорного влияния алкильных заместителей в положении 2 должно облегчаться расщепление ацетального цикла. По данным <sup>34</sup>, этилмагнийбромид при комнатной температуре почти не реагирует с 2-метил-1,3-диоксоланом, но уже 2-этил- и *n*-пропил-1,3-диоксоланы 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 заместители <sup>34</sup>. Из циклогексанонэтиленкетала при действии двух эквивалентов РГ получены <sup>33</sup> соответствующие оксиэфиры с выходом 91 % (75°, 16 час., бензол). Взаимодействие 2,2-диалкил-4-алкоксиметилзамещенных 1,3-диоксоланов с этилмагнийбромидом приводит к соответствующим эфирам глицерина <sup>171</sup>.

В работе <sup>29</sup> (схемы 73–76) описана реакция 2,2,4,4-замещенных 1,3-диоксоланов с различными РГ \*:

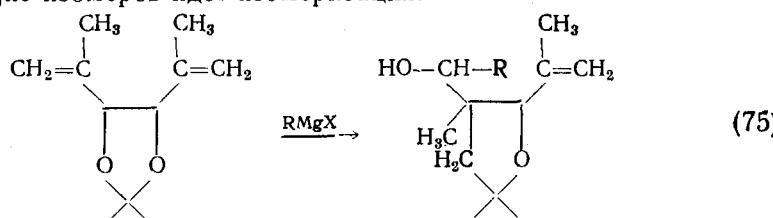


где R=CH<sub>3</sub> (X=I), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (X=Br).

Если R=*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, то наблюдается восстановление:

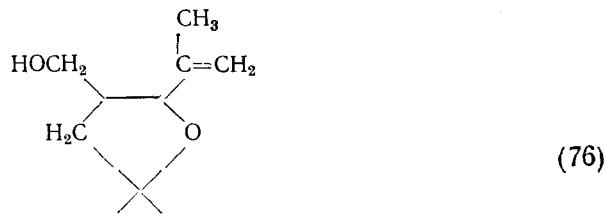


В случае *цис*-изомеров идет изомеризация:

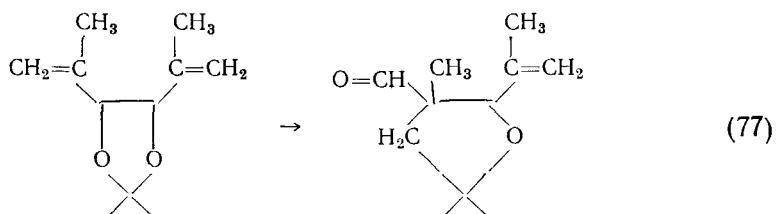


\* Более подробно эти вопросы рассмотрены в работе <sup>172</sup>.

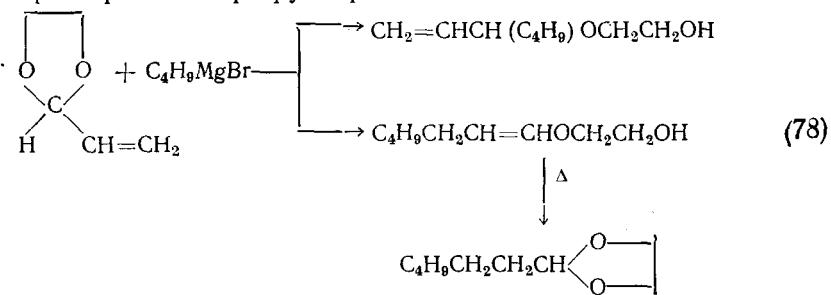
причем  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  дает первичный спирт,



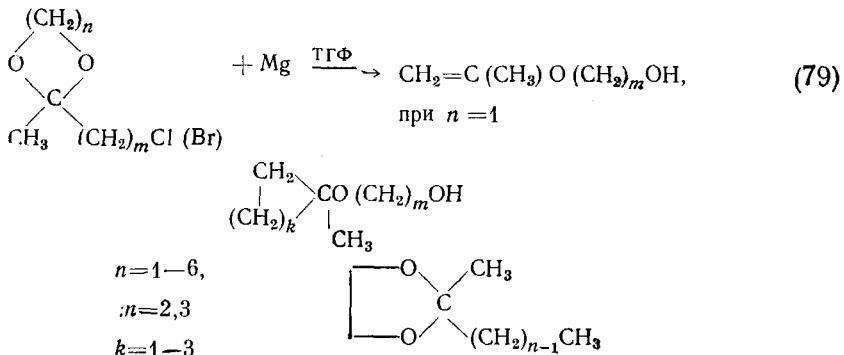
Известна<sup>173</sup> перегруппировка аналогичных ацеталей в фурановые альдегиды:



Последние, по-видимому, и являются промежуточными продуктами описанной<sup>29</sup> изомеризации. При взаимодействии бутилмагнийбромида с циклическим ацеталем акролеина наряду с нормальным направлением наблюдается алкилирование винильной группы (схема 78). Процесс сопровождается прототропной перегруппировкой<sup>130</sup>:



В работах<sup>28, 96, 174</sup> рассматриваются реакции  $\omega$ -галогеналкилзамещенных 1,3-диоксоланов с металлическим магнием (79)

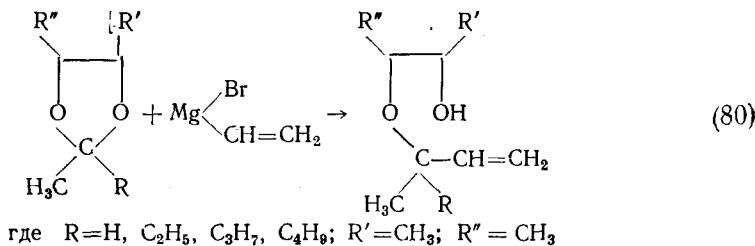


Уже при  $n=3$  наряду с образованием оксиэфиров наблюдается восстановление  $\omega$ -галогеналкильного заместителя, что ведет к появлению в реакционной смеси соответствующих 2-метил-2-алкилзамещенных

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

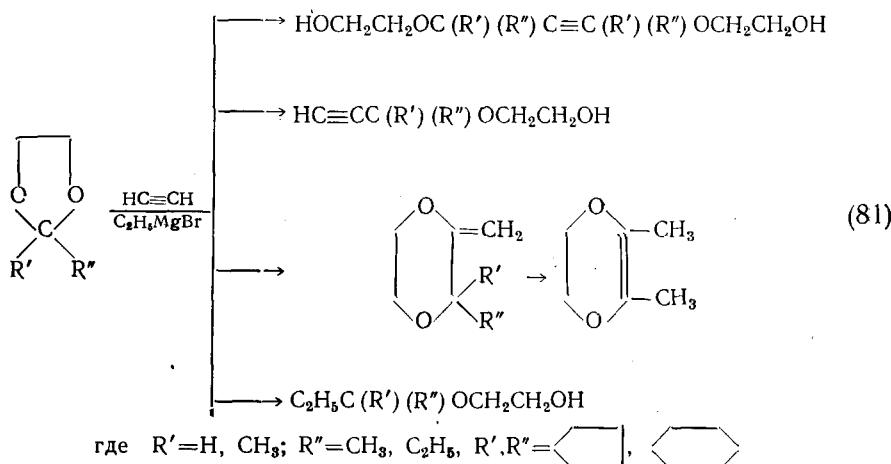
## 2. Расщепление 1,3-диоксацикланов винилмагнийбромидом и реагентом Иоцича

По сравнению с предельными МОС, легко расщепляющими связь  $\text{C}-\text{O}$  циклических ацеталей и кеталей, винилмагнийбромид по отношению к данным объектам оказался менее реакционноспособным реагентом<sup>14</sup>. Так, 2-метил-2-этил-1,3-диоксолан начинает реагировать с винилмагнийбромидом только в относительно жестких условиях ( $120^\circ$ , ксиол):

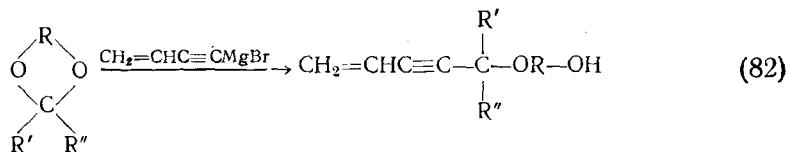


$\beta$ -Оксиалкиловые эфиры этиленовых спиртов получаются с выходом  $\sim 10\%$ . В реакцию вводили 2-метил-2-бутил-2,4-диметил-2-этил-, 2,4,5-триметил-2-этил-1,3-диоксоланы. Непредельные  $\beta$ -оксиалкиловые эфиры не удалось выделить в случае 2-метил- и 2-пропил-4-метил-1,3-диоксоланов, т. е. и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

Расщепление циклических ацеталей магнийбромоацетиленом (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 оксиэфиры, соответствующие размыканию диоксоланового цикла исходным РГ<sup>19, 22-24</sup>.



Взаимодействием различных 1,3-диоксоланов с винилэтинилмагнийбромидом (ВЭМБ)<sup>4, 6, 8, 10, 15, 16</sup> получен ряд оксиалкиловых эфиров винилэтинилкарбинолов с выходом до 80%:



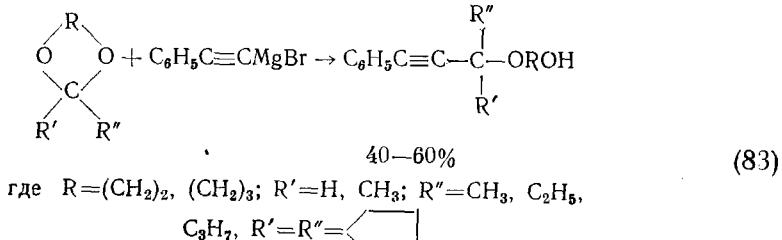
где  $\text{R} = (\text{CH}_2)_2, \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3); \text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3;$   
 $\text{R}'' = \text{H}; \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_{13}.$

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 активирует его. Одним из существенных факторов, влияющих на выход оксиалкиловых эфиров винилацетиленовых спиртов, является соотношение реагентов<sup>10</sup> (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%<sup>10</sup>. Влияние природы галогена, входящего в состав комплекса Иоцича, на выход оксиэфиров систематически не исследовалось. В единичном случае<sup>10</sup> 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 катализитических количеств  $\text{CoCl}_2$  при эквимольном соотношении реагентов повышают выход до 57% против 39% (бензол, 80—90°, 1,5 час.). Более высокие концентрации  $\text{CoCl}_2$  не благоприятствуют реакции<sup>10</sup>.

Из 1,3-диоксоланов и фенилэтинилмагнийбромида получен<sup>7</sup> ряд  $\beta$ -оксиэтиловых эфиров вторичных и третичных фенилацетиленовых спиртов:

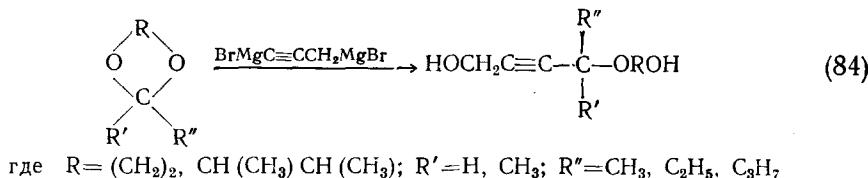


Реакция идет при 60—80°. Комплексы Иоцича при этом могут быть использованы в виде эфиратов с последующей отгонкой эфира, однако не менее удобно получать их непосредственно в среде реагирующего циклического ацетала. В этом случае с целью предотвращения конкурирующего процесса с предельным магнийорганическим соединением, использующимся 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).

Зависимость выхода винилоксиэтилового эфира метил-винилэтинилкарбинола от соотношения исходных реагентов

Соотношение 2-метил-1,3-диоксолан:ВЭМБ, моли	Выход (в расчете на ВЭМБ, %)
1:2	80
1:1	39,2
2:1	21,9

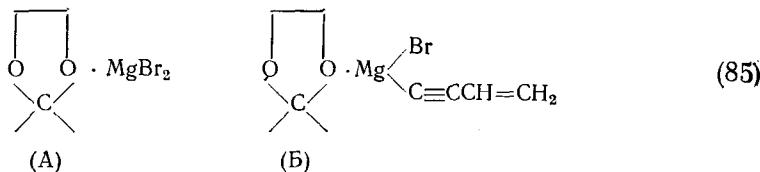
Взаимодействием некоторых 1,3-диоксоланов с димагнийдибромпроизводным пронаргилового спирта<sup>3, 24</sup> получены  $\beta$ -оксиалкиловые эфиры несимметричных ацетиленовых гликолей:



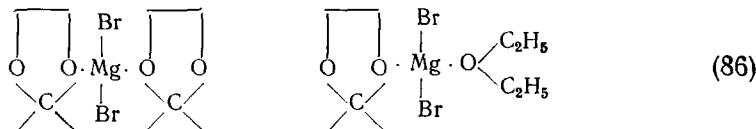
где  $R = (CH_2)_2, CH(CH_3)CH(CH_3); R' = H, CH_3; R'' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

### 3. Процессы комплексообразования

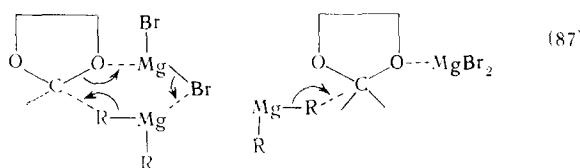
1,3-Диоксоланы, подобно 1,4-диоксану<sup>175, 176</sup>, способны осаждать из эфирных растворов  $MOC_2MgX_2$  и  $RMgX$ <sup>8, 10</sup>. В случае ВЭМБ<sup>8, 10</sup> осадок представляет собой главным образом смесь диоксоланатов (А) и (Б) в соотношении примерно 2 : 1



Кроме комплексов (А) и (Б), в осадке обнаружены<sup>8, 10</sup> небольшие количества сольватов типа (86):



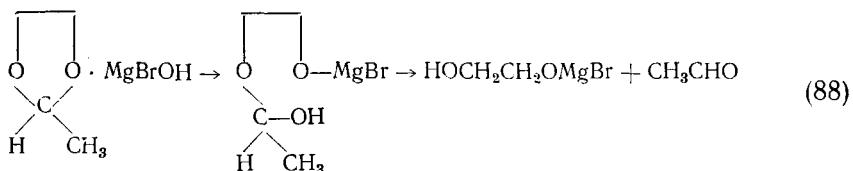
Таким образом, эфираты комплексов Иоцича по своему строению, по-видимому, не отличаются от эфиратов предельных магнийгалогенидов и могут быть представлены как смесь  $(\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{C})_2\text{Mg}$  (40%),  $\text{MgBr}_2$  (40%) и  $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{C}\text{MgBr}$  (20%). Реакция, вероятнее всего, идет через синхронный перенос электронов в циклических или линейных комплексах<sup>8, 10</sup> (87):



В процессе такого согласованного нуклеофильного замещения наиболее существенная роль должна принадлежать координации  $O \rightarrow MgBr_2$ . Если бы главной была нуклеофильная атака  $C_2 \leftarrow R$ , то донорные заместители при  $C_2$  оказывали бы затрудняющее влияние. Предложенная схема дает совершенно естественное объяснение и тому, что для достижения максимального выхода оксиэфиров требуется по крайней мере двухкратный избыток комплекса Иоцича. Для расщепления некоторых непредельных ацеталей под действием МОС предложен аналогичный механизм<sup>139</sup>.

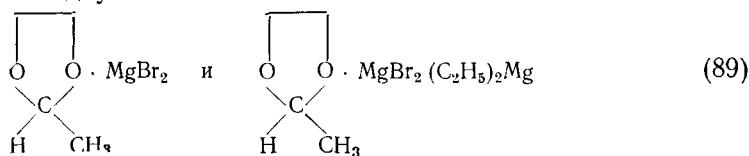
Нерастворимые комплексы с некоторыми 1,3-диоксоланами образует и этилмагнийбромид. Главные составляющие комплексов —  $MgBr_2$ ,  $C_2H_5MgBr$  и соответствующий диоксолан. Состав комплексов не постоянен и зависит от строения исходного ацетала, соотношения реагентов, температуры и времени контакта твердой фазы с раствором. На примере незамещенного 1,3-диоксолана установлено<sup>10, 11</sup>, что понижение температуры вызывает уменьшение содержания МОС в осадке. Наблюдалось<sup>11</sup> постепенное связывание 2-метил-1,3-диоксолана безводным  $MgBr_2$ . ИК-спектр этого комплекса почти не отличается от спектра комплекса, полученного из этилмагнийбромида при  $-20^\circ$ .

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



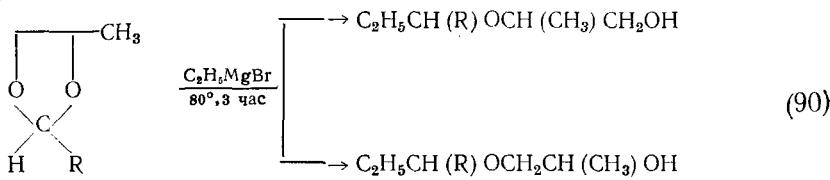
Измерена<sup>11</sup> скорость изменения концентрации МОС в растворе при взаимодействии этилмагнийбромида с 2-метил-1,3-диоксоланом при  $18^\circ$ .

Резкое падение концентрации МОС в начале реакции соответствует осаждению комплекса (концентрация МОС падает, по-видимому, не только за счет связывания молекул  $C_2H_5MgBr$ , но и за счет адсорбции  $(C_2H_5)_2Mg$  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  $\beta$ -оксиэтилового эфира. Полученные данные соответствуют последовательному образованию комплексов двух типов:



#### 4. Направление расщепления несимметрично замещенных 1,3-диоксацикланов

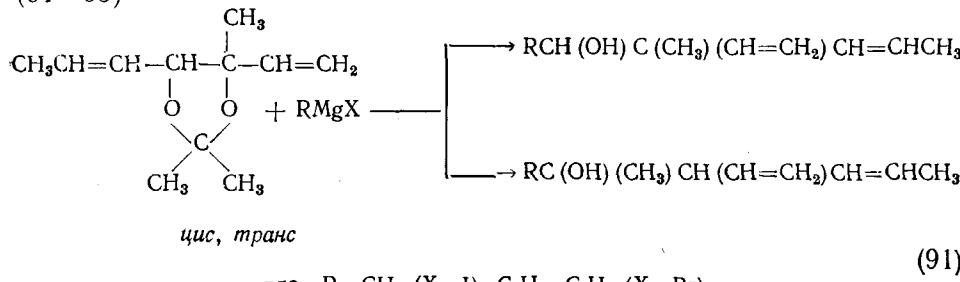
При взаимодействии 4-алкил- и 2,4-диалкил-1,3-диоксоланов с РГ<sup>9</sup> возможно образование двух структурно-изомерных  $\beta$ -оксиалкиловых эфиров, отличающихся лишь тем, что один из них содержит гидроксильную группу у первичного углеродного атома, а другой — у вторичного (схема 90)



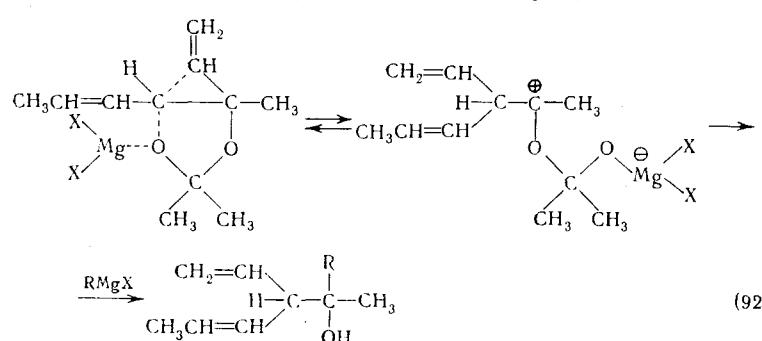
где  $R = CH_3, C_3H_7$ .

Однако оказалось<sup>9</sup>, что в результате этой реакции образуются почти исключительно 2-окси-1-метилэтиловые эфиры. Примесь второго изомера незначительна и составляет  $\sim 4\%$  от количества первого.

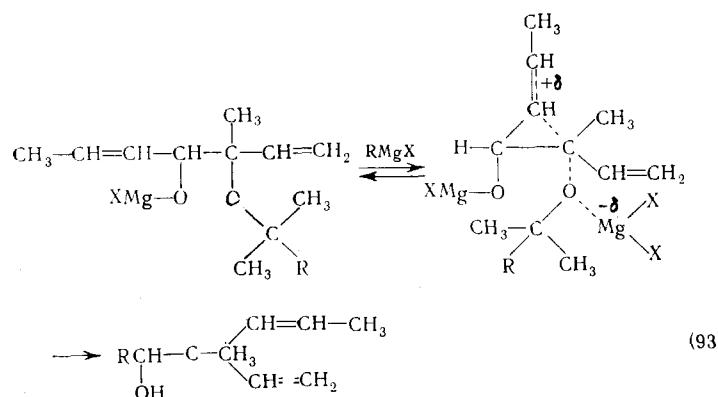
Интересные перегруппировки отмечены<sup>30</sup> в ходе следующей реакции (91—93)



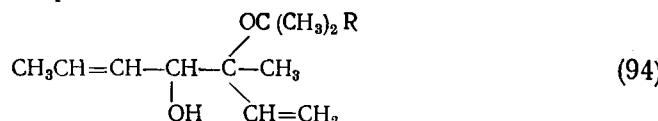
Образование третичного спирта начинается с разрыва связи  $O_1-C_5$ :



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

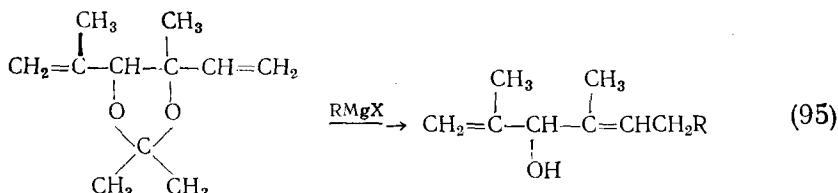


Таким образом, как третичный, так и вторичный спирты — продукты атаки МОС на атом кислорода  $O_1$ . При этих реакциях ни разу не наблюдалось<sup>30</sup> образования оксиэфиров, имеющих эфирную функцию у третичного углеродного атома строения:



к которым должна была привести атака на атом  $O_3$ .

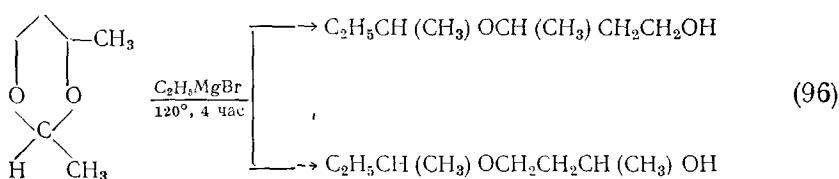
В случае другого 1,3-диоксолана очень похожего по строению на предыдущие, расщепление связи C—O при действии РГ сопровождалось алкилированием одной из двойных связей с перемещением двойной связи к центру молекулы<sup>30</sup> (95).



где  $\text{R}=\text{CH}_3$  ( $\text{X}=\text{I}$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  ( $\text{X}=\text{Br}$ ).

*Цис*- и *транс*-изомеры 2,3-диметил- и 2-пропил-4-метил-1,3-диоксоланов расщепляются РГ с различными скоростями<sup>9</sup>. Более реакционноспособными оказались *цис*-изомеры. Это указывает, что связь  $\text{O}\rightarrow\text{MgBr}_2$  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 различимыми<sup>9</sup>. Эти данные о меньшей реакционной способности 1,3-диоксоланов с *транс*-расположением заместителей по отношению к РГ были подтверждены затем в работе<sup>30</sup>.

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 1:1<sup>17</sup> (96)

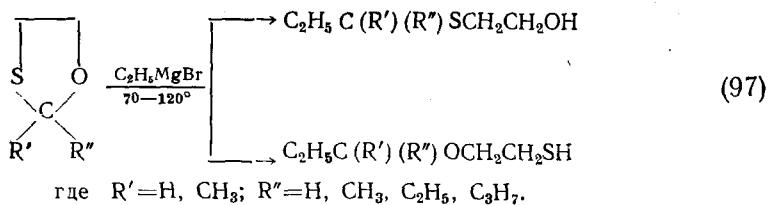


Изменение структурной направленности расщепления ацетальных циклов при переходе от пятичленного к шестичленному кольцу связано с конформационными особенностями исследуемых соединений. В противоположность почти плоским 1,3-диоксоланам, 2,4-диметил-1,3-диоксан имеет кресловидную конформацию с *цис*-экваториальным расположением  $\text{CH}_3$ -групп<sup>17</sup>. Равное соотношение изомерных оксиэфиров, образующихся из этого ацетала, указывает на то, что *цис-e*, *e*-конформация в значительной степени устраняет стерические препятствия взаимодействию  $\text{O}\rightarrow\text{MgBr}_2$ , с которого начинается расщепление 1,3-диоксациклоана.

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 изобутилмагнийбромидом<sup>17</sup>. 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 МОС<sup>17</sup>.

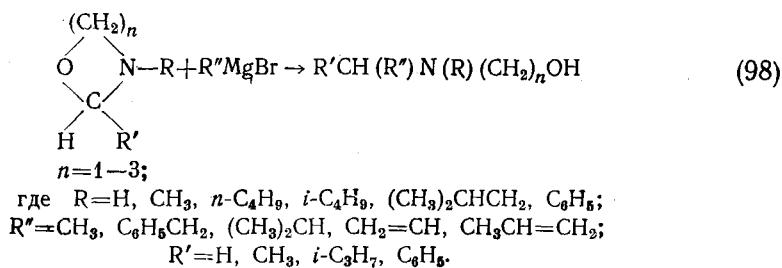
### 5. Расщепление 1,3-оксагетероцикланов под действием МОС

1,3-Оксатиоланы расщепляются этилмагнийбромидом с образованием только 2-этилтиоэтанолов<sup>18, 24</sup> (97):

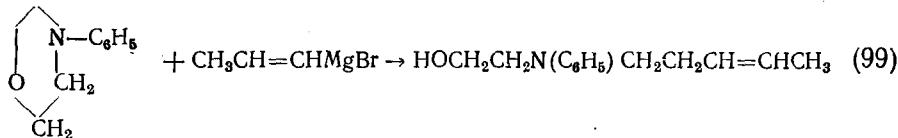


Незамещенный цикл устойчив в изученном интервале температур (70—120°). По сравнению с соответствующими 1,3-диоксоланами, 1,3-оксатиоланы менее реакционноспособны по отношению к МОС<sup>18</sup>. Отмечается<sup>18, 23, 24</sup> еще одна особенность реакции: в противоположность 1,3-диоксоланам, введение 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  $S_N$  2-типу<sup>18</sup>.

1,3-Оксазолидины расщепляются МОС также по связи С—O<sup>115, 177-179</sup> (98). Выход аминоспиртов в некоторых случаях достигает 80%.



Аналогично идет реакция с 1,4-оксазолидинами и пропенилмагнийбромидом<sup>115</sup>:



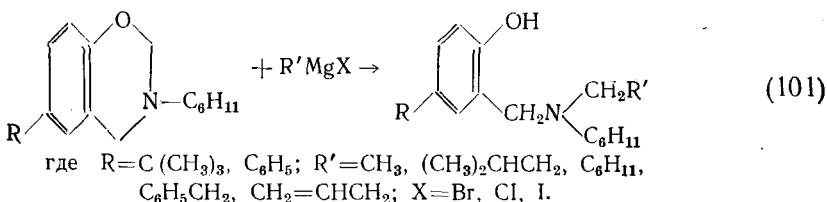
Что касается незамещенных в положении 2 оксазолидинов типа (100):



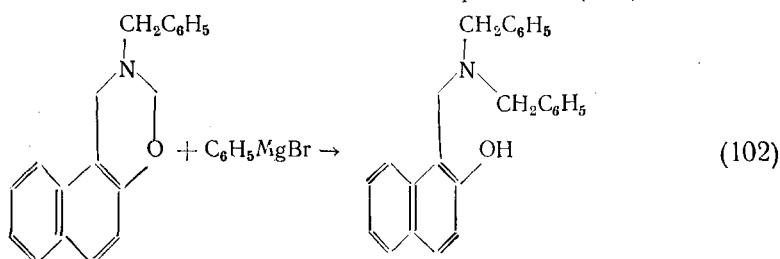
то в работе<sup>180</sup> не наблюдалось взаимодействие их с  $CH_3MgI$ . Однако позднее было обнаружено<sup>181</sup>, что при действии большого избытка  $C_6H_5MgBr$  на оксазини подобного строения все же образуются продукты расщепления с выходом 8%.

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

ветствующих 2-(диалкиламинометил)-4-алкил(арил)-фенолов<sup>74, 101</sup> в качестве основных продуктов реакции

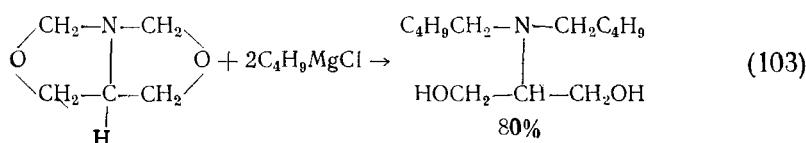


Реакция проводится с избытком МОС. Похожая реакция (102)

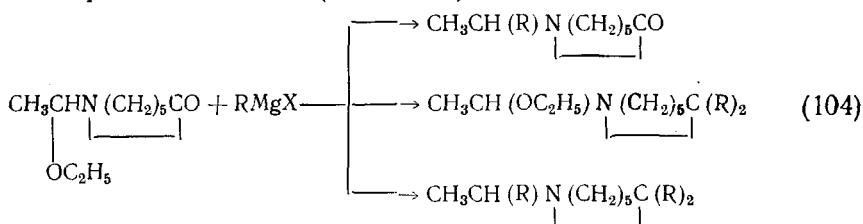


описана в работе<sup>181</sup>.

Реакция (103) проходит при комнатной температуре в течение 24 часов<sup>177</sup>.

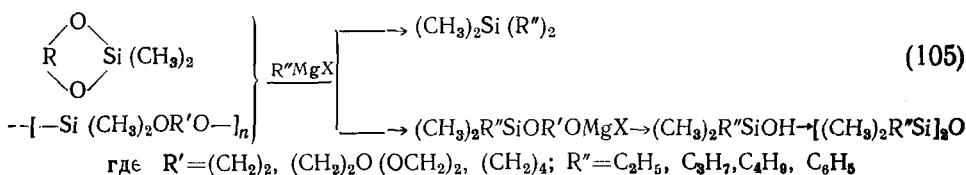


N-(1-этоксиэтил)-лактамы<sup>182, 183</sup> вначале преимущественно обменивают этоксигруппу на радикал МОС, а затем реакция протекает по связи C=O с сохранением кольца (схема 104).

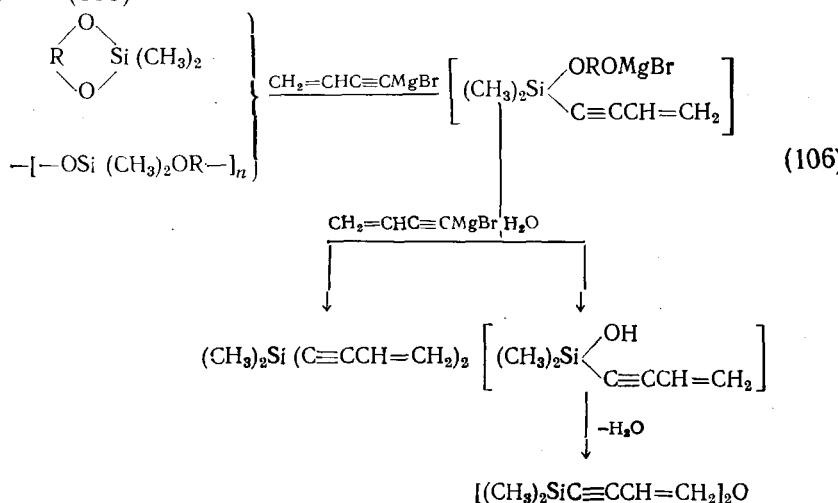


где  $R=C_3H_7, C_4H_9, i-C_5H_{11}; X=Br.$

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



Расщепление циклических алcoxисилианов либо элементарных звеньев соответствующих олигомеров винилэтинилмагнийбромидом протекает по схеме<sup>22, 25</sup> (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. Несмиянов, 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 ИрИОХ 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. Б. 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. Водольская, В. В. Кейко, Там же, 1966, 1283.

21. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. П. Вяльых, 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. Корсютова, Кандид. диссерт., ИркГУ, Иркутск, 1969.
25. Е. П. Вяльых, 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. Giusi, 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. Елгазин, ЖРФХО, 46, 39 (1914).
36. А. Е. Чичибабин, С. Е. Елгазин, Там же, 46, 802 (1914).
37. А. Е. Tschitschibabin, С. А. Jelgasin, Ber., 47, 48 (1914).
38. А. Е. Tschitschibabin, С. А. 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. <sup>12</sup>, стр. 65.
46. R. L. Burwell, Chem. News, 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. Säaf, 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. Zeill, 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, 78, 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. Балезина, 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. Коробицына, 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. Revs, 55, 301 (1955).
87. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, ЖОХ, 28, 2341 (1958).
88. H. Normant, C. r., 240, 314 (1955).
89. И. А. Шихиев, Б. М. Гусейнзаде, И. А. Асланов, Н. Т. Мехмандарова, Б. Г. Юсупов, 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. Derezay, Tetrahedron Letters, 1969, 4795.
98. А. В. Гусаров, Кандид. диссерт., ИркГУ, Иркутск, 1969.
99. H. Normant, C. r., 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, C. r., 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, C. r., 240, 1435 (1955).
106. Houben-Weyl, см.<sup>47</sup>, Bd. II, 7/1, 1954, стр. 103.
107. В. И. Лавров, Кандид. диссерт. 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. Ниазов, 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); C. A., 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. Broquet, J. d'Angelo, C. r., (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, C. r., 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, C. r. Acad. Sci., 140, 795 (1905).
139. Л. И. Захаркин, ДАН, 105, 985 (1955).

140. *M. P. 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. Sävostianoff*, 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. Шамишурин*, см. <sup>12</sup>, стр. 31.
154. *Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, А. Н. Несмеянов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 949.
155. *Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, В. Н. Шибаев*, Хим. наука и пром., 4, 808 (1959).
156. *S. Tanimoto, S. Shinjo, R. Oda*, J. Synt. Org. Chem. Japan, 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., 1, 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 гетероциклических соед., 1966, 462.
169. *А. С. Атавин, М. Ф. Шостаковский, Б. А. Трофимов, С. Е. Орлова*, Авт. свид. СССР 179303; Бюлл. изобр., 1965, № 13.
170. *Э. Эрандейл, Л. А. Микешка*, Усп. химии, 23, 223 (1954).
171. *Р. И. Дубова*, Кандид. диссерт., ИркутГУ, Иркутск, 1968.
172. *G. Mousset*, These Doc. Sci. Université 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. Вег., 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. <sup>47</sup>, Bd. II, Amine, XI/I, 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.