

УДК 547.32.0

ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ α -ГАЛОГЕНАЛЛЕНОВ*Мавров М. В.*

Приведен критический обзор данных о синтезе и превращениях α -галогеналленов. Рассмотрены механизмы соответствующих реакций.
Библиография — 223 ссылки.

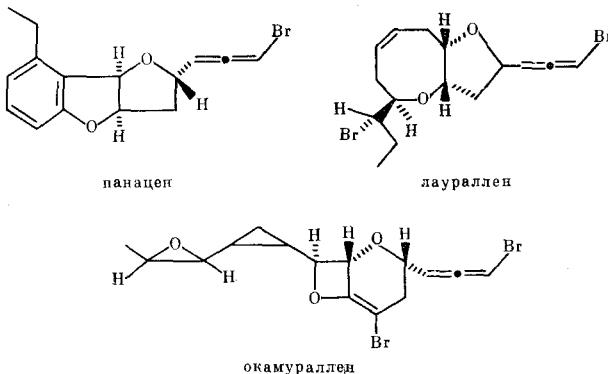
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1541
II. Методы синтеза галогеналленов	1541
III. Реакции и превращения галогеналленов	1546

I. ВВЕДЕНИЕ

α -Галогеналлены являются важными представителями органических соединений с кумулированными двойными связями. Как полифункциональные соединения они представляют интересную структуру, на основе которой можно получать различные соединения, имеющие свойства, полезные во многих областях органического синтеза и практического применения.

Уже сейчас отдельные представители этого класса, содержащие терминалную бромалленовую группировку, найдены в природе. Так, из моллюска *Arlyssia brasiliiana* [1] выделен фенольный эфир панацен, а из красных морских водорослей *Laurencia* [2] — бициклические диэфиры лаураллен и окамураллен.



В последние годы исследования в этой области стали носить более интенсивный и систематический характер и достигнутые результаты не нашли отражения в ранее опубликованных обзорах [3—6].

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГАЛОГЕНАЛЛЕНОВ

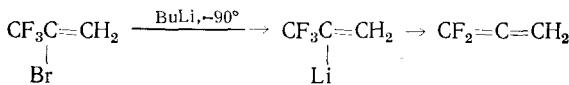
Синтез замещенных галогеналленов можно осуществлять разными способами. В ряде случаев эти методы основаны на элиминировании. Однако наиболее типичными являются методы введения галоидных заместителей, в основе которых лежат различные перегруппировки ацетильных соединений.

1. Реакции 1,2-элиминирования

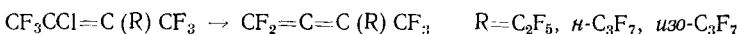
Практические методы образования галогеналленов путем элиминирования пока ограничены лишь реакциями дегалогенирования и дегидрогалогенирования алифатических соединений, содержащих в основном галогены в качестве заместителей [4].

Действием цинка в спирте [7] или в ДМФА [8] были приготовлены монофтор- и дифторпропадиены. Дебромирование 2,3-дигалоген-1,1,3,3-

тетрафторпропена (магнием в ТГФ) приводит к перфтораллену с выходом 91% [9]. При действии бутиллития 1,1,1-трифтор-изо-пропенилбромид металлируется по брому, который далее при нагревании (-90° до 20° С) претерпевает процесс элиминирования и превращается в 1,1-дифтораллен с выходом 72% [10].

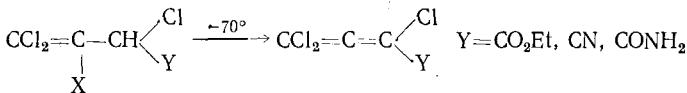


Недавно для синтеза замещенных перфтор-1,2-диенов было использовано парофазное дейодификация в присутствии порошка Cu при 200° С; выходы количественные [11]



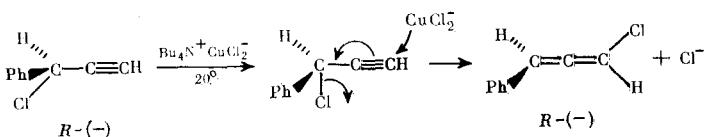
Для реакций β' -элиминирования используют разнообразные основные реагенты — щелочи в растворителе [12—15] или твердом состоянии [16], амид натрия в жидким аммиаке [17, 18], бутиллитий [19]. Таким путем можно синтезировать трифтор-[16], перфтор-[12—14], перхлор-[17] и пербромаллен [18].

Дибромалкены, содержащие заместители Y [CO_2R , COR , $(\text{EtO})_2\text{PO}$], активирующие α -водородный атом, легко дегидробромируются под действием оснований, в том числе аминов, давая с удовлетворительными выходами аллены типа $\text{BrCH}=\text{C}=\text{CHY}$ [20—24]. Для синтеза пергалогеналленов, содержащих электроноакцепторные группы, применяют *трет*-ВиOK или *трет*-ВиOLi при низких температурах [25, 26].

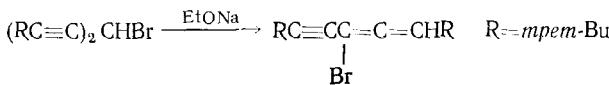


2. Пропаргильные перегруппировки

Анионотропное превращение 3-галогеналкинов в 1-галогеналлены может быть осуществлено при помощи многих реагентов; наиболее распространенными являются соли Cu(I) [27—29]. Этот процесс обратим, однако при соответствующих экспериментальных условиях часто можно получить вполне удовлетворительные выходы (в пределах 40—70%) σ -галогеналленов [29—32]. Показано также, что оптическиактивный (—)-фенилпропаргилхлорид под действием комплекса $\text{CuCl}-\text{Bu}_4\text{NCl}$ с высокой степенью стереоспецифичности превращается в оптическиактивный алленовый хлорид [33]. Учитывая первый порядок, для этой реакции принят одностадийный механизм типа S_N2' с анти-атакой реагентом.

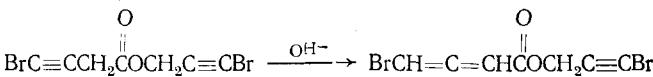


Прототропная изомеризация. Описано всего несколько примеров прототропной изомеризации галогенсоединений. Так, отмечено, что диацитиленовый бромид изомеризуется в аллен при действии алкоголята натрия [34].



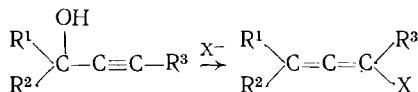
Изомеризацию можно задержать на стадии образования аллена, когда электроноакцепторные группы активируют исходную молекулу. Например, образование галогеналленилкарбоновых эфиров [35, 36] идет в очень мягких условиях при кратковременном встряхивании с разбавленным раствором поташа при комнатной температуре. В отсутствие

стабилизирующих групп изомеризация не наблюдается, как это наглядно видно на примере бромпропаргилового эфира [35]

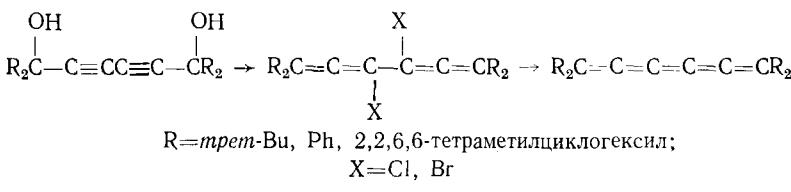


Прототропная изомеризация возможна в радикальных условиях [31, 37]. Фотохимически генерируемый атом брома приводит к частичной изомеризации бромпропаргила в бромаллен [37].

Анионотропные перегруппировки. Хорошо известна способность ацетиленовых соединений, содержащих в пропаргильном положении группу X (H, Hal, OH, MgX и т. д.) при замещении по типу S_N2' давать алленовый продукт [4, 5]. Из ацетиленовых спиртов в результате этой реакции можно получать разнообразные α -галогензамещенные аллени.



В реакцию легко вступают первичные, вторичные и третичные спирты с терминалной тройной связью, содержащие вблизи реакционного центра алкильные группы различной природы [18, 28, 38—48]. Наибольшее значение реакция приобрела при синтезе перзамещенных галогеналленов с алифатическими [43, 47, 49—51], ароматическими [52—55] и изоциклическими [56—58] заместителями; выходы составляют 70—90%. Этим методом получали также функциональные галогеналлены — полигалогензамещенные [47, 59—62], содержащие сложноэфирные [63, 64] и гетероатомные группы [65—68]; выходы при этом снижаются из-за побочных реакций. При наличии двух активных центров можно получать с хорошими выходами дигалогениды с сопряженными алленовыми группировками [51, 56, 59], нашедшие применение в синтезе кумуленов [69, 70].

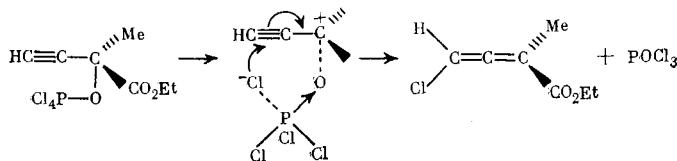


Обмен гидроксильной группы на галоидный атом проходит при действии на спирты галогеноводородных кислот — HCl [28, 44, 47, 50], HBr [39, 40, 43, 47, 59, 60, 67], HI [47, 60], треххлористого [49] и пятихлористого фосфора [61, 64], хлористого тионила [42, 44—49, 51—55, 57, 60, 61, 63], трехбромистого фосфора [41, 42, 46, 49, 52, 53, 56, 71], бромистого сульфирила [64], пятибромистого фосфора [64, 71], смеси трифенилfosfита и иодистого метила [38, 68]. Детальный ход реакций не изучен, но качественные наблюдения показывают, что внутри каждого класса имеется возможность варьирования экспериментальных условий, позволяющих получать удовлетворительные результаты. Выходы несколько различаются, однако в наиболее благоприятных случаях достигают 70—90%.

Дополнительные сведения, касающиеся химизма протекающих реакций, были извлечены при использовании оптически активных субстратов. При изучении трех из перечисленных реагентов — хлористого тионила [45, 72, 73], бромистоводородной кислоты [43] и пятихлористого фосфора [74] с оптически активными ацетиленовыми спиртами показана высокая стереоселективность образования галогеналленов, обычно с сохранением конфигурации.

При всех этих реакциях в качестве промежуточных соединений, вероятно, образуются хлорсульфит [63, 73], Си-комплекс, координированный с гидроксильной и этинильной группами [43] или POCl_3 -сольватированный пропаргилкатион [74], которые распадаются в результате внут-

ренного перехода электрона, например:



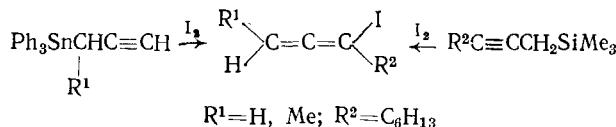
Таким образом, введение галоида происходит в результате *син*-нуклеофильного замещения по механизму типа S_Ni' .

Известны другие реакции, включающие обмен пропаргильной функции на галоген. Так, при действии йода на эфир 4-хлор-2-бутиновой кислоты, образуется 2-йодбутадиеновый эфир [75].

Йодаллены получены реакцией пропаргилбромида с йодом в метанольном растворе едкого кали [76, 77]; в замещении могут участвовать также все три атома водорода

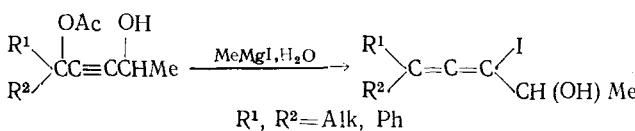


Предполагаемый механизм включает промежуточный алленовый карбанион. Аналогично фенилпропаргилхлорид и *n*-R-фенилпропаргилсульфиды дают соответствующие трийодаллены с выходами 40–65% [77]. К йодидам приводит также прямое замещение трифенилстанильной [78] и триметилсилильной группы [79].

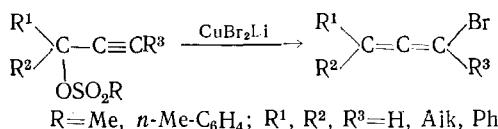


Этот способ пригоден и для получения алленилбромидов [79].

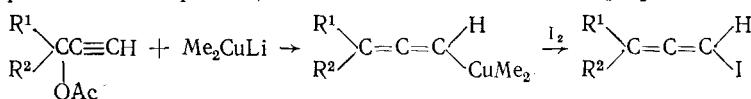
Моноацетаты *трет*-ацетиленовых гликолов реагируют с метилмагний-иодидом; однако образуется смесь продуктов, содержащая алленовые йодиды [80]. Выходы йодидов после гидролиза реакционной смеси составили 3–50%.



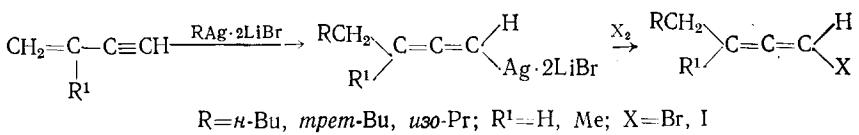
Алленовые бромиды образуются также из пропаргилсульфонатов при действии $CuBr_2Li$ -комплекса в ТГФ с выходами ~60% [81].



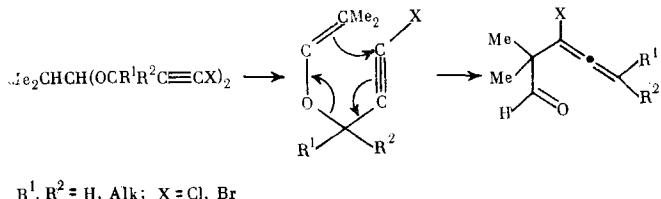
Новые методы синтеза основаны на применении в реакциях алленовых металлоорганических соединений. Так, региоспецифичным путем из пропаргилацетатов с литийдиметилкуприатом был приготовлен медвортнический интермедиат, который при действии йода (при $-78^\circ C$) реагирует нормальным образом, давая алленовые йодиды [82]



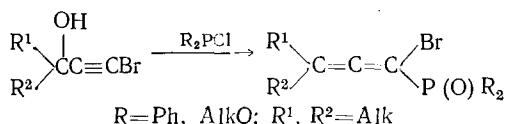
Таким же образом алленилсеребряная соль (получена в результате 1,4-присоединения алкилсеребро(I)литийбромидного комплекса к гомологам винилацетиlena) может реагировать с электрофилами (включая галогены), образуя бром(йод)аллены [83]. Одновременно образуется немного ацетиленового изомера.



Прочие перегруппировки. Ди(галогенпропаргиловые)ацетали *in situ* перегруппировываются в галогеналленовые альдегиды при нагревании (80—115° С) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [84, 85]. Предполагают, что перегруппировка по типу Кляйзена идет через промежуточный винилпропаргиловый эфир.

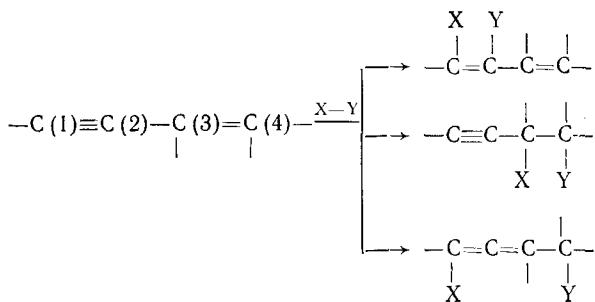


Аналогичная перегруппировка проходит при взаимодействии галогенпропаргиловых спиртов с диалкилхлорфосфитами [86] или дифенилхлорфосфином [87, 88] в присутствии основания; при этом образуются галогеналленовые производные с выходом 10—60 %.

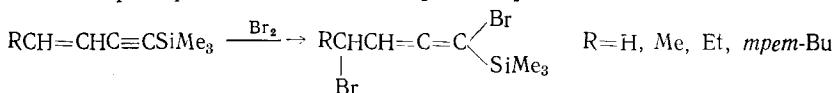


3. Присоединение к сопряженной винилацетиленовой системе

Присоединение молекул XV-галогенов, галогенводородов и прочих галогенактивных соединений к сопряженным енинам может протекать по трем основным направлениям [4, 89]; при этом только 1,4-присоединение приводит к алленам.

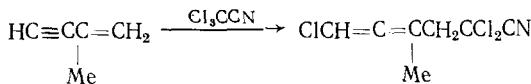


Присоединение различных частей молекулы X—Y подчиняется общему правилу, так что отрицательная группа в соответствии с ожидаемой поляризацией становится у C(4)-атома C=C-двойной связи. Для брома образование соединений за счет присоединения в положение 1,4 преобладает над другими направлениями до такой степени, что такое присоединение имеет препаративное значение [90—92].

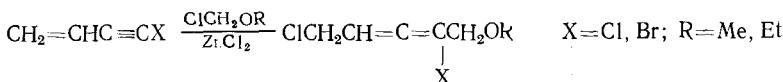


Отмечено, что природа растворителя мало влияет на направление присоединения, хотя есть тенденция к увеличению 1,4-присоединения для алкенилацетиленов и в большей степени триметилсilyльных производных [93].

Изопропенилацетилен реагирует с трихлорацетонитрилом, давая алленовое производное с количественным выходом [94].

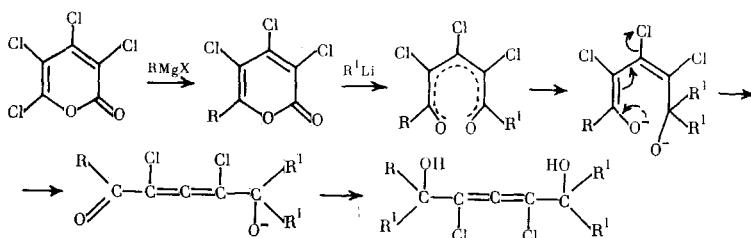


Описан ряд примеров электрофильного присоединения хлорметилалкиловых эфиров [95, 96] и галогеноводородов [97], приводящих к галогеналленам с выходом 30—65% (правда, в этих случаях образуются одновременно изомерные дигалогениды):

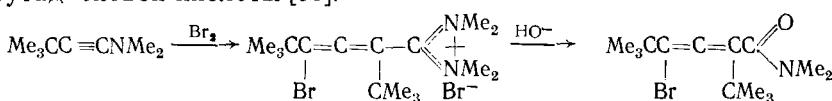


4. Прочие методы синтеза

Перхлор-2-пирон реагирует с гриньяровыми и далее литийорганическими реагентами, давая тетраалкил-2,4-дихлор-2,3-пентадиен-1,5-диолы [98]. Вероятнее всего, что реакция идет по схеме:



При бромировании *трет*-бутилиниамина наблюдалось присоединение второй молекулы инамина с образованием соответствующей соли, которая в щелочных условиях ведет к диметиламиду 4-бром-2,4-ди-*трет*-бутилбутадиеновой кислоты [99].



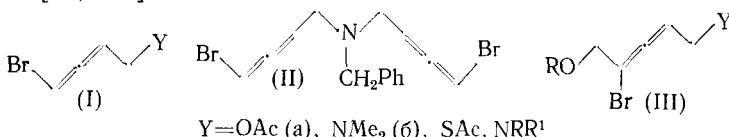
III. РЕАКЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ГАЛОГЕНАЛЛЕНОВ

Известные химические реакции галогеналленов можно разделить на три группы: реакции, приводящие к функциональному преобразованию заместителей без затрагивания алленовой группировки, реакции циклоприсоединения и реакции линейного замещения и присоединения с удлинением или без удлинения углеродной цепи.

1. Функциональные преобразования

Галогеналлены крайне чувствительны к действию различных реагентов и температуры, вызывающих изменение алленовой связи. Они могут легко превращаться в 1,3-диены посредством прототропии [65, 84]. Поэтому необходимо помнить, что проблема нестабильности существует для всех синтезов функциональных галогеналленов.

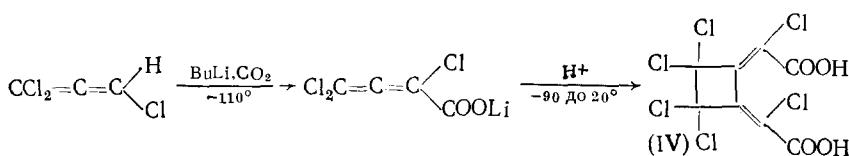
Замещение аллильного брома в 1,4-дигидро-1,2-бутадиене ((I), Y = Br) первичными, вторичными аминами, ацетатом и тиоацетатом калия, тиомочевиной в мягких условиях приводит к положительным результатам [67, 100].



В случае бензиламина реакция приводит к *бис*-бромалленовому амину (II) [101]. Аналогичным образом получены функциональные произ-

водные 4-бром-5-аллокси-2,3-пентадиена (IIIа, б) [96]. 1,4-Дибром-1,2-бутадиен не гидролизуется в обычных условиях; даже под действием мягких оснований (NaHCO_3 , CaO , Ag_2O и др.) наблюдается отщепление бромистого водорода. Из ацетата (Iа) можно легко получить спирт ((I)Y=OH) действием водного аммиака с выходом порядка 60—70% [102]. Также легко вводится и снимается trimетилсилильная и тетрагидропиридиновая защита [67].

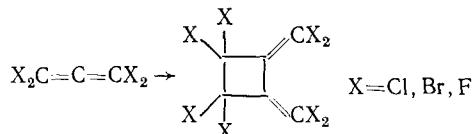
В некоторых случаях галогеналлены подвергаются депротонированию под действием литийорганики, давая резонансно стабилизированный алленилкарбениевый ион. Так, треххлоралленилкаптион реагирует обычным путем с углекислотой, давая Li-соль кислоты, термическое превращение которой ведет (после гидролиза) к димерному циклопродукту (IV) [19].



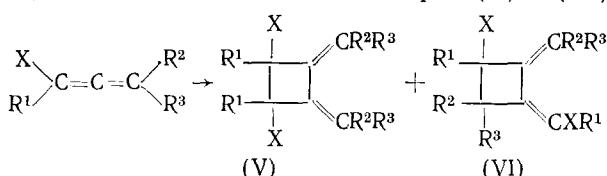
При взаимодействии этой соли с цикlopентадиеном (ведение реакции при -90 до 20°C) с высоким выходом (91%) образуется аддукт диенового синтеза.

2. Реакции циклоприсоединения

Димеризация в четырехчленные циклические соединения является общей реакцией для алленовой группировки. Эта способность характерна и для галогеналленовых производных. В самом деле, полигалогеналлены, такие, как тетрахлор- [17, 103], тетрабром- [18, 104], тетрафторпропадиен [12] уже при комнатной температуре чрезвычайно легко (что затрудняет получение их в чистом виде) превращаются в 1,2-бис(дигалогенметилен)цикlobутаны.



Достаточно легко проходит термическое 2,2-циклоприсоединение для галогеналленов несимметричного строения, которое в ряде случаев (табл. 1) приводит к смеси возможных изомеров (V) и (VI).



Ориентация димеризации, несомненно, связана с положением заместителей. Экспериментальные данные показывают, что галогеналлены образуют четырехчленные кольца голова к голове (V) и голова к хвосту (VI) за счет галогензамещенной двойной связи предпочтительно с вицинальными метиленовыми группами. Примеры образования 1,3-диметиленцикlobутанов довольно редки [110]. Присоединение по обеим двойным связям также не описано.

В ряде работ отмечена взаимная термическая изомеризация димеров [49, 57, 110], а димер перфтораллена в присутствии CsF количественно изомеризуется в перфтор(2-метил-3-метиленцикlobутен) [115].

Стереохимия димеризации также связана с положением заместителей и степенью замещенности алленовой связи. В смеси стереоизомеров обычно преобладают изомеры с *транс*-расположением заместителей в кольце [109, 112]. Заместители по двум эндо-метиленовым группам располагаются главным образом в *син*-положениях [111, 112]. Стереохими-

Примеры 2,2-цикlopрисоединения галогеналленов

ТАБЛИЦА 1

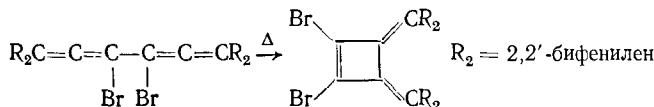
X	R ¹	R ²	R ³	t, °C	Общий выход, %	Соотношение изомеров		Ссылки
						(V)	(VI)	
H	H	H	Cl	60	—	100	—	[105]
H	H	F	F	—	—	—	100	[106]
Cl	Cl	Cl	H	20	100	+	+	[107]
Br	H	Br	Br	20	60	100	—	[25]
Cl	Br	Cl	Cl	20	100	100	—	[108]
Cl	H	Me	Me	140	—	45	55	[109]
Br	H	Me	Me	80	28	100	—	[31]
F	C ₂ F ₅	F	F	20	85	26	74	[15]
F	F	CF ₃	CF ₃	—	—	—	—	[110]
H	H	Cl	CO ₂ Et	20	—	100	—	[36]
Cl	Cl	Cl	CO ₂ Et	—	100	100	—	[25]
Cl	Cl	Cl	CONH ₂	20	—	100	—	[26]
Cl	Cl	Cl	CN	20	—	100	—	[26]
Cl	H	H	Мезитил	80	45	41	59	[111]
Cl	H	H	Адамантил	130	90	41	59	[112]
Cl	H	Ph	Ph	—	—	45	55	[109]
Br	H	Ph	Ph	—	—	45	55	[109]
Cl	Cl	Ar	Ar	—	—	100	—	[15]
Cl	H	флуоренилиден	—	—	100	—	—	[57]
Br	H	флуоренилиден	—	80	80	—	100	[57]
Cl	<i>m</i> -рет-Bu	C≡CВи-трет	C≡CВи-трет	25	—	—	100	[49]
Cl	Cl	Cl	CCl ₂ COOH	—	—	—	—	[113]
F	F	CF ₃	Re(CO) ₅	—	—	100	—	[114]

ческая природа продуктов - димеризации, по данным Джейкобса [105, 111, 112] согласуется с бирадикальным механизмом.

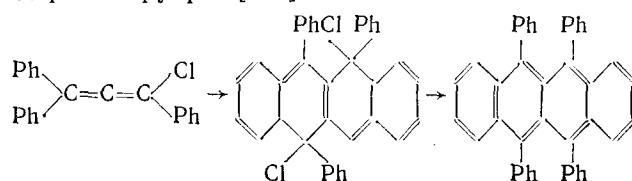
Авторы работы [103] изучили кинетику и механизм циклодимеризации пергалогеналленов. Реакция следует кинетике второго порядка. Скорость димеризации в производные 1,2-диметиленцикlobутана очень сильно зависит от влияния заместителей. Скопление электроноакцепторов чрезмерно дестабилизирует систему; так перхлораллен устойчив только ниже -50°C [17]. Кинетические измерения в ряду галогеналленов типа $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CXCl}$ дают увеличение скорости димеризации в соответствии со следующим рядом заместителей X: H < Br < Ph ≈ Cl < $<\text{CO}_2\text{Et}<\text{CN}$. При этом трихлорцианопропадиен является наиболее неустойчивым из всех до сих пор известных алленов [26].

Изучение термодинамических параметров циклодимеризации обнаружило низкое значение энталпии активации ($35,2\text{--}62,8 \text{ кДж/моль}$) и высокие отрицательные значения энтропии активации ($-188\text{--}-146 \text{ Дм/моль\cdotград. K}$). Авторы не обнаружили парамагнитных интермедиатов при димеризации тетрахлораллена и предположили не синхронный двухстадийный механизм [103].

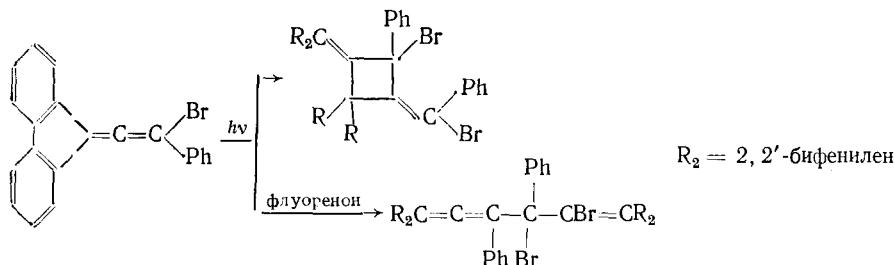
Внутримолекулярное циклоприсоединение сопряженного ди-бифениленбромпропадиена проходит при нагревании с образованием производного 3,4-диметиленцикlobутена [57].



Однако димеризация хлортрифенилпропадиена протекает предпочтительно по типу реакции Дильса—Альдера с одновременным отщеплением хлористого водорода в рубрен [116].

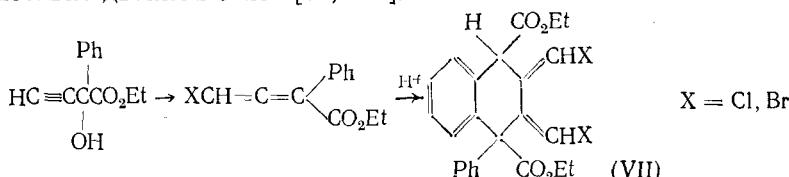


В зависимости от условий фотохимического воздействия образуются различные продукты, включая 2,2-цикlopрисоединение [111, 117]. Например, облучение 3,3-бифенилен-1-бром-1-фенилаллена УФ-светом в бензоле ведет к 1,3-диметилциклоановому производному [117].



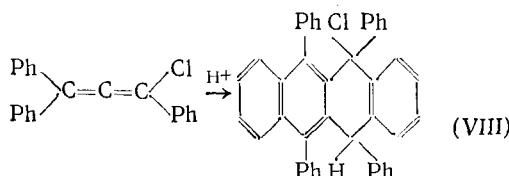
При действии УФ-облучения в присутствии флуоренона как сенсибилизатора образуется только продукт линейной димеризации бромаллена [117].

В ряде случаев реакции осложняются интересными перегруппировками образующихся галогеналленов под действием электрофилов. В реакции с эфиром 2-окси-2-фенил-3-бутиновой кислоты основным продуктом является циклический димер (VII) в виде смеси геометрических изомеров, относительно двойной связи [63, 118].



Образование такого продукта можно объяснить тем, что катион $\overset{+}{X}CH=C\bar{C}Ph=C(OH)OEt$, образующийся протонированием сложноэфирной группы галогеналлена, присоединяется к центральному атому другой молекулы галогеналлена с последующей циклизацией по типу электрофильного замещения в ароматическом цикле [118].

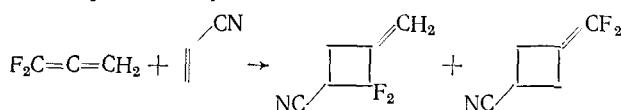
Отмечено, что под влиянием кислот происходит циклоприсоединение трифенилхлораллена с образованием тетрациклического соединения (VIII):



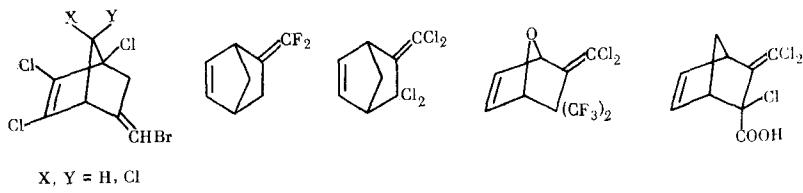
Предполагают, что реакция протекает при взаимодействии делокализованного карбениевого иона, образующегося через протонирование центрального углеродного атома [119].

Возможность содимеризации галогеналленов с другими диенофилами ($X=Y$) сильно зависит от положения и характера заместителя. Термическая содимеризация перфтораллена с гексафторбутином при 80—85°C в присутствии свободно-радикальных поглотителей приводит к перфтор-(1,2-диметил-3-метиленциклобутену) (выход 50%) в смеси с димером аллена (выход 42%) и другими минорными продуктами [120].

1,1-Дифтораллен с типичными диенофилами (акрилонитрил, азодикарбоновый эфир) образует четырехчленные кольца преимущественно по замещенной фтором двойной связи [7, 106]. В случае акрилонитрила [7] соотношение изомерных аддуктов составляет 5 : 1.

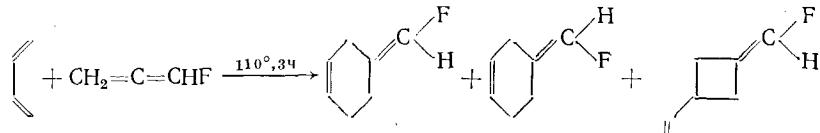


Галогеналены также достаточно хорошо реагируют с разнообразными 1,3-диенами. В этом случае, однако, помимо продуктов 2,2-цикlopрисоединения [7, 121] в первую очередь образуются аддукты диенового синтеза [7, 17, 121]. Описаны диеновые конденсации бромпропадиена [122] несимметричного дифтораллена [7, 106], перхлораллена [17], трихлорбутадиеновой кислоты [19], 1,1-дихлор-3,3-бис-трифторметилпропадиена [123] с циклическими диенами.

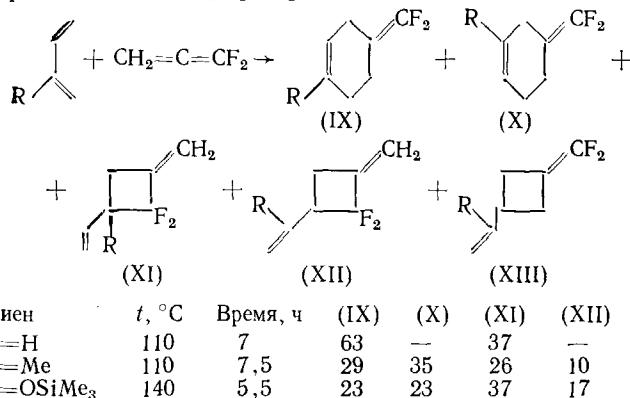


Эти реакции приводят всегда к образованию только одного из изомеров с экзо-циклической галогенметиленовой группой и могут представлять синтетическую ценность для их получения.

В результате присоединения фтораллена к бутадиену образуется смесь изомеров по экзо-фторметиленовой группе (выход 57%), соотношение продуктов реакции 2 : 2 : 1 [7]:

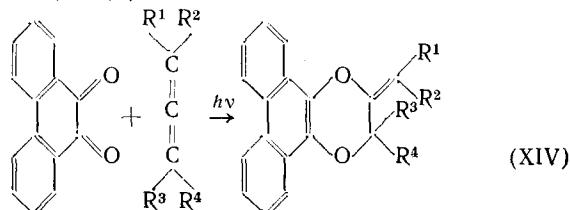


Еще менее избирательно идет присоединение несимметричного дифтораллена к алкилзамещенным диенам; выход аддуктов (IX)–(XIII) колеблется в пределах 60–90% [121].



Интересно, что в обоих случаях [7, 121] наблюдается заметная разница в присоединении фторалленов. Если 2,4-аддукты образуются исключительно с экзо-циклической монофтор- или дифторметиленовой группой, то 2,2-аддукты — почти исключительно с эндо-циклической CF₂; соотношение (XI)+(XII):(XIII)=20:1.

Циклоприсоединение часто возникает при фотохимических процессах. Например, 2,4-цикlopрисоединение 9,10-фенантренхинона к диметилбромаллену [124] приводит примерно к равновероятной смеси структурных и геометрических циклоаддуктов, типа (XIV) ($R^1=Br, 9\%$), ($R^2=Br, 7\%$), ($R^4=Br, 13\%$)



В случае использования бромпропадиена [125] в тех же условиях реакция проходит только по одной связи и образуется метиленсодержащий изомер (XIV) ($R^1=R^2=R^3=H$, $R^4=Br$).

Аналогично из диазопропана и 1-хлор-3-метил-1,2-бутадиенов получены 4-хлорметилен-(выход 18%) и 4-бромметилен-(выход 28%)-тетраметил-1-пиразолины. Ориентация в этих примерах соответствует затрудненному способу циклоприсоединения [126, 127].

Описано фотоиндуцируемое присоединение дегидробензола к хлораллену с образованием хлорметиленбензциклобутана, однако выход продукта небольшой (12%) [128].

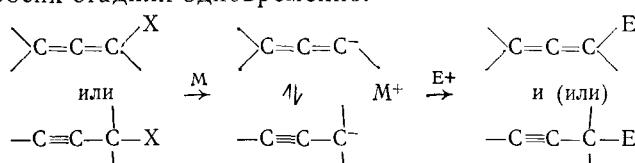
3. Реакции замещения галогена

Способность атома галогена замещаться на нуклеофильную частицу находится в прямой зависимости от структурных особенностей субстрата. Наличие в молекуле двух электрофильных центров определяет их своеобразную реакционную способность, которая сложным образом зависит от соотношения электрофильных свойств этих центров, природы нуклеофила и сольволитических эффектов.

Последующие обсуждения α -галогеналленов в нуклеофильных реакциях включают параллельные реакции изомерных алкиновых галогенидов. Это необходимо, так как часто по характеру превращений они приводят к образованию интермедиатных частиц, являющихся резонансными формами.

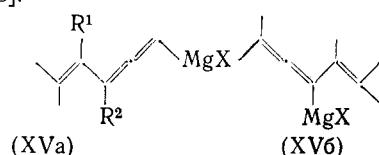
Изучены реакции галогеналленов с водой, спиртами, С-Н-кислотами, металлогорганическими соединениями, аминами, гидридами металлов и т. п. Экспериментальный материал позволяет отметить сходные закономерности этих реакций и рассмотреть наиболее характерные для них механизмы.

Металлоорганические производные. Галогеналлены (и пропаргилы) дают с такими металлами, как Mg, Zn, Al, Li и другие металлоорганические производные, которые далее реагируют с электрофилами (E) с сохранением и (или) перегруппировкой исходной молекулы на первой, второй или обеих стадиях одновременно.



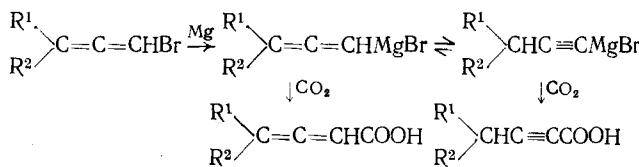
Недавно опубликованы обзоры по этому вопросу [129, 130]. Исчерпывающие все эти реакции не рассматриваются; обсуждаются лишь принципиальные основы с точки зрения применения особенно ценных магний- и литийалленовых производных. В настоящее время считают, что образование гриньяровых реагентов из галогеналленов и соответствующих пропаргилов облегчается при введении супеллы или добавлением амальгамы магния, применением низких температур (0—5°C) и технике высокого разбавления [3, 131, 132].

1-Хлор-, 1-бромпропадиен, как и соответствующие пропини, дают с магнием в эфире реагент Гриньяра, который идентичен по ИК-спектру алленовой форме, а по данным ЯМР содержит ее в большей степени (см. в [3]). Описано получение α -дейтероалленилмагнийбромида [133]. Действием магния на сопряженные [129, 134] и несопряженные [135, 136] винилпропаргилгалогениды удается получать реагенты Гриньяра винилалленильного строения, типа (XVa, б). Способ имеет широкое применение для синтеза разнообразных систем, и в частности атTRACTантов, жасминоидов [134—136].

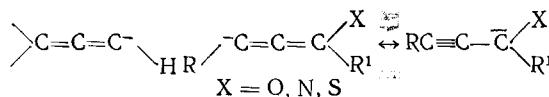


Замещение Mg- или Zn-органических производных аллена в реакциях с участием электрофилов (вода, альдегиды, кетоны эпоксиды, CO_2 и т. д.) приводит к их функционализации. В общем атака идет либо по атому C(1), либо по C(3). Региоселективность этих реакций неоднозначна, и могут наблюдаться вариации в зависимости от природы металла (Al, Mg, Zn) [137] и в результате действия различных стерических и электронных факторов [138].

Иногда конкурирующие побочные реакции также приводят к образованию производных аллена и (или) ацетилена. Например, гидролиз алленилмагнийгалогенидов постоянно происходит с частичным образованием димеров углеводородной части исходного галогенида [131, 132]. Двуокись углерода дает исключительно или предпочтительно алленовые кислоты [43, 48, 49, 131]; образование ацетиленовых кислот объяснено медленным прототропным сдвигом в образующемся алленилмагнийбромиде [131].

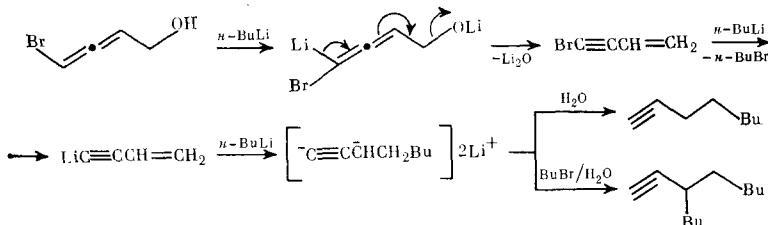


Литирирование галогеналленов приводит с хорошим выходом к генерированию литийалленилов [59, 139, 140]; во многих других случаях для их генерации использовался депротонолиз [139—142], который особенно легко проходит для гетерозамещенных пропаргиллов

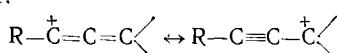


В этом варианте реакций литиевые реагенты особенно привлекательны как синтоны органического синтеза. Реакции с разнообразными электрофилами ясно указывают на двойственную природу реагента, хотя в большинстве случаев они проходят с сохранением алленовой структуры [139—147].

Любопытная перегруппировка проходит при взаимодействии бутиллития с 4-бром-2,3-бутадиен-1-олом. Реакция приводит, кроме 2,3-бутадиенола (выход ~ 25%), к смеси ацетиленовых углеводородов. Было установлено, что реакция идет через промежуточный бромвинилацетилен, который далее реагирует с бутиллитием с образованием дилитий-пропаргилпроизводного, превращающегося в конечные углеводороды по схеме [148]:

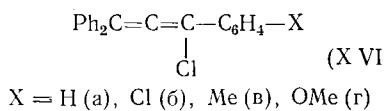


Гидролиз (сольволиз) алленилгалогенидов. Алленилгалогениды, особенно содержащие электронодонорные заместители в α -положении, склонны гидролизоваться по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ через образование алленил-катионидного интермедиата, являющегося резонансной формой алкинил-карбениевого иона:



Последний образуется также при гетеролизе связи C—X пропаргильных субстратов и его структура надежно подтверждена спектрами ПМР диарилалкиновых карбинолов в сильнокислотной среде [149].

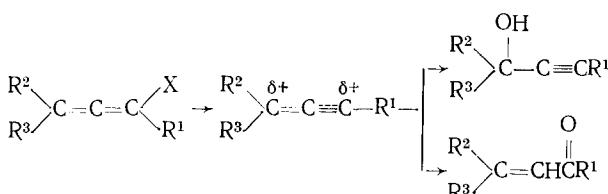
Джейкобс и Фентон [52] были первыми, предположившими образование промежуточного алленилкатиона при гидролизе. Наконец, предпринятое в последние годы изучение сольволиза различных триарилхлоралленов (XVIa—г) показали, что все эти процессы являются мономолекулярными [54, 150].



Кинетика первого порядка была установлена вплоть до степени превращений 90%, при этом скорости реакций не зависят от прибавления основания. Для сольволиза характерен значительный ускоряющий эффект ионной силы растворителя ($m=0,69$ и $0,77$ для (XVIa) и (XVIg) соответственно) и замедляющий эффект соли с общим ионом. В присутствии $0,1 \text{ M LiCl}$ начальная скорость сольволиза трифенилхлораллена уменьшается на 29% [150]. Относительные скорости реакций галогеналленов (XVIa—г) в 80%-ном водном ацетоне относятся как $1 : 0,57 : 3,7 : 37,5$. Элементный эффект уходящей группы $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$ лежит в пределах 20—58.

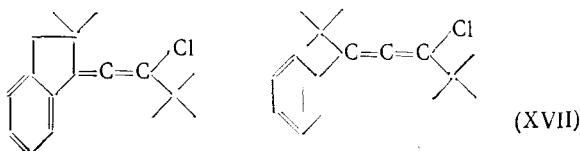
Подобные закономерности были проиллюстрированы на примерах сольволиза широкого круга ди- и тризамещенных алкилгалоидалленов, с различным положением алкильных групп ($\text{R}^1, \text{R}^2=\text{Me, } \text{трет-Bu}$) [42, 55]. Скорость сольволиза зависит от типа и числа заместителей, при переходе к бромпропадиену константа скорости сольволиза уменьшается в миллиард раз [151]. Проявление элементного эффекта $k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}=20-58$, реакционная константа арилзамещенных хлоралленов $\rho=-2,0$, энтропия активации этих реакций ($-42 \div +37 \text{ Дж/моль, град}\cdot\text{К}$) также хорошо согласуются с принципами замещения по механизму S_N1 .

В соответствии с этим изучение сольволиза оптически активного 1-бром-3-метил-1,2-пентадиена дало рацемические продукты [152]. Наконец, эффект соли на наблюдаемую константу скорости сольволиза [152] и стереохимические данные возврата алленилгалогенида (полное сохранение конфигурации) [153] прямо указывают на возможность участия в переходном состоянии контактной ионной пары алленилкатиона.



Замещение в производных аллена по механизму S_N1 имеет иные закономерности ввиду того, что в этом случае избирательность атаки определяется конкуренцией карбениевого иона с двух сторон. В качестве основного продукта образуются ацетиленовые спирты (выход 40—60%), т. е. наблюдается предпочтительная атака по пропаргильному центру катиона. Кроме того, присоединение происходит по менее пространственно затрудненному карбениевому центру, так в случае галогеналленов с заместителями $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{трет-Bu}$ образуются ненасыщенные кетоны [53, 55].

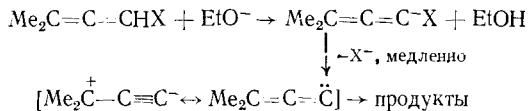
Отмечено, что ароматическое кольцо при атоме C(1) более эффективно влияет на скорость сольволиза (в 9 раз быстрее), чем в положении при C(3) [55]. Это очевидно, связано с неспособностью ароматического кольца в третьем положении достигать плоскостного расположения, чтобы эффективно воздействовать на образование катионного центра и на его реакционную способность. На примере стерически закрепленного хлораллена (XVII) показано, что скорость реакции (в водном ацетоне при 35°) увеличивается в 6800 раз по сравнению с открытоцепным аналогом [58].



Можно ожидать большего влияния ароматического заместителя в третьем положении на стабилизацию алленилкатаиона, по сравнению с винилкатаионом. Это влияние Штанг [154] оценил путем сравнения констант скоростей реакций трифенилалленилхлорида и трианизилванилхлорида в 90%-ном водном этаноле; константа скорости изменяется в 10^8 — 10^9 раза. Этот значительный кинетический эффект можно объяснить тем, что арильный заместитель непосредственно связан с атомом углерода, который в мономолекулярном процессе становится катионом.

Изучено также влияние изотопов на скорость реакции [42, 155]. Замещение α -водорода на дейтерий в метил-*трет*-бутилалленилбромиде приводит к снижению скорости, величина α -изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,22$ [155]. Это гораздо больше, чем обычная величина изотопного эффекта замещения водорода в случае сольволиза алкилбромидов. В случае сольволиза метил-*трет*-бутилалленилбромида, меченного дейтерием в β' -положении (CD_3), были получены значительные величины вторичного изотопного эффекта (1,23). Эти результаты можно объяснить тем, что переходное состояние и промежуточный карбениевый ион дополнительно стабилизированы за счет большего вклада пропаргильной структуры.

Реакция сольволиза терминальных галогеналленов и пропаргилгалогенидов в условиях, катализируемых основаниями, представляет особый интерес, так как она позволила впервые продемонстрировать возможность замещения через промежуточный винилиденкарбен — биполярный ион [156]. Из 3,3-диалкилзамещенного бромаллена образуются главным образом пропаргиловые продукты замещения по следующей схеме:



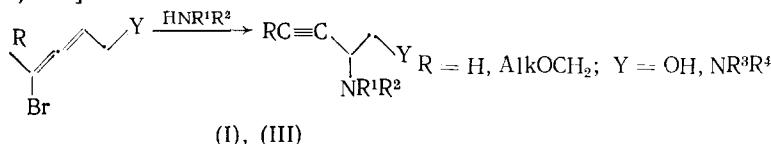
Механизм этой реакции, во всяком случае в части, относящейся к образованию винилиденкарбена [157, 158], не вызывает сомнений. Он подтверждается физическими и химическими тестами: реакция не катализируется основаниями при замене ацетиленового водорода на алкильную группу [159]; изменение объема активации указывает на то, что вода не участвует в переходном состоянии. Положительная, но небольшая величина объема активации ($+1,8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) находится в соответствии с равновероятным вкладом обеих резонансных структур [160].

Основываясь на данных возврата алленилгалогенида (используя 1,4-дизамещенные адаманты, как стереохимическую метку) сделано заключение об участии в реакции карбен-анионной пары [153].

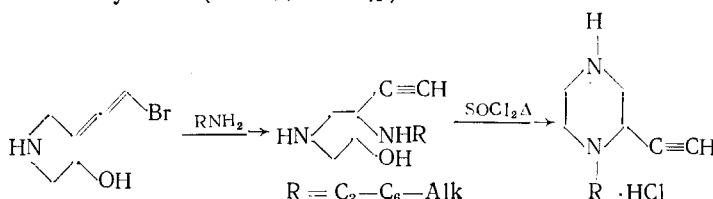
Представления о карбеновом механизме других реакций галогеналленов с аминами [156, 161] С—Н-кислотами [162, 163], реагентами Гриньяра (см. в [164]) создавались в основном по аналогии с механизмом сольволиза. Эти реакции также протекают в основных средах, которые благоприятствуют образованию карбена, например генерация карбена в условиях межфазного катализа [165]. Однако из-за недостаточной изученности этих реакций нет полной уверенности в реализации карбенового механизма.

Замещение аминами. Реакция замещения галогена аминами в пропаргилгалогенидах является одним из наиболее широко распространенных методов синтеза многочисленных аминоацетиленов, перспективных в поисковых работах физиологически активных веществ [166]. Менее исследованы галогеналлены. Представлялось возможным использовать эти реакции, но не с самими галогеналлениами, а с их функциональными

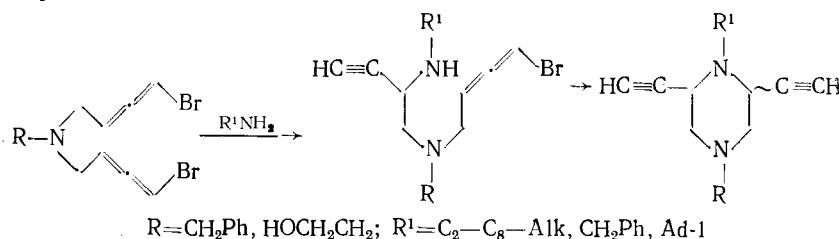
производными. Результаты исследования реакций алленовых бромидов ((I), R=H) и ((III), R=AlkOCH₂) первичными и вторичными аминами показали, что единственным направлением этих превращений является обмен атома брома на аминогруппу. Замещение идет в γ -положение, т. е. с одновременной алленацетиленовой перегруппировкой, приводя к винильным дифункциональным ацетиленам с выходами $\sim 40\text{--}70\%$ [100, 167, 168].



Также проходит реакция аминоалкилирования с 1-бром-4-(2-оксиэтил)амино-1,2-бутадиеном [169]. Хотя выходы здесь не высоки, следует заметить, что образующиеся ацетиленовые диаминоспирты простыми трансформациями можно превратить в 2-этинилпиперазины, труднодоступные иными путями (выход $\sim 30\%$).

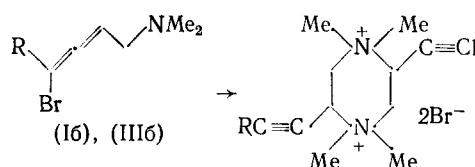


Однако наиболее интересны в препаративном отношении результаты гетероциклизации N-бис(4-бромбутидиенил)аминов (II). При этом в качестве единственного продукта образуются 2,6-бис-этинилпиперазины (смесь *цис*- и *транс*-изомеров, 1 : 1) с выходом 40–60%, по-видимому, за счет внутримолекулярного замещения атома в промежуточном диаминобромаллене [101, 170].



Эта необычная, но гладко протекающая и, очевидно, общая реакция представляет собой хороший метод получения С-алкинилпроизводных других гетероциклов (N, O, S), достойный дальнейшего изучения.

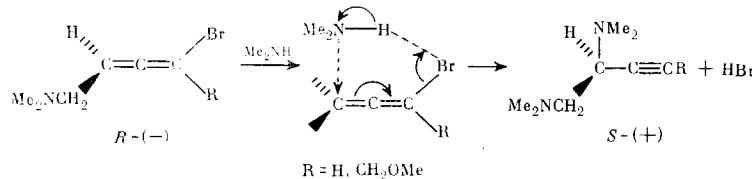
Наконец, димеризация бромалленилдиметиламинов (Iб, IIIб) (**20°** ДМФА) привела к соответствующей соли кватернизированного 2,5-диалкинилпиперазина (что может быть объяснено и меж- и внутримолекулярным процессом, в ходе которого здесь должен получаться трехчленный цикл) [170].



Специального обсуждения заслуживает вопрос о механизме. Для выяснения влияния степени замещения у бромметиленовой группы на направление, кинетику и стереохимию реакции замещения, использовались *α*-бромаллены двух моделей ((Iб), R=H) и ((IIIб), R=CH₂OMe). В первом случае реакция могла идти через карбен, во втором — мог образоваться алленилкатион.

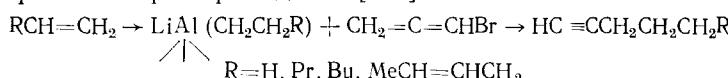
Реакция, как уже отмечалось выше, не осложняется побочными процессами, в обоих случаях дает одинаковый региоселективный продукт замещения, имеет общий второй порядок (первый по галогеналлену и первый по амину) [171]. Уже из приведенных данных можно было заключить, что взаимодействие с аминами, по-видимому, идет не как S_N1 -алкилирование и не через стадию карбена.

Исследование стереохимии аминозамещения [172] с участием оптическиактивных $(-)$ -бромалленовых аминов (Iб) и (IIIб) показали, что в реакции с диметиламином происходит перенос хиральности, приводящей к образованию $(+)$ -ацетиленовых диаминов¹. Такое постоянство структурных, кинетических и стереохимических соотношений свидетельствует о том, что реакции в обоих случаях протекают через однотипное переходное состояние. На основе этих фактов была предложена модель переходного состояния с *син*-ориентацией входящей и уходящей групп, в соответствии с которой должны образовываться аминоацетилены с положительным удельным вращением для *S*-конфигурации².

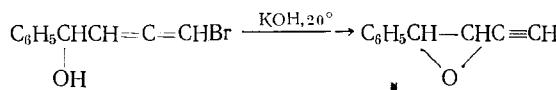


Так как ретропропаргильная перегруппировка при замещении включает, по существу, S_Ni' -механизм, интересно отметить, что такие реакции в ациклической аллильной системе приводят к преобладанию *син*-изомера, когда атакующий нуклеофил является пейтральным [173], и *ачти*-изомера — если нуклеофил ионного характера (RS^-) [174].

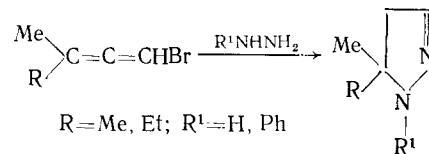
Другие нуклеофилы. В отдельных работах изучены превращения аленилгалогенидов в реакции Майера [175] с металлофосфидами и арсенидами [176] и алюмогидридом лития [177], результатом которых является образование только ацетиленовых производных³. Новый метод синтеза терминальных ацетиленов (выход 50—60%) основан на гидроалюминировании бромпропадиена [178]



В аналогичных условиях бромистый пропаргил приводит к терминальным алленам [178]. В подходящих условиях возможна замена галогена на гидроксильную группу [44, 179]. Описан случай внутримолекулярного замещения — перегруппировки с образованием *транс*-2-фенил-3-этинилоксирана (выход 34%) из 4-бром-1-окси-1-фенил-2,3-бутадиена под действием едкого кали [180]



Замещение диалкилалленовых бромидов гидразинами сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием 2-пиразолинов (выход 60—70%). Реакция облегчается каталитическими добавками Cu(I) [181].

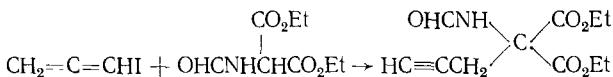


¹ Степень стереоспецифичности аналогичной реакции $(-)$ -(Iб) с $(-)$ - $(\alpha$ -метил)бензиламином составляет $>80\%$ (данные капиллярной ГЖХ) [170].

² В статье [172] ошибочно названа *R*-конфигурация.

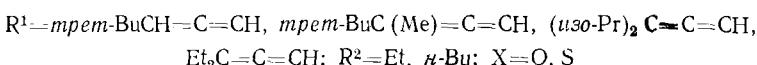
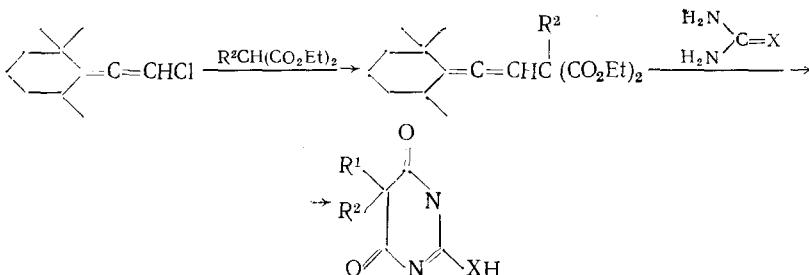
³ Реакции йодалленов с винилкупратами были использованы также для синтеза де гидроарахидоновых кислот (Corey E. J., Kang J. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1651).

Могут быть использованы соединения с активным водородом. Предполагается, что галогеналлены с ацетоуксусным эфиrom могут подвергаться реакциям с механизмами S_N2 и(или) S_N2' [182, 183]. Изомерные 1-бромаллен и 3-бромпропин в этих условиях с умеренным выходом дают схожую смесь веществ, состоящую из моно- и бис-продукта замещения и возникающих из них циклических соединений [182, 183]. Из йодаллена (в смеси с 25% 3-йодпропина) с формиламиномалоновым эфиром под действием алкоголята натрия как основания образуются соответствующие пропаргилпроизводные с выходом 67% [162].

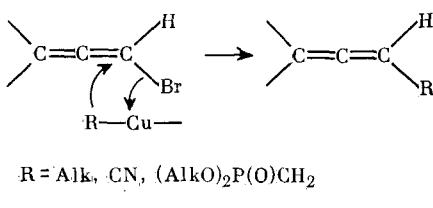


Такие же превращения протекают с алкилзамещенными галогеналленаами, однако в этом случае доля изомерных алленовых кетоэфиров [183] или диэфиров [162] увеличивается с возрастанием стерических затруднений используемых галогенидов.

Аналогично из пространственно затрудненных алленилгалоидов с алкилмалоновым эфиром в присутствии этилата натрия образуются алленовые диэфиры, из которых при действии мочевины (тиомочевины) получен ряд алленовых барбитуратов (тиобарбитуратов) [163].

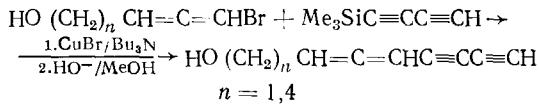


Галогеналлены при действии диалкилкуприятов лития [184, 185], цианида меди [186] превращаются в алленовые производные по общей схеме путем замещения галогена через четырехцентровое переходное состояние:



Сохранение алленовой структуры происходит в условиях электрохимического восстановления [107], при действии литийалкилов [188] и реагента Гриньяра в присутствии катализитических количеств хлористого палладия [189].

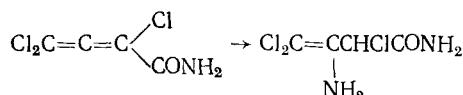
В заключение отметим, что бром(йод)аллены гладко конденсируются с терминалными ацетиленами в присутствии солей меди и амина (как основания) с образованием сопряженных аллен—ацетиленов [67, 200]. Этим путем были синтезированы продуктируемые микроорганизмами аллен-дииновые метаболиты [67].



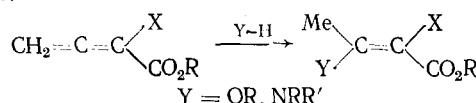
Под влиянием солей меди α -бромаллены превращаются в сопряженные диаллены; реакция проходит строго региоселективно [191].

4. Реакции линейного присоединения нуклеофильных реагентов

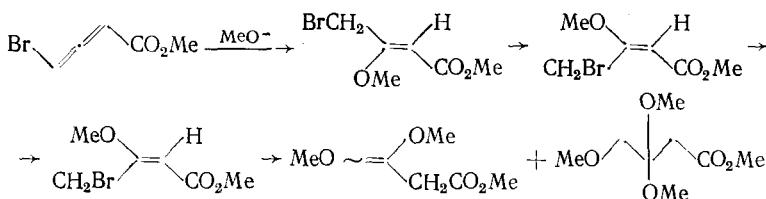
Как правило, алленовая группировка в α -галогеналленах устойчива к атаке нуклеофилами и реакции присоединения изучены мало. Среди них следует отметить, прежде всего, реакции галогеналленов, содержащих электроноакцепторные заместители [CO_2R , $\text{O}=\text{P}(\text{OEt})_2$, CO]. Как и следовало ожидать, атака нуклеофила (амин или спирт) идет исключительно по углеродному атому наиболее электрофильной α , β -двойной связи и приводит к образованию аддуктов присоединения, отвечающих протонированию карбаниона по крайним углеродным атомам алленовой группировки. Естественно, что аддукты кротонового типа, как термодинамически устойчивые, могут явиться также результатом прототропной изомеризации винилуксусных аддуктов. Из трихлоралленилкарбамида и аммиака образуется только винилуксусное аминопроизводное [26].



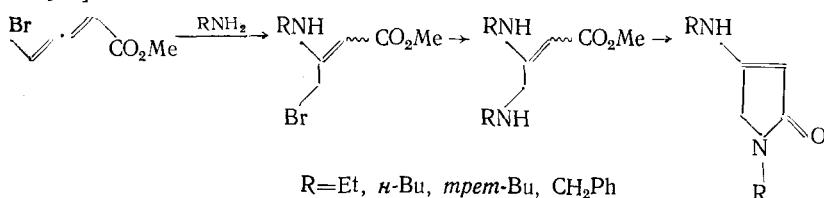
2-Галоген- [192] и **4-галогенбутадиеновые эфиры** [24, 35, 193] гладко реагируют с первичными или вторичными аминами, спиртами (в присутствии алкоголята) и с высоким выходом дают β -замещенные производные кротонового типа:



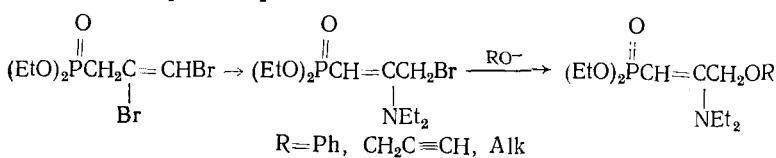
Однако за счет вовлечения в реакцию галогена, находящегося в γ -положении, из 4-галогенбутадиеновых эфиров образуются бис-аддукты. Так при взаимодействии со спиртами реакция проходит в зависимости от молярного соотношения компонентов с образованиемmono-, ди- и триаллоксипроизводного [193]; схема реакций представлена на примере присоединения метанола:



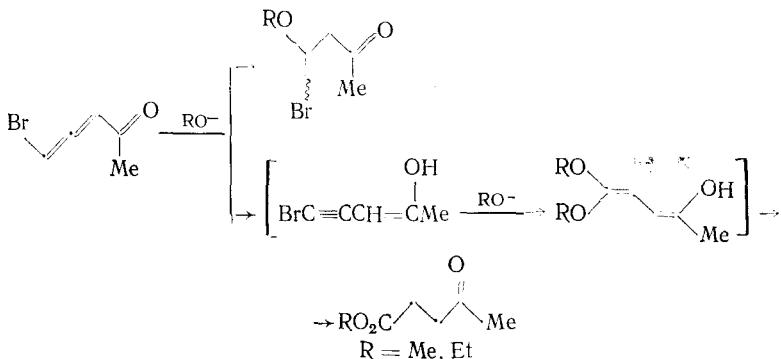
При использовании избытка первичного амина происходит последующая циклизация диаминокротонового эфира и с выходом 35—50% образуются недоступные иными путями γ -алкиламинозамещенные α -пирролидона [35].



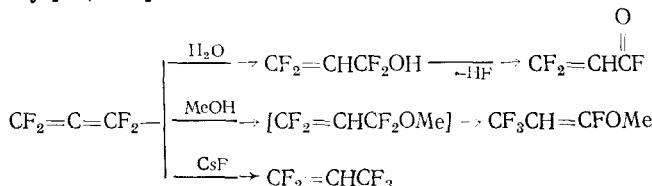
Ряд реакций нуклеофильного присоединения аминов и спиртов приведены для β , γ -дигалогеналкеновых фосфонатов. Реакции проходят через бромаллинилфосфонат. Метод позволяет проводить присоединение избирательно и синтезировать фосфонаты с различными функциональными заместителями [21—23].



Взаимодействие галоидалленовых кетонов с аминами и спиртами изучено значительно меньше. Следует отметить, что 5-бром-3,4-пентадиен-2-он при действии спиртов дает лишь немного алcoxипроизводных, основными продуктами реакции являются эфиры левулиновой кислоты. Предполагается, что реакция проходит через образование кетенкетала путем замещения у *sp*-гибридизованного углерода [194]

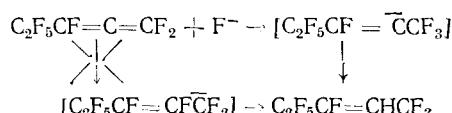


Несколько иные закономерности в ориентации присоединения нуклеофильных реагентов наблюдаются в случае перфторалленовых соединений, реакции которых изучены широко. Тетрафтораллен реагирует с гидратами реагентами как вода, метанол и влажный CsF в исключительно мягких условиях, даваяmonoаддукты. Одновременно элиминирование или перегруппировки первоначальных аддуктов можно наблюдать, но региоселективность такова, что нуклеофил присоединяется к терминалному углероду [12, 120]

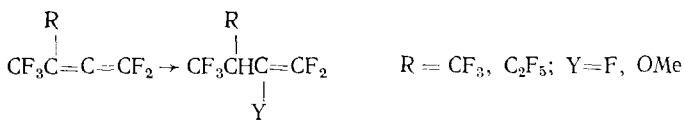


Аналогично из перфтор-1,2-пентадиена получают monoаддукты, возникающие при атаке по терминалной дифторметиленовой группе; одновременно образуются продукты ретропропиаргильной перегруппировки [195].

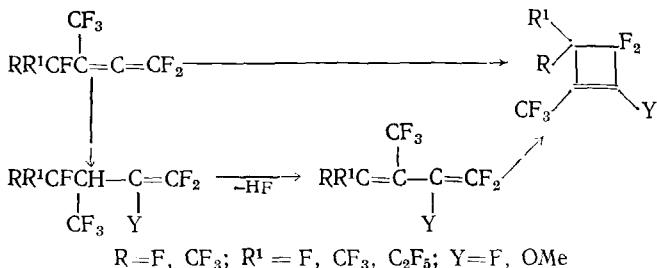
Ориентация нуклеофильного присоединения к тетрафтораллену и перфтор-1,2-пентадиену прямо противоположна ориентации, наблюдавшейся для галогенпроизводных 2,3-бутадиеновых кислот и родственных соединений, обсужденных ранее. Такой ход реакции не кажется удивительным, так как в результате атаки нуклеофила по центральному углеродному атому должен образоваться α -фторкарбанион, который не может дестабилизировать положительный заряд на углеродном атоме, несущем фтор [196]. В этих случаях образуются только производные по терминалному углероду, т. е. проходит присоединение по двойной связи с образованием наиболее устойчивого карбаниона, стабилизированного перфторалкильной группой.



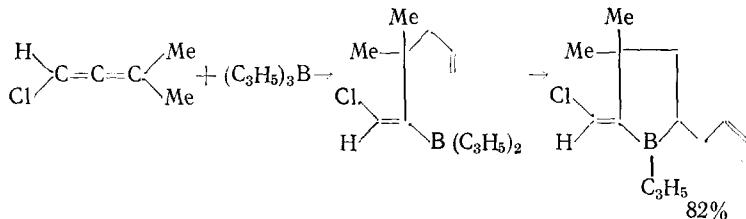
Увеличение перфторалкильных заместителей приводит к изменению в ориентации присоединения. Показано уменьшение их реакционной способности (впрочем, при увеличении времени реакции и здесь удается получать количественные выходы [11]. Перфтораналоги 1,1-метил(алкил)- и тетраметилаллена реагируют с нуклеофилами (метанол, CsF) с образованием monoаддуктов, соответствующих региоселективной атаке по центральному углеродному атому [11, 13, 197]; водород направляется исключительно к замещенному перфторалкилам концу двойной связи.



Образующиеся моноаддукты могут подвергаться дальнейшим превращениям, как это имеет место, например, при реакциях 1,1-диалкилперфторалленов, когда возникшие производные дегидрофторируются и спонтанно циклизуются с высокими выходами в соответствующие циклобутины [11].

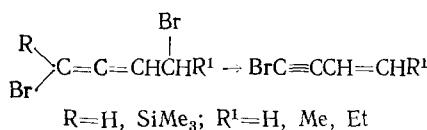


По замещенной двойной связи проходит реакция между триаллилбораном и диметилхлоралленом при 20°С; получающийся диаллилборан претерпевает внутримолекулярную циклизацию [198]

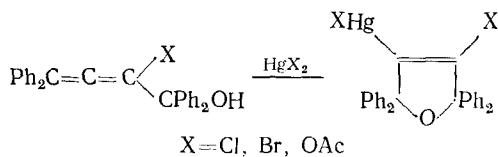


5. Другие реакции

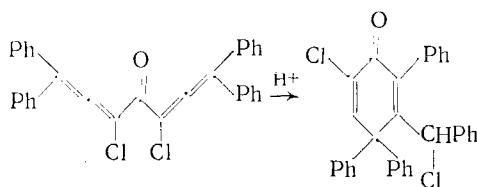
Функциональные галогеналлены благодаря особенностям строения обладают по отношению к ряду реагентов специфичными свойствами. Так 1,4-дигромаллены чувствительны к действию щелочей и легко подвергаются дегидробромированию с участием аллильного атома брома [90—92]



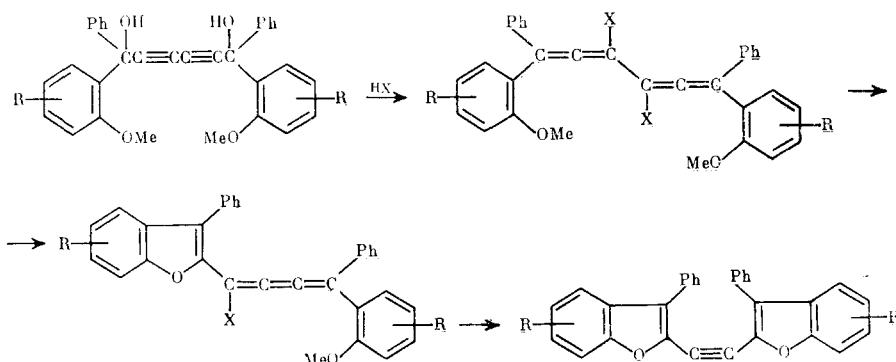
Своеобразно проходят превращения галогеналленов при обработке кислотными реагентами [46, 119, 199, 200] или солями ртути [201]. Реакции вероятно идут через карбкатионные интермедиаты, которые, в зависимости от наличия функциональной группы (ОН, фенил), могут циклизоваться в производные индена [46, 119, 201] или дигидрофурана [199—201]



В тех же условиях получаются α , β -непредельные альдегиды или кетоны [46, 119, 132]. Ди(3,3-дифенил-1-хлоралленил) кетон гладко циклизуется в циклогексадиенон в присутствии кислоты [202]:



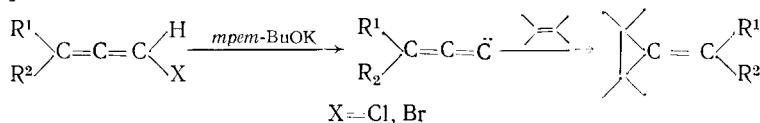
Симметричный тетрафенилгексадииндиол под действием галогеноводородов подвергается двуступенчатой циклизации с образованием дифензофурилацетиленов [203]. Изучение этой любопытной реакции показало, что промежуточным продуктом является галогенбутатриен, который дает конечный продукт под действием активированной Al_2O_3 с выходом 35—45%



$R = \text{H, Me, Cl, OMe}$; $X = \text{Cl, Br}$

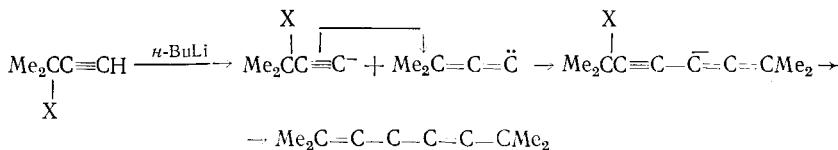
Галогеналлены в зависимости от условий реакции могут элиминировать HX в щелочных условиях с участием алленильного атома галогена, например при нагревании бромалленов с цианистой медью в ДМФА образуются винилацетилены с выходом 45—65% [39, 204].

Наиболее интересным является 1,1-элиминирование из α -галогеналленов. Метод заключается в действии на α -галогеналлены сильных оснований (обычно трет-бутилата калия) с генерацией карбена; последующие реакции с олефинами приводят к соответствующим циклопропанам [205, 206]



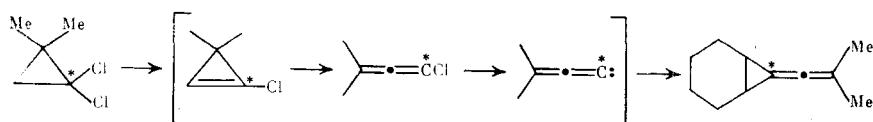
Лучшие выходы карбеновых интермедиатов наблюдаются, если использовать фазовый перенос в присутствии хлористого тетраэтилбутиламмония [165, 166, 207] или краун-эфира [208, 209].

Другой способ генерации карбенов заключается в промежуточном образовании продукта литирования галогенацетиленов по связи С—Н. В мягких условиях не происходит изомеризации тройной связи. Однако при температуре выше 25°C литийгалогеналкинид претерпевает однозначные превращения с образованием карбена [210]. Последние часто в условиях реакции превращаются в тетразамещенные (Me, Ph) гексапентена [47, 211].



В ограниченном числе случаев удалось получить карбены из таких соединений как $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$ (действием литийалкилов [47]), $\text{RCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2$

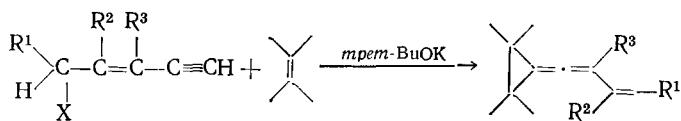
≡СВг (действием алкоголятов) [212, 213]. Наиболее интересен случай, когда диметилвинилиденкарбен был получен действием *трет*-бутилата калия (в гексаметаполе) на дихлорциклогепан (выход не более 6%); реакция проходит через промежуточный хлорциклогепен [214].



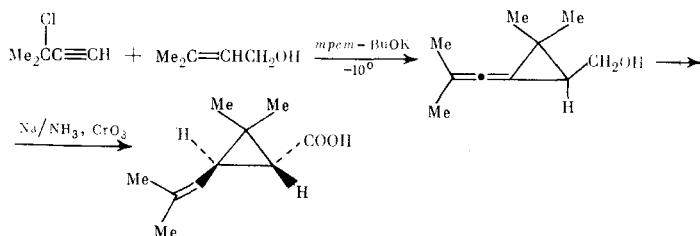
Такие реакции являются частным случаем и могут быть использованы только для соединений, аналогичных описанным выше.

При присоединении к олефинам алленилкарбены ведут себя как сильные электрофильные реагенты, причем происходит исключительно *цис*-присоединение, что было продемонстрировано на примере реакции диметилвинилиденкарбена с *цис*- и *транс*-2-бутеном [209, 215]. Изучение реакций диметилвинилиденкарбена, генерируемого различными способами (из хлорапропаргила с *трет*-BuOK или бромаллена по Монкоше), показало хорошее совпадение констант относительной скорости реакции карбена с различными олефинами [209].

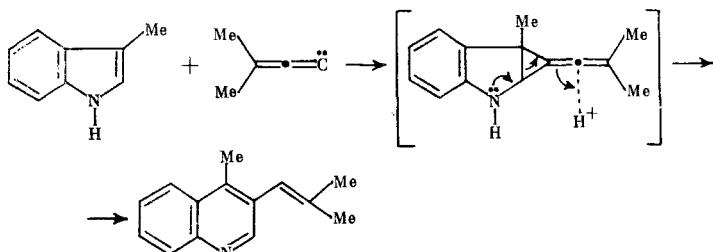
Разнообразные алленилциклогепаны образуются легко и, как правило, с удовлетворительными выходами и при генерации алленилкарбенов из доступных галогенпропаргиловых производных, что представляет большую ценность для их синтеза [216—218]. Аналогичные схемы пригодны и для генерации винилвинилиденкарбена [219].



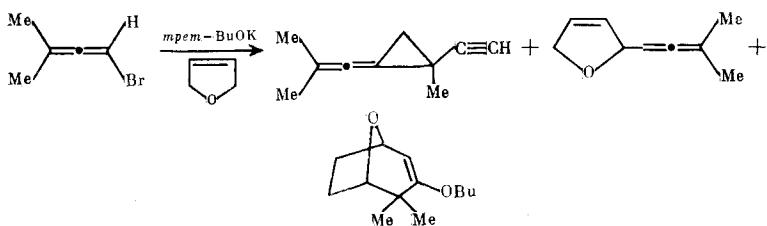
Среди интересных примеров можно отметить стереоспецифический синтез *транс*-хризантемовой кислоты при использовании диметилвинилиденкарбена [220]



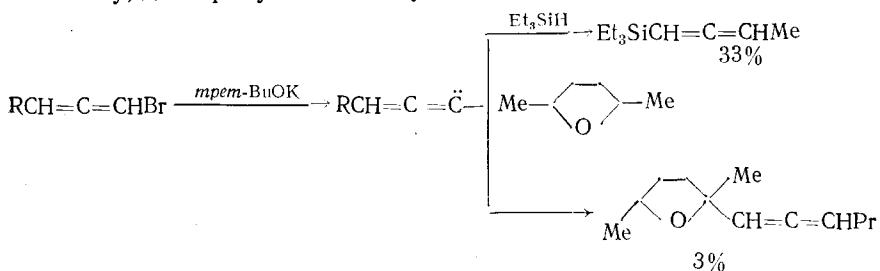
1-Бромаллены (через карбены) в основной среде реагируют с метилиндолами, давая алкинил-(алленил)-3-Н-индолы [221] и алкенилхинолины — продукты расширения алленовых интермедиатов.



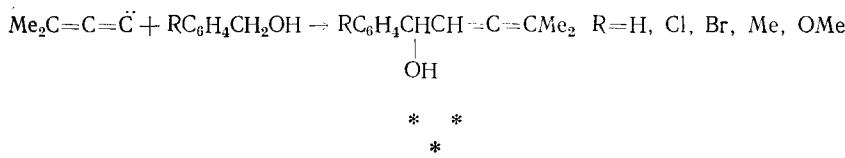
Диметилвинилиденкарбен (генерирован из галогеналлена действием *трет*-бутилата калия) реагирует с дигидрофураном [222], образуя наряду с продуктами циклопропанирования (выход 22%) и непредельные соединения, соответствующие внедрению карбена по связи С—Н.



Действием трет-бутилата калия на алкилалленилбромиды выделен карбен, который, присоединяясь к 2,5-диметилтетрагидрофурану и триэтилсилану, дал продукты по типу внедрения в связь C—H и Si—H [214].



При действии диметилвинилиденкарбена на спирты (реакция между талогеналленами и алкоголятом натрия в спиртовых растворах) образуются обычно продукты внедрения по связи C—H, т. е. α -аленовые спирты с удовлетворительными выходами [223]



Из изложенного материала следует, что на основе α -галогеналленов может быть получен целый ряд функциональных алифатических, карбоциклических и гетероциклических производных, относящихся к различным классам органических соединений. В связи с этим галогеналлены с полным правом можно рассматривать как эффективные и многоцелевые исходные вещества для синтеза разнообразных объектов, имеющих теоретическое и практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kinnel R., Duggan A. J., Sisner T., Meinwald J., Miura I. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3913.
2. Fukuzawa A., Kurosawa E. Ibid., 1979, p. 2797; Suzuki M., Kurosawa E. Ibid., 1981, v. 22, p. 3853.
3. Wotiz J. H. In: Chemistry of Acetylenes. Ed. Viehe H. G. New York: Marcel Dekker, 1969, p. 365.
4. Мавров М. В., Кучеров В. Ф. В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 21, М.: Химия, 1970, с. 90.
5. Taylor D. R. Chem. Rev., 1967, v. 67, p. 317.
6. Okamoto T. Bull. Inst. Chem. Res., 1972, v. 50, p. 450.
7. Dobriner W. R., Burkholder C. R. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 785.
8. Bunegar M. J., Fields R., Haszeldine R. N. J. Fluorine Chem., 1980, v. 15, p. 497.
9. Banks R. E., Barlow M. G., Davies W. D., et al. J. Chem. Soc., 1969, p. 1104.
10. Drakesmith F. G., Stewart O. J., Tarrant P. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 280.
11. Bosbury P. W. L., et al. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1978, p. 422.
12. Banks R. E., Haszeldine R. N., Taylor D. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 978.
13. Banks R. E., Braithwaite A., et al. J. Chem. Soc. C, 1969, p. 996.
14. Banks R. E., Braithwaite A., Haszeldine R. N., Taylor D. R. Ibid., 1968, p. 2593.
15. Roedig A., Niedenbrück H. Chem. Ber., 1957, B. 90, S. 673.
16. Zens A. P., Ellis P. D., Ditchfield R. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1309.
17. Roedig A., Bischoff F., Heinrich B., Märke G. Lieb. Ann., 1963, B. 670, S. 8.
18. Roedig A., Detzer N. Ibid., 1967, B. 710, S. 1.
19. Köbrich G., Wagner E. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 2515.
20. Мавров М. В., Кучеров В. Ф. Изв. АН ССР. Сер. хим., 1972, с. 1442.
21. Baboulene M., Sturtz G. Compt. rend., 1975, v. 280C, p. 149.

22. Baboulene M., Belbeoch A., Sturtz G. Synthesis, 1977, p. 240.
 23. Sturtz G. Bull. soc. chim. France, 1967, p. 1345.
 24. Tendil J., Verny M., Vessiere R. Ibid., 1977, p. 565.
 25. Roedig A., Detzer N. Lieb. Ann., 1971, B. 749, S. 153.
 26. Roedig Detzer N., Mann W., Ritschel W. Ibid., 1979, s. 1969.
 27. Фаворская Т. А., Фаворский А. Е. Ж. общ. химии, 1939, т. 9, с. 386.
 28. Hennion G. F., Seehan J. J., Maloney D. E. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 3542.
 29. Jacobs T. L., Brill W. F. Ibid., 1953, v. 75, p. 1314.
 30. Мкрян Г. М., Напазян Н. А., Арсениян Г. Б., Аветисян Э. А., Журба В. Ф., Назарян А. А. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 2466.
 31. Jacobs T. L., Petty W. L. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 1360.
 32. Poutsma M. L., Ibarbia P. A. Ibid., 1970, v. 35, p. 4038.
 33. Muscio O. J., Jun Y. M., Philip J. B. Tetrahedron Letters, 1978, p. 2379.
 34. Hauptmann H. Ibid., 1974, p. 3593.
 35. Мавров М. В., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1763.
 36. Vessiere R., Verny M. Compt. rend., 1965, v. 261, p. 1868.
 37. Meunier H. G., Abell P. I. Tetrahedron Letters, 1967, p. 3633.
 38. Baker C. S. L., Landor P. D., Landor P. D., et al. J. Chem. Soc., 1965, p. 4348.
 39. Ashurst P. R., Laws D. R. J. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 1615.
 40. Landor S. R., Patel A. N., Whiter P. F., Greaves P. M. Ibid., 1966, p. 1223.
 41. Jacobs T. L., Hoff S. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2986.
 42. Schiavelli M. D., Germroth T. C., Stubbs J. W. Ibid., 1976, v. 41, p. 681.
 43. Landor S. R., Demetriou B., Evans R. J., Grzeskowiak R., Davey P. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1972, p. 1995.
 44. Bhatia Y. R., Landor P. D., Landor S. R. J. Chem. Soc., 1959, p. 24.
 45. Le Noble W. J., Chiou D. M., et al. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3865.
 46. Tani H., Toda F. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 470.
 47. Kollmar H., Fischer H. Tetrahedron Letters, 1968, p. 4291.
 48. Shingu K., Hagishita S., Nakagawa M. Ibid., 1967, p. 4371.
 49. Tseng C. K., Migliorese K. G., Miller S. I. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 377.
 50. Арицайашвили Ю. П., Андонская Б. Л., Ноффе Б. В. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 155.
 51. Patel A. N. Там же, 1977, т. 13, с. 2046, 2226.
 52. Jacobs T. L., Fenton D. M. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1908.
 53. Jacobs T. L., Hall C., Bable D. A., Prempree P. Ibid., 1967, v. 32, p. 2283.
 54. Schiavelli M. D., Hixon S. C., Moran H. W. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1082.
 55. Schiavelli M. D., Gilbert R. P., et al. Ibid., 1972, v. 94, p. 5061.
 56. Bohlmann F., Kieslich K. Chem. Ber., 1954, B. 87, S. 1363.
 57. Toda F., Motomura H., Oshima H. Bull. Chem. Japan, 1974, v. 47, p. 467.
 58. Schiavelli M. D., Timpanaro P. L., Brewer R. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3054.
 59. Patrick T. B., Haynie E. C., Probst W. J. Ibid., 1972, v. 37, p. 1553.
 60. Landor S. R., Greaves P. M., Kalli M. J. Chem. Soc. C, 1971, p. 667.
 61. Reeve E. W., Steckel T. F. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, p. 2017.
 62. Dear R. E. A., Gilbert E. E. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 819.
 63. Dugat M., Verny M., Vessiere R. Bull. soc. chim. France, 1976, p. 1903.
 64. Verny M., Vessiere R. Ibid., 1968, pp. 2578, 2585.
 65. Яхонтов Л. Н., Мастафанова Л. И., Турчин К. Ф., Шейнкер Ю. Н., Рубцов М. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 1085.
 66. Jasibedzki W., Sinnik A., Glinka T. Ibid., 1975, v. 49, p. 111.
 67. Landor P. D., Landor S. R., Leighton P. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1975, p. 1628.
 68. Patel A. N. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2227.
 69. Negi T., Kaneda T., Mizuno H., et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2398.
 70. Bohlmann F., Kieslich K. Chem. Ber., 1955, B. 88, S. 1211.
 71. Verny M., Vessiere R. Bull. soc. France, 1967, p. 2210.
 72. Evans R. J. D., Landor S. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 2553.
 73. Evans R. J. D., Landor S. R., Taylor-Smith R. Ibid., 1963, p. 1506.
 74. Dugat D., Verny M. Bull. soc. chim. France, 1971, p. 4532.
 75. Tendil J., Verny M., Vessiere R. Ibid., 1972, p. 4027.
 76. Kai F., Seki S. Chem. Pharm. Bull. Japan, 1965, v. 13, p. 1374.
 77. Kai F., Seki S. Ibid., 1966, v. 14, p. 1122.
 78. Simo M. S., Jean A., Lequan M. J. Organometal Chem., 1972, v. 35C, p. 23.
 79. Flood T., Peterson P. E. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 5006.
 80. Baudouy R., Core J., Roumestant M. L. Bull. soc. chim. France, 1973, p. 2506.
 81. Montury M., Gore J. Syn. Communis, 1980, v. 10, p. 873.
 82. Dollat J. M., Luche J. L., Crabbe P. Chem. Communis, 1977, p. 761.
 83. Westmijze H., Kleijn H., et al. J. Organometal. Chem. 1980, v. 199, p. 293.
 84. Мавров М. В., Рунге И. С., Родионов А. П., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 883.
 85. Байданян Ш. О., Мхитарян Г. Р. Арм. хим. ж., 1973, т. 26, с. 649.
 86. Игнатьев В. М., Ионин В. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, с. 2135.
 87. Berlan J., Cartau M. L., Chodkiewicz W. Compt. rend., 1971, v. 273C, p. 1107.
 88. Berlan J., Cartau M. L., Chodkiewicz W. Bull. soc. chim. France, 1975, p. 2259.
 89. Петров А. А. Успехи химии, 1960, т. 29, с. 1049.
 90. Петров А. А., Семенов Г. И., Солов Н. П. Ж. общ. химии, 1957, т. 27, с. 928.
 91. Петров А. А., Порфириева Ю. И. Там же, 1957, т. 27, с. 1805.
 92. Стадничук М. Д., Петров А. А. Там же, 1961, т. 31, с. 411.
 93. Мельников Г. Д., Порфириева Ю. И. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1344.

94. Баданян Ш. О., Саркисян К. Л., Геворкян А. А. Там же, 1970, т. 6, с. 397.
95. Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Манукян А. А. Арм. хим. ж., 1972, т. 25, с. 851.
96. Маэрэв М. В., Родионов А. П., Шиткин В. М., Куломзина С. Д., Куцеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 948.
97. Шматов Ю. И., Порфириева Ю. И., Петров А. А. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 305.
98. Roedig A., Forsch M., Abel H., Bauer S. Chem. Ber., 1977, B. 110, S. 1000.
99. Fuks R., Viehe H. G. Bull. Soc. Chim. Belg., 1977, v. 86, p. 219.
100. Маэрэв М. В., Voskanyan E. S., Kucherov V. F. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 3277.
101. Маэрэв М. В., Куцеров В. Ф. Авт. свид. СССР 492518 (1975); Бюлл. изобр., 1975, № 43, с. 63.
102. Маэрэв М. В., и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2774.
103. Detzer N., Roedig A. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 5697.
104. Roedig A., Detzer N. Lieb. Ann., 1967, B. 710, S. 7.
105. Jacobs T. L., McClenon J. R., Muscio O. J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6038.
106. Knoth W. H., Coffman D. Ibid., 1960, v. 82, p. 3873.
107. Roedig A., Detzer N. Angew. Chem., 1968, B. 80, S. 482.
108. Roedig A., Detzer N., Bonse G. Lieb. Ann., 1971, B. 752, S. 60.
109. Dehmlow E. V. Tetrahedron Letters, 1969, p. 4283.
110. Bosbury P. W. L., Fields R., et al. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 1173.
111. Muscio O. J., Jacobs T. L. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2867.
112. Jacobs T. L., Muscio O. J. Ibid., 1970, p. 4829.
113. Roedig A., Förtsch M., Geiger G., Zaby G. Lieb. Ann., 1977, S. 1267.
114. Green M., Meyne N., Stone F. G. A. Chem. Commun., 1966, p. 755.
115. Banks R. E., Barlow M. G., Deem W. R., et al. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 981.
116. Dufrisse C., Mathieu J., Valls J. Compt. rend., 1958, v. 246, p. 661.
117. Ueda K., Toda F. Chem. Letters, 1975, p. 257.
118. Dugat M., Verny M., Vessiere R. Bull. soc. chim. France, 1976, p. 1909.
119. Landor P. D., Landor S. R. J. Chem. Soc., 1963, p. 2707.
120. Banks R. E., Deem W. R., et al. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 2051.
121. Dobtner W. R., Piedrahita C. Tetrahedron Letters, 1978, p. 2231.
122. Alexander R., Davies D. I. J. Chem. Soc. C, 1971, p. 5.
123. Dyatkin B. L., Delyagina N. I., et al. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 4031.
124. Boleij J. S. M., Bos H. J. T. Rec. trav. chim., 1972, v. 91, p. 1212.
125. Boleij J. S. M., Bos H. J. T. Tetrahedron Letters, 1971, p. 3201.
126. Andrews S. D., Day A. C. J. Chem. Soc. B, 1968, p. 1271.
127. Andrews S. D., Day A. C. Inwood R. N. J. Chem. Soc. C, 1969, p. 2443.
128. Wasserman H. H., Keller L. S. Chem. Commun., 1970, p. 1483.
129. Баданян Ш. О., Восканян М. Г., Пашиян А. А. Арм. хим. ж., 1980, с. 33, с. 38.
130. Moreau J. L. In: The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds. Ed. Patai S. New York: John Wiley, 1980, p. 363.
131. Greaves P. M., Landor S. R., Lwanga M. M. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 3073.
132. Barlet R. Bull. soc. chim. France, 1979, p. 132.
133. Couffignal R., Gaudemar M. Ibid., 1969, p. 3218.
134. Delbecq F., Baudouy R., Gore J. Nouv. J. Chem., 1979, v. 3, p. 321.
135. Place P., Roumestant M. L., Gore J. Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 1931; Malacria M., Roumestant M. L. Ibid., 1977, v. 33, p. 2813.
136. Roumestant M. L., Malacria M., Gore J., Grimaldi J., Bertrand M. Synthesis, 1976, p. 755.
137. Couffignal R., Gaudemar M. Bull. soc. chim. France, 1970, p. 3157.
138. Moreau J. L., Gaudemar M. Ibid., 1970, pp. 2171, 2175.
139. Clinet J. C., et al. Nouv. J. Chem., 1977, v. 1, p. 373; Synthesis, 1981, p. 875.
140. Michelot D., Linstrumelle G. Tetrahedron Letters, 1976, p. 275.
141. Greary X. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7632.
142. Baudouy R., Delbecq F., Core J. J. Organometal Chem., 1979, v. 177, p. 39.
143. Leroux Y., Roman C. Tetrahedron Letters, 1973, p. 2585.
144. Metcalf B. W., Casara P. Ibid., 1975, p. 3337.
145. Cookson R. C., Parsons P. J. Chem. Commun., 1978, pp. 821, 822.
146. Köbrich G., Wagner E. Angew. Chem., 1970, B. 82, S. 548.
147. Epstein R., Mercier F. Synthesis, 1977, p. 183.
148. Маэрэв М. В., Родионов А. П., Прокофьев Е. П., Куцеров В. Ф. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 658.
149. Olah G. A., Spear R. J., Westerman P. W., Denis J. M. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5855.
150. Schiavelli M. D., Huxon S. C., Moran H. W., Boswell C. J. Ibid., 1971, v. 93, p. 6989.
151. Lee C. V., Hargrove R. J., Dueber T. E., Stang P. J. Tetrahedron Letters, 1971, p. 2519.
152. Scheffel D., Abbott P. J., Fitzpatrick G. J., Schiavelli M. D. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3769.
153. le Noble W. J., Chiou D. M., Okata Y. Ibid., 1979, v. 101, p. 3244.
154. Stang P. J. Progress Phys. Org. Chem., 1973, v. 10, p. 205.
155. Schiavelli M. D., Ellis D. E. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7916.
156. Hennion G. F., Maloney D. E. Ibid., 1951, v. 73, p. 4735.
157. Shiner V. J., Wilson J. W. Ibid., 1962, v. 84, pp. 2402, 2408.
158. Shiner V. J., Humphrey J. S. Ibid., 1967, v. 89, p. 622.
159. Burawoy A., Spinner E. J. Chem. Soc., 1954, p. 3752.
160. le Noble W. J. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2434.
161. Hennion G. F., Hanzel R. S. Ibid., 1960, v. 82, p. 4908.
162. Black D. K., Landor S. R. J. Chem. Soc. C, 1968, p. 283.

163. Landor S. R., Landor P. D., Whiter R. F. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, p. 1710.
164. Pasto D. J., Shultz R. H., et al. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1382.
165. Patrick T. B. Tetrahedron Letters, 1974, p. 1407.
166. Schulte H. E., Rücker G. In: Progress Drug Research, v. 14, Basel — Stuttgart, 1970, p. 387.
167. Мавров М. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 834.
168. Мавров М. В., Родионов А. П., Кучеров В. Ф. Там же, 1972, с. 2633.
169. Кучеров В. Ф., Столяренкова Н. В., Мавров М. В. Там же, 1976, с. 124.
170. Мавров М. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1980.
171. Мавров М. В., Родионов А. П., Гультай В. П., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 564.
172. Мавров М. В., Кучеров В. Ф. Ж. орг. хими, 1977, т. 13, с. 1871.
173. Magid R. M., Fruchey O. S. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 8368.
174. Stork G., Kreft A. F. Ibid., 1977, v. 99, p. 3851.
175. Мечков Ц. Д., Сулимов И. Г., Усик Н. В. В кн.: Методы синтеза, строение и химические превращения нитросоединений. Л.: Изд. ЛГПИ, 1980, с. 16.
176. Arthurs M., Nelson S. M., Walker B. J. Tetrahedron Letters, 1978, p. 1153.
177. Crandall J. K., Keyton D. J., Kohne J. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3655.
178. Sato F., Kodama H., Sato M. Chem. Letters, 1978, p. 789.
179. Toda F., Akagi K. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 3795.
180. Paladini J. C., Chuche J. Bull. soc. chim. France, 1974, p. 192.
181. Восканян М. Г., Худоян Г. Г., Баданян Ш. О. Химия гетероциклических соединений. 1974, с. 982.
182. Plouin D., Coeur C., Glenat R. Bull. soc. chim. France, 1973, p. 1043.
183. Plouin D., Coeur C., Glenat R. Ibid., 1974, p. 244.
184. Kalli M., Landor P. D., Landor S. R. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, p. 1347.
185. Savignac P., Breque A., Charrier C., Mathey F. Synthesis, 1979, p. 832.
186. Greaves P. M., Landor S. R., Laws D. R. J. J. Chem. Soc. C, 1968, p. 291.
187. Doupeux H., Martinet P., Simonet J. Bull. soc. chim. France, 1971, p. 2299.
188. Schaub B., Schlosser M. Helv. Chim. Acta, 1975, v. 58, p. 556.
189. Jefferlyuong T., Linstrumelle G. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 5019.
190. Baker C. S. L., Landor P. D., Landor S. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 4659.
191. Toda F., Takehira Y. Chem. Commun., 1975, p. 174.
192. Verry M., Vessiere R. Bull. soc. chim. France, 1967, p. 2508.
193. Мавров М. В., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1440.
194. Мавров М. В., Кучеров В. Ф. Там же, 1973, с. 1279.
195. Banks R. E., Braithwaite A., Haszeldine R. N., Taylor D. R. J. Chem. Soc. C, 1969, p. 454.
196. Holtz D. Progress Phys. Org. Chem., 1971, v. 8, p. 1.
197. Чубруков Ю. А., Аронов Ю. Е., Кнунянц И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 582.
198. Мухайлов Б. М., Смирнов В. Н. Там же, 1974, с. 1137.
199. Montijn P. P., Brandsma L., Arends J. F. Rec. trav. chim., 1967, v. 86, p. 129.
200. Gautier J. A. Compt. rend., 1967, v. 264, p. 224.
201. Toda F. Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, v. 44, p. 1050.
202. Ried W., Marhold A. Chem. Ber., 1973, B. 106, S. 2455.
203. Kobayashi S., Shinya M., Nakana T., Taniguchi H. J. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 92, p. 644.
204. Greaves P. M., Landor S. R., Laws D. R. J. J. Chem. Soc. C, 1966, p. 1976.
205. Hartzler H. D. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1311.
206. Landor S. R., Whiter R. F. J. Chem. Soc., 1965, p. 5625.
207. Sasaki T., Eguchi S., Ogawa T. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 1927.
208. Sasaki T., Eguchi S., Ohno M., Nakata F. Ibid., 1976, v. 41, p. 2408.
209. Patrick T. B., Smidt D. J. Ibid., 1977, v. 42, p. 3354.
210. Battioni J. P., Chodkiewicz W. Bull. soc. chim. France, 1969, p. 911.
211. Scott L. T., DeCicco G. J. Tetrahedron Letters, 1976, p. 2663.
212. Beard C. D., Cymerman Craig J., Solomon M. D. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7944.
213. Beard C. D., Cymerman Craig J. Ibid., 1974, v. 96, p. 7950.
214. Crombie L., Griffiths P. J., Walker B. J. Chem. Commun., 1969, p. 1206.
215. Hartzler H. D. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4997.
216. Julia S., Michelot D., Linstrumelle G. Compt. rend., 1974, v. 278C, p. 1523.
217. Sadler I. H., Stewart J. A. G. Chem. Commun., 1970, p. 1588.
218. Crombie L., Maddocks P. J., Pattenden G. Tetrahedron Letters, 1978, p. 3479, 3483.
219. Doutheau A., Gore J. Bull. soc. chim. France, 1976, p. 1189.
220. Mills R. W., Murray R. D. H., Raphael R. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 133.
221. Landor S. R., Rogers V., Sood H. R. Ibid., 1976, p. 2103.
222. Landor S. R., Rogers V., Sood H. R. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 73.
223. Patrick T. B., Schutzenhofer D. L. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3259.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва