

## КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

В статье Геворкяна, Бадабяна и Манукяна «Взаимодействие  $\alpha$ -галогенированных эфиров с 1-галоген-2-винилацетиленами» [1] указывалось, что при взаимодействии *бис*-хлорметилового эфира с 1-бром-2-винилацетиленом, в результате реакции присоединения и последующей циклизации можно ожидать образования двух продуктов: 3-хлор-метил-4-хлор-5-бромдигидро-2,6-пирана (I) или его изомера 3-(хлорбромметил)-4-хлортетрагидропирана (II). Для выбора между структурами I и II они определили порядок присоединения  $\alpha$ -хлорэфиров к 1-галоген-2-алкенилацетиленам.

Авторы указывают, что  $\alpha$ -хлорэфиры присоединяются к 1-галоген-2-винилацетиленам и 1-бром-2-изопропенилацетилену по двойной связи с образованием 1,3-галоген-5-алкоксипентенов-I с выходами 15—55% и некоторого количества продуктов 1,4-присоединения—алленового строения. На основании этого авторы выбирают схему II. Кстати, в эксперименте ими был выделен циклический продукт с выходом 34%, но не было доказано, является ли он продуктом I или II (или, возможно, смесью обоях веществ). Кроме того, об остальной части вещества ничего не сообщалось. В статье непонятным образом приведены только данные относительно продуктов 1,2-присоединения, а об алленовых продуктах авторы ничего не пишут, хотя в схемах образования I и II авторы приводят два алленовых соединения—продукты 1,4- и 4,1-присоединения.

Мы считаем, что уважаемые авторы недостаточно обоснованно выбирают структуру II в качестве строения единственного продукта реакции, т. к. алленовые продукты тоже могут циклизоваться в I. Отметим, что алленовые продукты в этих условиях не изомеризуются в продукты 1,2-присоединения. Кроме того, 3-метилтетрагидропиран, полученный авторами гидрированием II, с таким же успехом мог образоваться и при гидрировании I. Кстати, авторы указывают, что восстановление II водородом в момент выделения было описано ими ранее, однако в статье [2], на которую они ссылаются, нет никакого описания методики восстановления.

Ссылаясь на [3], авторы пишут: «Исключением является изопропенилацетилен, который при взаимодействии с небольшим количеством (около 10%)  $\alpha$ -хлорметилового эфира образует также продукт присоединения по этиленовой связи». Однако в статье [3] ясно написано, что с изопропенилацетиленом  $\alpha$ -хлорэфиры взаимодействуют в эквивалентном количестве.

Далее авторы пишут: «Изменение порядка присоединения электрофильного агента авторами не рассматривается, хотя и очевидно, что оно вызвано повышением нуклеофильной активности двойной связи по сравнению с ней в винилацетиленовой системе».

Разумеется, что нельзя отождествлять 1-галоген-2-алкенилацетилены с другими винилацетиленовыми системами и сравнивать порядок присоединения к ним хлорэфиров. Тем не менее этим авторы [1] хотят показать, что обнаружение продукта 1,2-присоединения по электрофильному механизму является их заслугой. И в этом авторы сильно ошибаются, так как еще 10 лет тому назад было показано, что  $\alpha$ -хлорметилловые эфиры присоединяются к винилизопропенилацетилену «селективно по той двойной связи, которая более обогащена электронами, т. е. по электрофильному механизму» [4].

Из сказанного следует, что авторы, не располагая твердыми данными о структуре полученных промежуточных и побочных продуктов, образующихся в процессе реакции, сделали поспешные выводы о ее течении и недостаточно знакомы с литературой по тому вопросу, который является объектом их исследований.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 851 (1972).
2. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 623 (1972).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 184 (1964).
4. С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 137 (1963).

А. О. ТОСУНЯН

Институт тонкой органической химии  
им. А. Л. Миндзоян  
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 12 I 1973