

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.13

РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНЫХ И ПРОПАРГИЛЬНЫХ
РЕАГЕНТОВ ГРИНЬЯРА

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и А. А. ПАШАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1979

В в е д е н и е

Интерес исследователей к магнийорганическим соединениям благодаря их исключительным способностям вступать в многообразные реакции, имеющие научное и большое прикладное значение, неуклонно возрастает. Действительно, на сегодняшний день трудно назвать какую-либо область органической химии, которая обходилась бы без употребления магнийорганических соединений. Углеводороды самого разного строения—витамины, гормоны, фармацевтические препараты, синтетические душистые вещества и другие—вот неполный перечень тех отраслей органической химии, которые невозможно представить без непосредственного участия магнийорганических соединений.

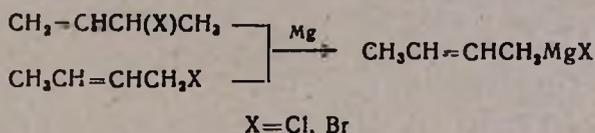
Аллил- и пропаргилмагниевые производные открыли новые возможности в области целенаправленного синтеза этиленовых, алленовых, ацетиленовых и других непредельных молекул. Получение реагентов Гриньяра из аллильных и пропаргильных галогенидов и дальнейшее установление их структуры сопряжено с определенными трудностями. Лишь современные физико-химические методы создали возможность точного установления строения упомянутых реагентов с учетом аллильных и пропаргильных перегруппировок как в процессе получения самих гриньяровских реагентов, так и в их дальнейших превращениях. И не случайно, что среди огромного множества магнийорганических соединений реакции реагентов Гриньяра на основе аллильных и пропаргильных систем и сегодня еще нуждаются в детальных исследованиях.

Аллильные реагенты Гриньяра

Аллильные реагенты Гриньяра впервые были описаны в начале нашего столетия. В последующие годы они подвергались интенсивному изучению, т. к. не только представляли теоретический интерес, но и вследствие их высокой и разнообразной реакционной способности внесли большой вклад в синтетическую органическую химию [1, 2].

Получение и структура. Вследствие большой подвижности галоида в аллильных соединениях при их взаимодействии с магнием основным направлением реакции является димеризация, приводящая к диаллилам [3—6]. Для подавления димеризации многие авторы [7—9] предлагают применять большой избыток магния и низкую концентрацию аллилгалогенида. Показано также [10, 11], что аллильные реагенты Гриньяра лучше образуются в диэтиловом эфире, чем в ряде других растворителей.

При изучении химических свойств реагентов Гриньяра, полученных из α - и γ -металлилгалогенидов, Янг и сотр. [12—15] пришли к выводу, что изомерные аллилгалогениды дают один и тот же реагент Гриньяра.



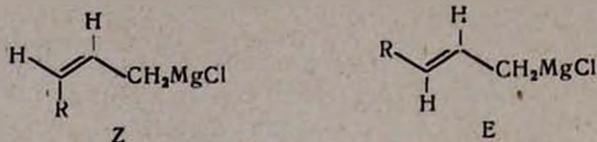
Исследование УФ спектров циннамилмагнийбромида показало наличие хромофора стирила. На основании этих данных, а также продуктов гидролиза было высказано предположение, что реагент Гриньяра является смесью 75% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{MgCl})\text{CH}=\text{CH}_2$ и 25% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ [8].

Для бромистого аллилмагния Робертс [16] на основании данных спектра ядерного магнитного резонанса допускает возможность существования быстро устанавливающегося равновесия.



Витесид и Нордланд [17] исследовали спектры ПМР аллильных реагентов Гриньяра и показали, что аллилмагнийбромид имеет ПМР спектры, характерные для структуры типа AX_4 , т. е. 4 α - и γ -протоны магнитно-эквивалентны относительно β -протона. По их мнению, аналогичная структура может быть приписана также бромистому β -метилаллилмагнию.

Методом ЯМР [18] изучены спектры замещенных аллильных реагентов Гриньяра в широком интервале температур. Установлено, что они существуют в форме быстро обменивающихся стереоизомеров типа Z и E

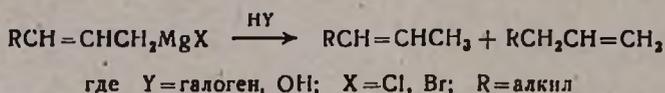


где R=CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇, *трет*-C₄H₉

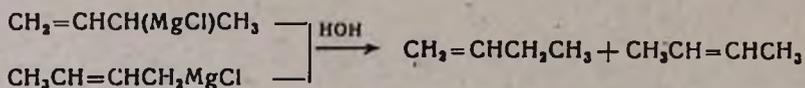
Обнаружено существенное отличие химических сдвигов между симметричными и несимметричными реагентами Гриньяра. Показано также, что на относительные концентрации стереоизомеров существенное влияние оказывает стерический фактор. С увеличением размеров алкильного заместителя R относительная концентрация изомера Z резко уменьшается.

Таким образом, физические методы указывают, что аллильные группы являются классическими структурами, ковалентно связанными с магнием при α-углеродном атоме, а не мостиковыми структурами, в которых магний связан с обоими концами аллильной системы. Равновесие двух возможных изомерных аллильных структур устанавливается чрезвычайно быстро при комнатной температуре. В состоянии равновесия значительно преобладает первичный изомер первично-вторичной или первично-третичной пары.

Реакции аллильных реагентов Гриньяра с протонодонорными соединениями. Известно, что аллильные реагенты Гриньяра с донорами протонов дают смесь олефинов [19—21] по реакции



Реагенты Гриньяра из α- и γ-метилаллилхлоридов при гидролизе дают смесь 1- и 2-бутенов примерно в равных количествах.



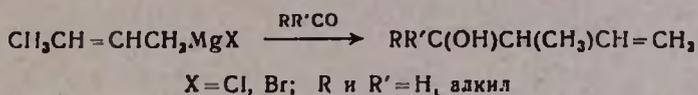
Авторами работы [21] было показано, что состав бутенов зависит от природы донора протона.

Следует отметить, что при разложении бутенилмагниихлорида фенилацетиленом образуется исключительно 1-бутен [22].

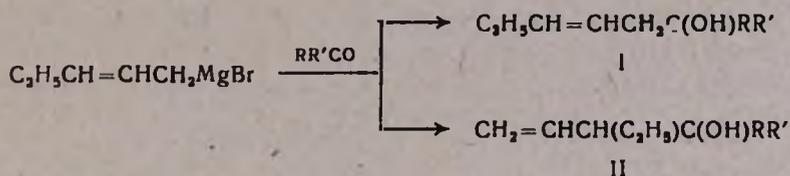
Реакции аллильных реагентов Гриньяра с карбонильными соединениями. Реакции аллильных реагентов Гриньяра с альдегидами и кетонами исследованы достаточно подробно. Их можно разделить на два типа. Первый из них известен под названием метода Яворского, по которому аллилгалогенид, магний и карбонильное соединение вводятся в реакционную систему одновременно [23—41]. По второму методу (метод Гильмана) сначала получают реагент Гриньяра из магния и аллилгалогенида, затем добавляют второй компонент [7, 42, 43]. Отдать предпочтение какому-либо из этих методов затруднительно, ибо оба они обес-

печивают примерно одинаковые и неплохие выходы (в некоторых случаях до 96%) [23]. Здесь нужно отметить только тот факт, что при использовании кетонов в качестве электрофилов соответствующие карбинолы получают с более высокими выходами, чем в случае альдегидов из-за побочных реакций.

По ранним сообщениям, бутенилмагнийгалогенид с альдегидами и кетонами реагирует с аллильной перегруппировкой, образуя метилаллилкарбинолы [15, 44—47].

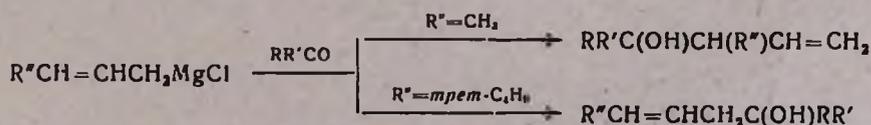


В отличие от этого Барбот и Мигенас [48] нашли, что при взаимодействии γ -этилаллилмагнийбромида с кетонами в зависимости от строения последних, кроме продуктов аллильной перегруппировки II, образуются продукты нормального присоединения I.



Так, ими было установлено, что в случае кетонов, имеющих нормальные углеводородные радикалы, независимо от продолжительности и природы растворителя реакция полностью направляется в сторону образования II. При использовании же кетонов с разветвленными радикалами образуется смесь карбинолов I и II, соотношение которых сильно зависит от среды. Например, в диэтиловом эфире это соотношение составляет 1 : 3, а в гексаметилфосфортриамиде—1 : 1,5. Исходя из полученных данных, авторы делают вывод о том, что решающим в этих реакциях является стерический фактор. Однако Барбот и Мигенас [49] сообщают о том, что длительность опыта также оказывает влияние на направленность реакции аллильных реагентов Гриньяра, что не совсем понятно.

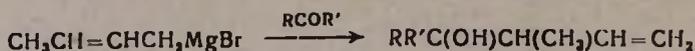
Черест, Фелкин и Фражерман [50, 51] также показали, что при реакции замещенных аллильных реагентов Гриньяра с карбонильными соединениями большое значение имеют стерические эффекты γ -заместителей, что наглядно видно из нижеприведенной схемы:



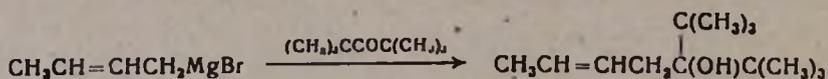
Согласно сообщениям [14, 47], алкенилмагнийгалогениды дают карбинолы с хорошими выходами со стерически затрудненными кетонами, такими как диизопропилкетон, ацетомезитилен, изобутирилмезитилен и

дитретбутилкетон. Эти кетоны, как известно, не реагируют с алкильными реагентами Гриньяра.

Однако в зависимости от степени стерического затруднения взаимодействие протекает с переносом реакционного центра или без него. Так, если изобутирилмезитилен, бензофенон, пентаметилацетон, реагируя с бутенилмагнийбромидом, с хорошими выходами образуют α -метилаллилкарбинолы [15]

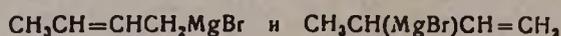


то в случае гексаметилацетона образуется исключительно продукт нормального замещения [15]



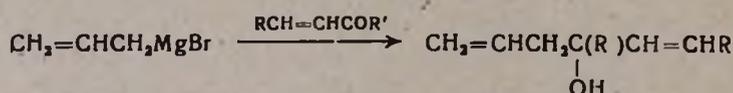
Реакция кротилмагнийбромида с изопропилтретбутилкетонами в тетрагидрофуране из-за пространственной затрудненности кетона приводит к ненасыщенному магнийорганическому производному [52].

Фелкин и Фражерман [53], исследуя реакцию равновесной смеси



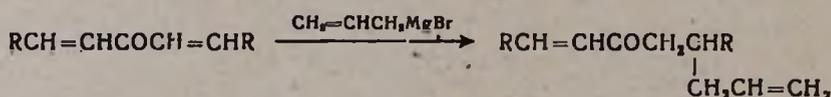
в соотношении 6:1 с ацетоном, показали, что она протекает по механизму $S_E 2'$.

Интересно, что, по данным ряда авторов, аллильные реагенты Гриньяра реагируют с оксосоединениями, имеющими сопряженные кратные связи в основном по карбонильной группе [54—59, 61] по схеме



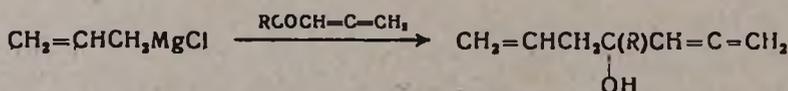
$\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, алкил

в то время как Дашкевич и Жудер [60] сообщают, что при взаимодействии дифурфурилацетона с аллилмагнийбромидом происходит присоединение в положение 1,4 с образованием 1,5-дифурил-1,7-октадиен-3-она.

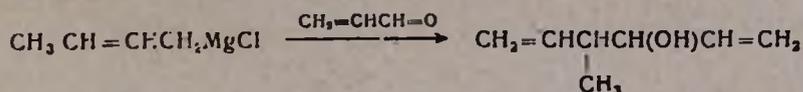


$\text{R}=\text{фурил}$

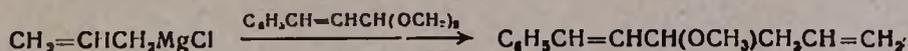
Кетоны с алленовой группировкой с аллилмагнийбромидом реагируют по карбонильной группе [62].



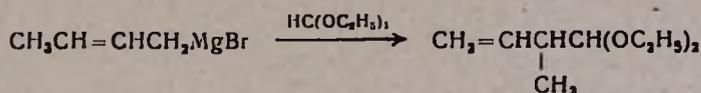
Как сообщают Рише и Песк [63], в случае кротилмагнийхлорида и акролеина реакция протекает по карбонилу с аллильной перегруппировкой с образованием соответствующего харбинола.



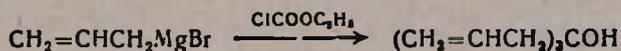
В последние годы широкое применение нашли различные катализаторы для активации реагентов Гриньяра, в частности, аллильного типа. Так, Фелкин и Зверцевски [64] с помощью тетрахлортитана и ряда органических соединений фосфора осуществили некоторые синтезы на базе аллилмагнийбромида. Ими было установлено, что аллилмагнийхлорид в присутствии четыреххлористого титана с непредельными ацеталями образует продукт замещения по схеме



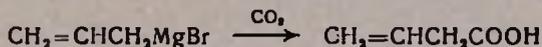
Аналогично реагирует и ортомуравьиный эфир [65].



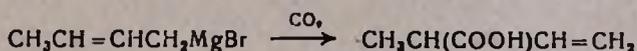
Отметим, что Кругманом [66] был разработан весьма удобный препаративный метод получения триаллилкарбинолов взаимодействием этилового эфира хлоругольной кислоты с аллилмагнийбромидом.



Карбоксилирование аллильных реагентов Гриньяра. Впервые Губеном [67], затем Гилманом и сотрудниками из аллилмагнийбромида и углекислого газа была получена винилуксусная кислота.

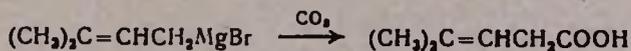


Янг [12] осуществил взаимодействие бутенилмагнийгалогенида с твердой углекислотой и утверждал, что процесс идет с переносом реакционного центра.

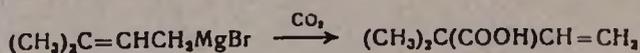


Такая же картина наблюдается при карбонилировании реагентов Гриньяра, полученных из 1-бром-2,5-гексадиена [68] и 1-бром-2-октена [69].

В литературе мало работ, свидетельствующих о том, что при этих реакциях углекислота связывается с первичным атомом аллильной системы реагентов Гриньяра. Так, есть сообщение о том, что реагент Гриньяра, полученный из γ,γ -диметилаллилбромида, дает с углекислым газом только 1,1-диметил-1-пропенкарбоновую кислоту [70].

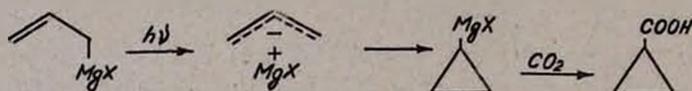


В отличие от предыдущих некоторые авторы находят, что реагент Гриньяра из вышеуказанного бромида с углекислым газом образует продукт по вторичному углеродному атому [71, 72].

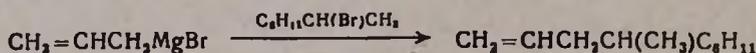


Далее, Гилман и Гаррис [72] показали, что при карбонизации цинк-магнийхлорида вследствие происходящей аллильной перегруппировки образуется фенилвинилуксусная кислота. Сообщается также, что аналогичным образом карбоксилируется реагент Гриньяра, полученный из 6-метокси-3-хлор-1-гексена [73].

Совсем недавно Сямуэл и Аксмонн [74] провели облучение аллил-магнийбромида в эфире ультрафиолетовым светом при 0—5° в течение 24 час. и показали, что далее он реагирует с углекислым газом весьма своеобразно.

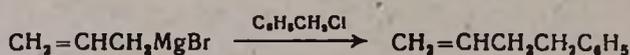


Реакции аллильных реагентов Гриньяра с галогенпроизводными углеводов. Лесингер и Траманн [75] из аллилмагнийбромида и оптически активного 2-бромоктана получили 4-метил-1-децен с хорошим выходом.

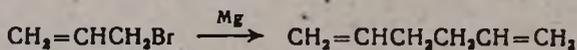


При этом оказалось, что реакция протекает с сохранением конфигурации.

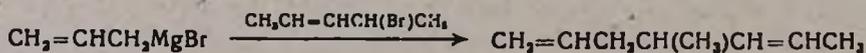
Гилманом [7] было показано, что галогенопроизводные углеводов с активным атомом галогена гладко реагируют с аллилмагнийбромидом. Так, α -хлортолуол образует 1-фенил-3-бутен (95%).



Имеющиеся литературные данные показывают, что аллильные реагенты Гриньяра гладко взаимодействуют с аллильными галогенидами [10, 76—78]. Гурд [77] и Кортес [5] из аллилбромида и магния в эфире получили диаллил с хорошим выходом.



Миликен и Вакеман [79] из аллилмагнийбромида и 4-бром-2-пентена синтезировали 4-метил-1,5-гептадиен.

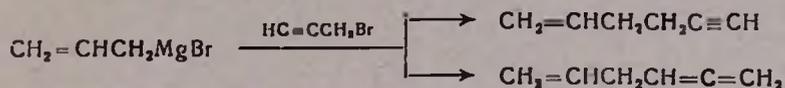


Как и ожидалось, в случае взаимодействия замещенных аллил-магнийгалогенидов с различными аллильными галогенидами образуется сложная смесь непредельных углеводов [80].

Петров, Мешеряков и Чельцов осуществили взаимодействие аллильных реагентов Гриньяра с третичными алкил- и аллилгалогенидами [81—83].

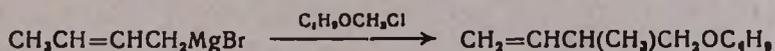
Было установлено, что непредельные углеводороды получают с низкими выходами, причем выходы продуктов увеличиваются с ростом асимметрии галогенидов [81].

Своеобразно реагирует аллилмагнибромид с пропаргилбромидом. Здесь, кроме основного продукта 1-гексен-5-ина, получается также продукт аномального замещения—аллилаллен [43].

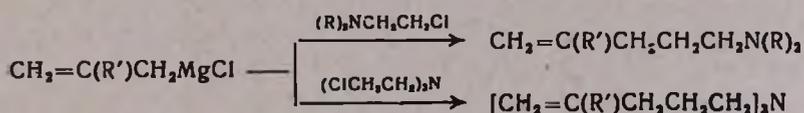


Аллилмагнибромиды успешно взаимодействуют также с алкилхлорметилловыми эфирами с образованием непредельных эфиров [15, 84, 85].

Сообщается, что бутенилмагнибромид с α -хлорбутиловым эфиром реагирует с аллильной перегруппировкой [15].

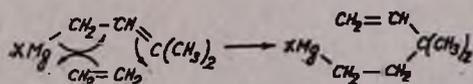


Хараш и Фуг [86] из аллильных реагентов Гриньяра и β -хлораминов получили третичные амины этилового ряда.

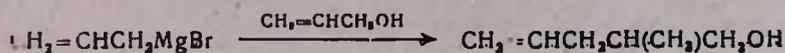


Аллилмагнибромид в присутствии комплекса трифенилфосфина с хлористым никелем реагирует с 2-хлорхинолином [65].

Реакции присоединения аллильных реагентов Гриньяра к кратным связям. Кроме повышенной реакционной способности в реакциях замещения, аллильные реагенты Гриньяра в эфире или тетрагидрофуране в отличие от предельных аналогов [87—89] присоединяются к олефинам и диенам с образованием ациклических или циклических ненасыщенных соединений. Так, было показано, что γ,γ -диметилаллилмагнибромид взаимодействует с этиленом, образуя с хорошим выходом 3,3-диметил-1-пентен [90] по схеме



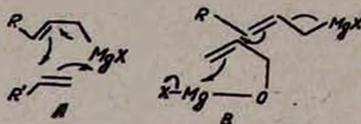
Было осуществлено присоединение аллилмагнибромидов к функционально замещенным производным этилена. В частности, в случае аллилового спирта при этом выделен 2-метил- Δ -пентен-1-ол по реакции [91]



При переходе к бутенилмагнибромиду и аллиловому спирту образуется 2,3-диметил- Δ^4 -пентенол.

Фредерик, Риш и Герман [92] установили, что при взаимодействии аллилмагнибхлоридов с 2-пропенил-, 2-пентин-, 3-пентин- и метил-3-пентинкарбинолами имеет место *транс*-присоединение.

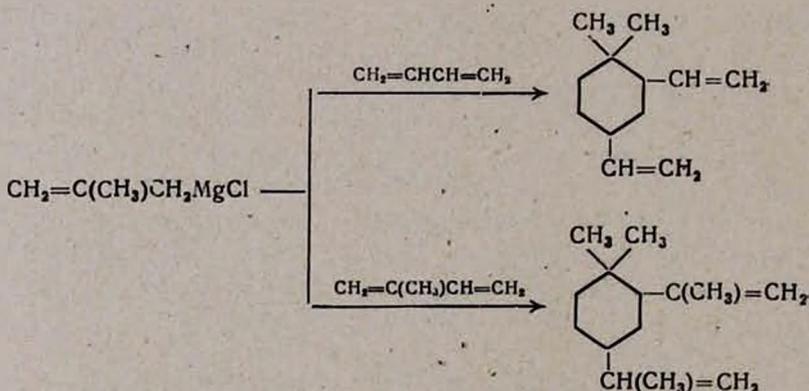
По мнению авторов [92], присоединение аллильных реагентов Гриньяра к неактивированным двойным связям протекает по двум различным механизмам. В случае олефинов, не имеющих функциональных групп, оно идет по циклическому переносу (А).



При наличии же гидроксильной группы реализуется механизм, включающий внутримолекулярное электрофильное содействие (В). Циклический механизм подтвержден стереоселективной циклизацией 2,7-октадиенилмагниббромида в *цис*-(2-винилциклопентил)метилмагниббромид через шестичленное циклическое переходное состояние.

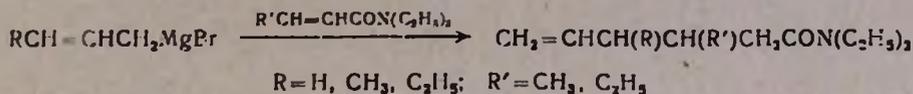


Аллильные реагенты Гриньяра гладко присоединяются и к сопряженным диенам (1,3-бутадиен, изопрен). Реакция в основном приводит к производным циклогексана [90].



Как известно, реагенты Гриньяра способны присоединяться к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям как в 1,2-, так и в 1,4-положения. Установлено, что такому «сопряженному» присоединению благоприятствует добавление к реакционной смеси солей одновалентной меди. Этот вопрос освещен в ряде обзоров и монографий [93—96], однако в них не отражены данные, касающиеся «сопряженного» присоединения аллильных реагентов Гриньяра к α,β -ненасыщенным карбонильным сое-

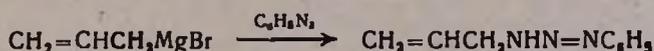
динениям. При исследовании сопряженного присоединения аллильных реагентов Гриньяра к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям выяснилось, что они также присоединяются как в 1,2, так и в 1,4-положения. Так, амиды α,β -ненасыщенных карбоновых кислот с аллильными реагентами Гриньяра дают продукты 1,2-присоединения [97].



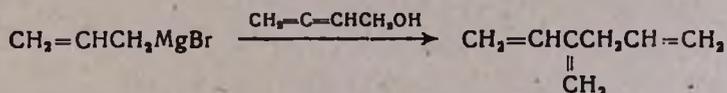
Показано, что при взаимодействии изопропилиденмалонового эфира с аллильными реагентами Гриньяра наблюдается 1,4-присоединение. В случае бутенилмагнийбромида, как и ожидалось, реакция протекает с аллильной перегруппировкой.

В другой аналогичной работе показано, что 2-метилхиолин с аллилмагнигалогенидами в тетрагидрофуране дает продукт 1,2-присоединения—2-аллил-1,2-дигидро-2-метилхиолин [99]. Петерсон и сотр. установили, что в отличие от алкил- и арилмагнигалогенидов магниорганические соединения аллильного типа реагируют с вторичными бутиловыми эфирами кротоновой, тиглиновой и коричной кислот с образованием третичных спиртов—продуктов 1,2-присоединения [100]. В противоположность этому Кузнецов с сотр. [101] установили, что аллильные реагенты Гриньяра присоединяются к эфирам кротоновой кислоты, этилиденацетону и этилиденацетоуксусному эфиру в положения 1,4.

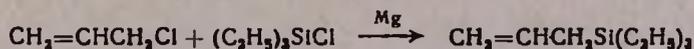
Починок [102] установлена возможность синтеза непредельных триазенов путем присоединения азобензола к аллилмагнибромиду.



Своеобразно реагируют аллильные реагенты Гриньяра со спиртами, содержащими алленовую группировку [103]. В случае аллилмагнихлорида и алленилкарбинола образуется 2-аллил-2,3-бутадиен.



Реакции аллильных реагентов Гриньяра с другими электрофилами. В литературе мало данных, касающихся реакций аллильных реагентов Гриньяра с электрофилами, содержащими мышьяк, ртуть, кремний, фосфор и свинец. Так, Петровым и Мироновым [104] методом Яворского получен ряд соединений кремния, содержащих аллильные группы. Согласно данным авторов, необходимо употребление 4-кратного избытка аллилхлорида.

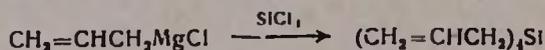


При применении вместо триалкилсилана алкилдихлор- и трихлорсиланов с хорошими выходами были выделены соответствующие алкилзамещенные ди- и триаллилсиланы.

Недавно осуществлен синтез метилдифенилаллилсилана из метилдифенилхлорсилана и аллилмагнибромид [105].

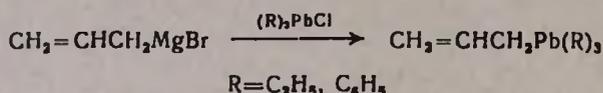
При взаимодействии триметилхлорсилана и кротилмагнихлорида выделена смесь *транс*- и *цис*-триметилкротила и триметил- α -метилаллилсилана [106].

Интересно, что реакция аллилмагнибромид с тетрахлоркремнием дает тетрааллилкремний почти с количественным выходом [107].

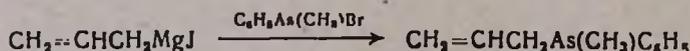


Взаимодействием трифенилсилана с аллилмагнибромидом был получен трифенилаллилсилан [108]. Аналогичный метод образования связи кремний—углерод путем взаимодействия реагента Гриньяра с соединениями, содержащими кремний-водородную связь, предложен Корнуем и Массем [109].

Реакция аллильных реагентов Гриньяра с триалкилхлорсвинцом дала возможность синтезировать свинцеорганические соединения этиленового ряда с хорошими выходами [42, 110, 111].



Винмиллом [112] показано, что при взаимодействии аллилмагниидида и метилфенилбромарсина получается фенилметилаллиларсин по реакции

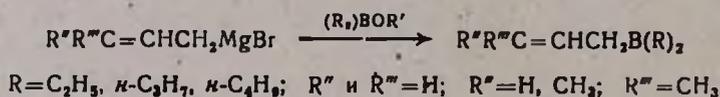


Сходно взаимодействуют аллилмагнибромид и фенилртуутьбромид [113].

Эфирные растворы аллилмагнибромид реагируют с водородом с образованием пропилена [114].

Следует отметить, что магниорганическое производное индена при взаимодействии с иодом димеризуется, давая 1,1'-диинден [115].

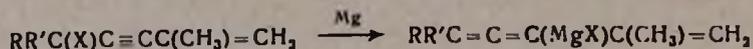
Недавно Михайлов и сотр. установили, что аллилмагнигалогениды гладко взаимодействуют с эфирами диалкилборных кислот с образованием аллилборанов [116].



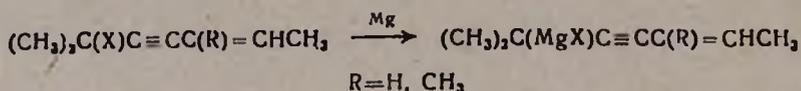
Пропаргильные реагенты Гриньяра

Интерес к химии пропаргильных реагентов Гриньяра обусловлен бурным развитием химии пропаргильных систем, появлением физико-химических методов, позволяющих установить структуры интермедиатов, и, наконец, своеобразным поведением реагентов подобного типа.

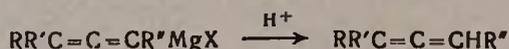
Аналогичные комплексы Гриньяра получают и из изопропенилпропаргильных галогенидов [130].



Картина резко меняется, когда гем-замещенные винилпропаргильные галогениды заменяются вицинально-или тризамещенными производными. В этом случае образуются реагенты Гриньяра винилпропаргильного строения [130].

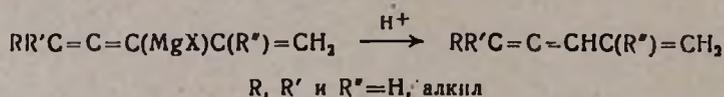


Протолиз пропаргильных реагентов Гриньяра. Данные относительно гидролиза пропаргильных реагентов Гриньяра показывают, что в основном получают алленовые углеводороды [120, 123, 125, 131].



Следует отметить, что в зависимости от характера заместителей при гидролизе ацетиленовых соединений иногда он становится преобладающим [132].

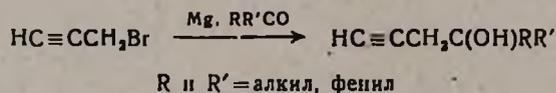
Было показано, что при обработке комплексов Гриньяра винилалленового строения водным раствором хлористого аммония или соляной кислотой получают винилаллены с хорошими выходами [130, 133].



Выходы винилалленов сильно повышаются при увеличении размеров заместителей R и R'.

Иная картина наблюдается при гидролизе реагента Гриньяра, полученного из вицинально- или тризамещенных винилпропаргильных галогенидов. При этом в основном образуются димеры углеводородной части молекулы [130].

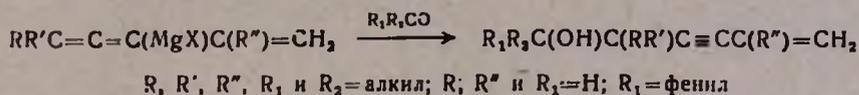
Реакции пропаргильных реагентов Гриньяра с карбонильными соединениями. Несмотря на то, что пропаргилмагнийбромид обладает электронным распределением, близким к аллену [126], он, по сообщению ряда авторов, реагирует с карбонильными соединениями, давая только ацетиленовые спирты [124, 127, 134—137].



Однако Годма и Моро [138] сообщают, что действие металлоорганических производных пропаргилбромиды на различные альдегиды и кетоны может привести к смеси β-ацетиленовых и α-алленовых спиртов, соот-

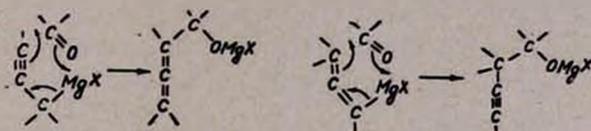
ношение которых меняется в зависимости от природы металла, растворителя и стерических препятствий карбонильной группы. Так, было установлено, что соотношение ацетиленовых и алленовых спиртов увеличивается в ряду Mg, Zn, Cd и уменьшается при увеличении стерических затруднений в кетоне, а также основности растворителя в ряду тетрагидрофуран < диметилсульфоксид < гексаметилфосфортриамид.

Реагенты Гриньяра, полученные на основе винилпропаргильных галогенидов, также гладко реагируют с карбонильными соединениями с образованием винилпропаргильных карбинолов [139].



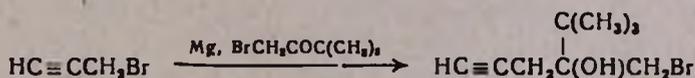
Выходы продуктов заметно снижались при применении кетонов. Здесь интересен и тот факт, что наряду с винилпропаргильными карбинолами получают также спирты бутатриенового строения.

Следуя Фишеру, образование ацетиленовых и алленовых спиртов можно объяснить исходя из представлений циклического переноса электронов по схеме [139].

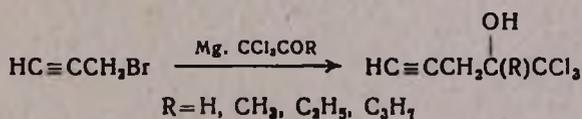


Рядом авторов [140—142] было установлено, что пропаргильные реагенты Гриньяра с карбонильными соединениями дают смесь эритро- и treo-изомеров алкиловых спиртов.

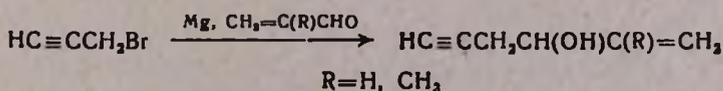
Интересно, что при взаимодействии с пропаргильными реагентами Гриньяра α -галогидокетонов атом галоида в реакции не участвует. Так, из пропаргилмагнийбромида и α -бромпинаколина образуется 2,2-диметил-3-бромметил-5-гексин-3-ол [143].



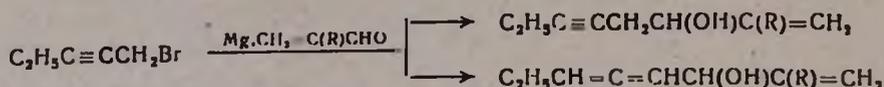
В другой работе [144] сообщается, что пропаргилмагнийбромид с хлоралем или трихлорметилалкилкетонами дает галогеналкиловые спирты с хорошими выходами.



Пропаргильные реагенты Гриньяра с α,β -ненасыщенными альдегидами реагируют с образованием продуктов присоединения по карбонилу [145]:

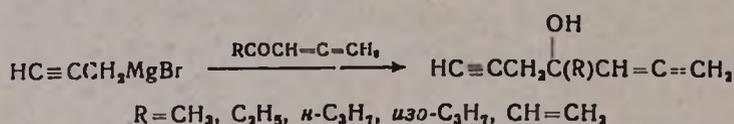


Установлено, что ацетали менее реакционноспособны в реакциях с реагентами Гриньяра, чем альдегиды. Интересно, что в случае этилпропаргилмагнийбромида получается смесь ацетиленового и алленового спиртов почти в равных количествах.



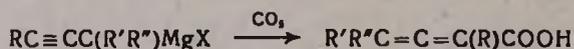
При взаимодействии ряда α,β -ненасыщенных кетонов с пропаргилмагнийбромидом аналогично соответствующим альдегидам получают продукты присоединения по карбонилу [146].

Аналогичным образом [62] осуществлен синтез пропаргилалленилкарбинолов из пропаргилмагнийбромида и ряда алкилалленилкетонв с выходом 50—60%.

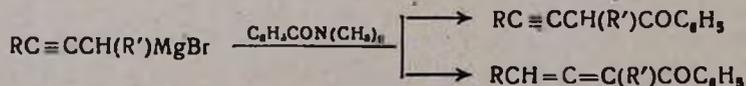


И наконец, совсем недавно Малакрия и Румезтан [147], используя реакцию пропаргильных реагентов Гриньяра с рядом ненасыщенных карбонильных соединений, синтезировали аналог душистого вещества жасмона.

Реакции пропаргильных реагентов Гриньяра с другими электрофилами. Имеются сообщения о том, что реагенты Гриньяра, полученные из пропаргильных галогенидов, в реакции с двуокисью углерода в большинстве случаев образуют одноосновные кислоты алленового строения [148—151].



Однако, по данным ряда других авторов, из первичных реагентов Гриньяра ($\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$) и двуокиси углерода почти всегда образуется смесь карбоновых кислот ацетиленового и алленового строения [118, 125, 149—151], причем их соотношение во многом зависит от пространственных препятствий, создаваемых заместителями в исходном галогениде. Бишо с сотр. [152] сообщили, что конденсация замещенных пропаргилмагнийбромидов с диметилбензоамидом проходит с частичной пропаргильной перегруппировкой и приводит к смеси ацетиленовых и алленовых кетонов.



Совсем недавно было показано, что реагенты Гриньяра, полученные из винилпропаргильных хлоридов, гладко реагируют с оксиранами с

6. A. L. Henne, H. Chanan, A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 63, 3474 (1941).
7. H. Gilman, J. H. McGlumpy, Bull. soc. chim. France, 1928, 1322.
8. W. G. Young, G. Ballau, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 61, 12 (1939).
9. W. G. Young, J. F. Lane, A. Loshokoff, S. Winsteln, J. Am. Chem. Soc., 59, 2441 (1937).
10. W. G. Young, A. N. Prater, S. Winsteln, J. Am. Chem. Soc., 55, 4908 (1933).
11. R. Barré, J. Defentigny, Can. J. Research, 27B, 716 (1949).
12. J. F. Lan, J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 66, 543 (1944).
13. J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 67, 148 (1945).
14. K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 72, 218 (1950).
15. W. G. Young, J. D. Roberts, H. Wax, J. Am. Chem. Soc., 67, 841 (1945).
16. J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 81, 1769 (1959).
17. G. M. Whitesides, I. E. Nordlander, J. D. Roberts, Disc-Faraday Soc., 34, 185 (1962).
18. D. A. Hutchison, K. R. Beck, R. A. Benkeser, J. B. Grutzner, J. Am. Chem. Soc., 95, 7075 (1973).
19. W. G. Young, A. N. Prater, J. Am. Chem. Soc., 54, 404 (1932).
20. W. G. Young, L. Richards, J. Azurlose, J. Am. Chem. Soc., 61, 3070 (1939).
21. K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 72, 215 (1950).
22. T. W. Campbell, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 69, 688 (1947).
23. В Яворский, ЖРХО, 40, 78 (1908).
24. В. Яворский, ЖРХО, 40, 1946 (1908).
25. В. Якубович, ЖРХО, 44, 1858 (1912).
26. И. Мацуревич, ЖРХО, 43, 973 (1911).
27. И. Мацуревич, ЖРХО, 46, 13 (1914).
28. В. Кузьмин, ЖРХО, 41, 1314 (1909).
29. Б. Тарасов, ЖРХО, 41, 1309 (1909).
30. Ю. И. Юценко, Зап. Ин-та химии Укр. АН, 5, 101 (1938).
31. А. Д. Петров, В. В. Власов, ЖОХ, 9, 2138, 1939).
32. Е. Гришкевич-Трохимовский, ЖРХО, 48, 680 (1916).
33. Е. Гришкевич-Трохимовский, ЖРХО, 41, 1326 (1909).
34. А. Д. Петров, М. В. Виттих, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 238 (1944).
35. Я. М. Слободин, ЖОХ, 8, 241 (1938).
36. А. Семенцова, П. Конохова-Добрыш, ЖРХО, 43, 990 (1911).
37. А. Карташев, ЖОХ, 62, 1083 (1930).
38. Д. Клименко, ЖРХО, 43, 212 (1911).
39. Ж. И. Иоцич, ЖРХО, 42, 1082 (1910).
40. Н. Д. Корюкина, ЖРХО, 43, 208 (1911).
41. А. Орлов, ЖРХО, 44, 1868 (1912).
42. H. Gilman, E. B. Towne, H. L. Jones, J. Am. Chem. Soc., 55, 4689 (1933).
43. L. Miglinac-Groizeleaz, Bull. soc. chim. France, 1963, 1449.
44. H. H. Inhoffen, F. Bohlemann, E. Reinfeld, Chem. Ber., 82, 313 (1949).
45. O. Kuhn-Houo, Compt. rend., 208, 528 (1939).
46. O. Kuhn-Houo, Ann. chim., 13, 175 (1940).
47. W. G. Young, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 66, 2131 (1944).
48. F. Barbot, Ph. Miglinac, Compt. rend., 272, 1682 (1971).
49. F. Barbot, Ph. Miglinac, Bull. soc. chim. France, 1977, 113.
50. M. Cherest, H. Felkin, C. Frajarman, Tetrah. Lett., 1971, 379.
51. M. Cherest, H. Felkin, Tetrah. Lett., 1971, 383.
52. R. A. Benkeser, W. E. Broxterman, J. Am. Chem. Soc., 91, 5162 (1969).
53. H. Felkin, C. Frajarman, Tetrah. Lett., 1970, 1045.
54. П. С. Пелькис, Уч. зап. Ин-та химии Укр. АН, 3, 45 (1936).
55. П. С. Пелькис, Э. Н. Паценко, Уч. зап. Ин-та химии Укр. АН, 6, 311 (1940).
56. И. Н. Назаров, Д. И. Казниавишли, Сб. статей по общей химии, т. 2, М., Изд. АН СССР, 1953.

57. L. W. Butz, E. W. Butz, A. M. Gaddis, *J. Org. Chem.*, **5**, 171 (1940).
58. А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **4**, 628 (1955).
59. H. R. Henze, B. B. Allen, W. B. Leslie, *J. Org. Chem.*, **7**, 326 (1942).
60. Б. Н. Дашкевич, С. С. Жудер, ДАН СССР, **103**, 85 (1956).
61. C. Blomberg, F. A. Hartog, *Synthesis*, **1974**, (1977) 18.
62. M. Bertrand, J. Le Gras, *Bull. soc. chim. France*, **1962**, 2136.
63. G. Richey, M. Pecque, *Compt. rend.*, **C**, **278**, 1519 (1974).
64. H. Felkin, G. Swlerzewski, *Tetrah.*, **31**, 2735 (1975).
65. W. G. Young, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 649 (1946).
66. А. Н. Крутман, ЖОХ, **22**, 1342 (1952).
67. J. H. Houben, *Chem. Ber.*, **36**, 2897 (1903).
68. L. Bateman, J. I. Cuneen, J. M. Fabin, H. P. Koch, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 936.
69. L. Bateman, J. I. Cuneen, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 941.
70. H. Kwart, R. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5403 (1954).
71. S. Cohen, A. Yoge, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2013 (1976).
72. H. Gilman, St. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1825 (1927).
73. R. L. Letsinger, A. W. Shnlzer, *J. Org. Chem.*, **16**, 704 (1951).
74. C. Samuel, Y. Amnon, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2013 (1976).
75. R. L. Letsinger, J. G. Traynham, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 849 (1950).
76. Reformatsky, Grischkewltst, Trochlmawsku, Semenzov, *Chem. Ber.*, **44**, 1885 (1911).
77. Ch. D. Hurd, H. T. Bolleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 699 (1933).
78. H. Ph. Dangand, G. Linstrumelle, *Tetrah. Lett.*, **1978**, 191.
79. S. P. Mulliken, R. L. Wakeman, H. T. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1605 (1935).
80. J. Colonge, G. Pollane, *Bull. soc. chim. France*, **1955**, 953.
81. А. Д. Петров, В. А. Сушинский, Л. Д. Коновальчиков, ЖОХ, **25**, 1566 (1955).
82. М. А. Чельцова, Е. А. Чернышев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 522 (1955).
83. А. П. Мещеряков, Е. И. Эрзютова, ДАН СССР, **85**, III (1952).
84. H. Partselle, *Comp. rend.*, **150**, 1056 (1910).
85. R. Lesplean, *Comp. rend.*, **144**, 1161 (1907).
86. M. S. Kharach, Ch. F. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **9**, 353 (1944).
87. H. Gilman, M. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 554 (1923).
88. H. Gilman, J. H. McGlumphy, *Rec. trav. chim.*, **47**, 418 (1928).
89. H. Gilman, J. M. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 423 (1926).
90. H. Lepmkupf, D. Reinehr, *J. Organomet. Chem.*, **34**, № 1, 1 (1972).
91. H. Felkin, D. Unpleby, H. Edward, W. Ernest, *Tetrah. Lett.*, **1972**, 2285
92. W. Von Rein Frederick, W. Richey, G. Herman, *Tetrah. Lett.*, **1971**, 3777.
93. R. Gaertner, *Chem. Rev.*, **45**, 493 (1949).
94. J. Munch-Petersen, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 471.
95. А. А. Ахрем, И. С. Левина, Ю. А. Тугов, Алкилирование непредельных карбонильных соединений реактивами Гриньяра, Минск, 1973.
96. G. Davlaud, Ph. Miginiace, *Tetrah. Lett.*, **1971**, 3251.
97. M. Cherest, H. Felkin, G. Frajerman, L. Glaude, G. Rousst, G. Swerozewski, *Tetrah. Lett.*, **1966**, 875.
98. G. Holmberg, S. Rainer, *Acta chem. Scand.*, **24**, № 1, 3490 (1970).
99. J. J. Etsch, R. D. Comfort, *J. Organomet. Chem.*, **43**, 17 (1972).
100. J. Munch-Peterson, J. P. Müller, S. Refn, *Acta chem. Scand.*, **13**, № 1, 1955 (1959).
101. М. В. Кузнецов, Н. Х. Гузенок, ДАН УССР, **1969**, 908.
102. В. Я. Починок, ЖОХ, **16**, 1303 (1946).
103. H. G. Richey, S. S. Szucs, *Tetrah. Lett.*, **1971**, 3785.
104. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН СССР, **80**, 761 (1951).
105. K. Baum, D. A. Lordal, J. S. Horn, *J. Org. Chem.*, **43**, 203 (1978).
106. H. Sakurai, Y. Kudo, H. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49**, 1433 (1976).
- F. L. Krupa, *Comp. Rend.*, **592** (1946).

108. H. Gilman, E. A. Zuech, J. Am. Chem. Soc., 79, 4560 (1957).
109. R. J. P. Corriu, I. P. Masse, J. Chem. Soc., 1970, 213.
110. P. R. Austin, J. Am. Chem. Soc., 53, 3514 (1931).
111. G. Grättner, E. Krause, J. Am. Chem. Soc., 415, 338 (1918).
112. Th. F. Winnill, J. Chem. Soc., 1912, 718.
113. M. S. Kharach, S. Swartz, J. Org. Chem., 3, 405 (1938).
114. B. Warren, A. Eugene, J. Organomet. Chem., 29, № 4, 954 (1964).
115. V. Gringnard, Ch. Gourtot, Compt. rend., 154, 361 (1912).
116. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, А. В. Цыбинь, К. Баие, Изв. АН СССР, ОХН, № 7, 1586 (1978).
117. C. Prevost, P. Seguin, J. Chaudler, A. Valette, M. Gonge, S. Catala, M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. France, 1953, 19.
118. M. Gaudemar, Ann. chim., 1, 161 (1956).
119. C. Prevost, M. Gaudemar, J. Honigberg, Comp. rend., 230, 1186 (1950).
120. M. Gaudemar, Compt. rend., 233, 641 (1951).
121. L. Grozdeau-Miglnac, Comp. rend., 248, 119 (1959).
122. L. Miglnac, Compt. rend., 247, 2156 (1958).
123. J. H. Ford, C. D. Thompson, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 57, 2619 (1935).
124. G. F. Hennlon, C. V. DiGiovanna, J. Org. Chem., 31, 970 (1966).
125. Р. Я. Левицки, Е. А. Викторова, Усп. Хим. 27, 162 (1958).
126. C. Prevost, M. Gaudemar, L. Miglnac, F. Bardone, M. Gaudemar, M. Andrac, Bull. soc. chim. France, 1959, 679.
127. J. L. Moreau, M. Gaudemar, Bull. Soc. chim. France, 1970, 2175.
128. M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1962, 974.
129. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 623 (1974).
130. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 750 (1978).
131. J. G. Stampfli, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 53, 4057 (1931).
132. Химия алкенов, под ред. С. Патай, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 641 и 650.
133. Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
134. А. Норман, ЖВХО, 1972, 363.
135. L. Cromble, A. G. Yacklin, J. Chem. Soc., 1955, 1740.
136. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, I. M. S. Wallis, J. Chem. Soc., 1949, 2696.
137. G. Fontalne, C. Andre, C. Jollvet, P. Maitte, Bull. soc. chim. France, 1963, 1447.
138. M. Gaudemar, J. Moreau, Bull. soc. chim. France, 1968, 5037.
139. М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 791 (1975).
140. M. Karila, M. Captau, W. Chodkiewicz, Compt. rend., 269, 342 (1969).
141. M. Karila, M. Captau, W. Chodkiewicz, Bull. soc. France, 1973, 3371.
142. M. C. Roumestant, J. P. Dolcere, J. Gore, Bull. soc. chim. France, 1974, 1124.
143. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, А. С. Казимов, ЖОХ, 46, 855 (1976).
144. F. Bardone-Gaudemar, Comp. rend., 243, 1895 (1956).
145. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. К. Хабибова, Азерб. хим. ж., 1977, 61.
146. С. Ф. Караев, Я. А. Дадашева, Азерб. хим. ж., 1977, 131.
147. M. Malacria, M. C. Roumestant, Tetrah., 33, 2813 (1977).
148. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Реакции и методы исследования органических соединений, М., 1970 т. 21, стр. 90.
149. J. H. Wotiz, J. S. Matthews, J. Org. Chem., 20, 155 (1955).
150. J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., 72, 1639 (1950).
151. D. R. Taylor, Chem. rev., 67, 317 (1967).
152. D. C. Bishop, S. C. R. Meacock, W. R. N. Williamson, J. Chem. Soc., 1966, 670.
153. М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж. 30, 728 (1977).