

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРОТОТРОПНЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВ

Ш. О. БАДАНЯН, Г. Р. МХИТАРЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. К. ВАРДАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1980

В в е д е н и е

Среди катиотропных перегруппировок особый интерес представляют прототропные изомеризации ацетиленовых соединений, приводящие в основном к производным кумулированных диенов или изомерных алкинов. Химию прототропных изомеризаций особенно интенсивно начали изучать в последние годы, что обусловлено появлением в арсенале современной органической химии более надежных методов построения и установления структур сложных непредельных молекул. Вопрос прототропии вообще актуален также в связи с изучением сравнительной подвижности протонов при наличии различных внутримолекулярных функций в молекуле. Следует отметить, что в литературе косвенно были освещены прототропные изомеризации ацетиленов [1—4]. При этом мало было обращено внимания на вопросы многоступенчатой прототропной изомеризации, приводящей к структурным изомерам исходных соединений или производным сопряженных диенов. Рассмотрению этого вопроса была посвящена всего одна статья Bushby [5]. Однако накопившийся за последующие годы огромный материал по прототропным изомеризациям ацетиленов требовал его систематизации и обобщения, что мы и предприняли в предлагаемой статье.

I. Прототропия в алкинах

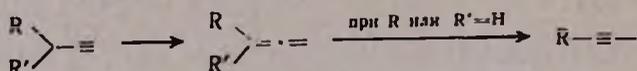
Прототропия в алкинах впервые обнаружена Фаворским в 1886 г. Было установлено, что перемещение тройной связи может протекать по двум направлениям. По первому из них она под влиянием спиртовых щелочей перемещается в центр молекулы, т. е. 1-алкины превращаются в 2- или 3-алкины [6—8] и т. д.



Второе направление прототропии—обратное, осуществляется под действием натрия [9—14].



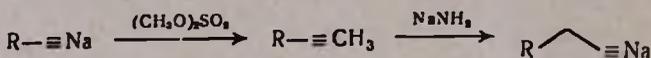
Механизм миграции тройной связи требует участия интермедиага алленового строения [6—8], который в случае дизамещенных терминальных ацетиленов является конечным продуктом.



Впоследствии Бургелем успешно был применен амид натрия для превращения интернал ацетиленов в терминальные изомеры [15—17].



Указанные свойства натрия и его производных в дальнейшем были использованы им для последовательного удлинения углеродной цепи алкинов по схеме [18—19]



Таким образом, реакции прототропной изомеризации алкинов Фаворского и Фаворского—Бургеля явились хорошими методами получения алленов и ацетиленов, широко применяемых в препаративной органической химии [20—22, 24, 25].

Прототропные изомеризации алкинов были частично обсуждены в ранних работах Джекобса [26], а также Левиной и Викторовой [27]. Эти вопросы были затронуты также в работах других авторов, занимающихся химией ацетиленов и алленов [28—33].

1. 1. В углеводородах. Из многочисленных литературных данных известно, что при дегидрогалогенировании поли- и винилгалогенидов сильными основаниями ожидаемые ацетиленовые соединения спонтанно превращаются в изомерные аллены [31, 32]. Было установлено, что дизамещенные ацетилены в основной среде (едкие щелочи + спирт) намного труднее вступают в реакцию прототропной изомеризации, чем их терминальные аналоги [32, 34, 35].

Известно, что прототропная изомеризация пентинов приводит к шести изомерам, которые на основании термохимических расчетов по стабильности располагаются в следующем ряду: 1-пентин < 1,2-пентадиен < 2,3-пентадиен < 2-пентин < 1,4-пентадиен < 1,3-пентадиен. В этой серии наиболее устойчив 1,3-пентадиен. И действительно, установлено, что диены стабильнее ацетиленов и алленов и образуются в условиях термодинамического контроля. Однако обычно проводимые под кинетическим контролем прототропные изомеризации ацетиленов показали, что соотношение продуктов зависит как от природы, так и от количества используемых оснований. Этим обусловлено превращение 1-алкинов в присутствии 4 *n* спиртового раствора едкого кали при 170° в 2-алкины,

Эти, а также нижеприведенные данные показывают, что направленные перемещения кратной связи при прототропии непосредственно зависят от электронной природы заместителей. Так, было установлено, что если конечные продукты стабилизируются посредством сопряжения, то прототропия в основном приводит к образованию таких систем [53, 60, 65—73]. Обусловлено это снижением потенциальной энергии системы, т. е. стабилизацией за счет сопряжения. Порой система стабилизируется до такой степени, что основность аминов, например, триэтиламина, достаточна для превращения арилзамещенных ацетиленов в аллены [74]. Обратная картина наблюдается в случае, когда заместитель в пропаргильном положении проявляет электроакцепторность [49, 75—78].

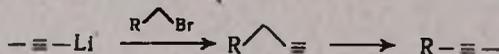
Совсем недавно Брауном с сотр. обнаружен универсальный катализатор для превращения интернальных алкинов в терминальные ацетилены (этим катализатором является 3-аминопропиламид калия). Примечательно, что изомеризация протекает при комнатной температуре и с высокими выходами [79, 80].

Следует отметить, что во многих случаях прототропные изомеризации протекают неселективно и приводят, как уже было сказано, к смеси продуктов, причем часто весьма трудно заранее определить направление перемещения кратной связи. Примечательно, что применение оптически активных оснований (например, *brucine*) способствует асимметричному протеканию процесса, т. е. образованию оптически активных алленов [62].

Для прототропных превращений ацетиленов и алленов были использованы также комплексные катализаторы и окиси металлов. Так, по данным американского патента [81], аллены в присутствии щелочных металлов [Na, K, но не Li], осажденных на окиси алюминия, с хорошими выходами превращаются в монозамещенные ацетилены.

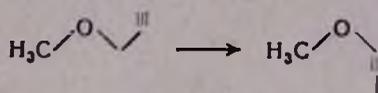


Как показывают вышеприведенные данные, а также сообщения ряда других авторов [82—85], многие реакции ацетиленовых соединений в присутствии оснований протекают через промежуточное образование алленов. В связи с этим интересно отметить, что при нуклеофильном замещении ацетиленидом лития [86] происходит частичная изомеризация образующихся 1-алкинов в 2-алкины.



Обычно представляется, что при прототропии ацетиленов сначала происходит отрыв протона под действием основания и дальнейшее связывание последнего с третьим углеродом системы [34, 87]. На основании экспериментальных данных допускается, что в некоторых случаях процесс носит внутримолекулярный характер [88].

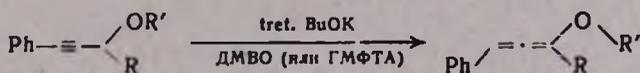
1. 2. В эфирах и тиоэфирах. Еще в 1959 г. Аренсом и Нуи было установлено, что метилпропаргильный эфир при нагревании с твердым едким кали превращается в метилпропинильный изомер [89].



Позже было сообщено о подобной изомеризации алкильных и арильных эфиров пропаргильного типа, осуществляемой в сильнощелочной среде [90, 91].

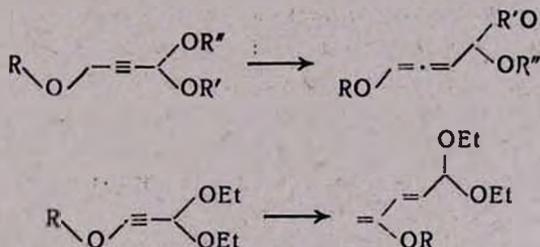


Выбором агента изомеризации и подходящего растворителя перегруппировку α -ацетиленовых эфиров удалось остановить на стадии образования алленовых эфиров [92].

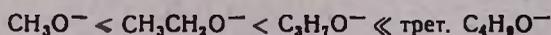


Прототропия ацетиленовых бис-эфиров с помощью бутиллития протекает с образованием бутатриеновых эфиров [93].

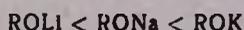
Было установлено, что ацетали подобного строения изомеризуются в производные аллена или диена [93].



Следует отметить, что, по мнению Мантione, для превращения ацетиленовых эфиров в алленовые изомеры необходимо применение сильных оснований [94]. При этом было установлено, что для данного металла алкоголят-ионы по своей эффективности в качестве изомеризационных агентов могут располагаться в следующем ряду [95, 96]:



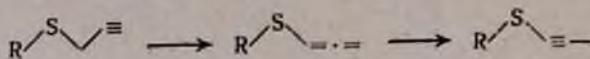
а для данного спирта алкоголяты располагаются в такой последовательности:



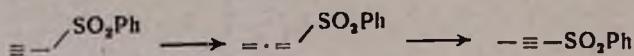
Исходя из этих данных авторы заключают, что трет.бутилат калия—наиболее подходящий катализатор для прототропной изомеризации [96, 97].

Как и ожидалось, аллены в качестве конечных продуктов реакции можно выделить в том случае, если превращение их в производные пропина протекает медленно [98].

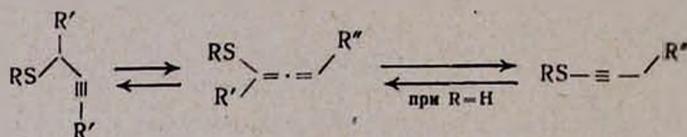
Функционально замещенные ацетилены сравнительно легко подвергаются прототропии. Это наглядно видно на примере непредельных тиоэфиров, для изомеризации которых достаточно нагревание до 40° [99].



Аналогично ведут себя пропаргильные сульфозиферы [72, 100].

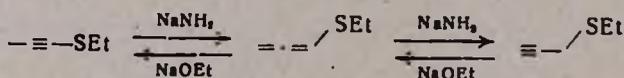


Подобно пропаргильным эфирам, при прототропии ацетиленовых тиоэфиров образующиеся промежуточные алленовые соединения, в зависимости от характера заместителей и условий реакции, можно выделить или превратить в алкилтиоэфиры [71, 73, 90, 101—105].



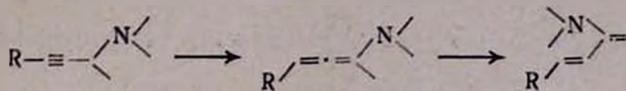
Причем интересно, что α -замещенные алкилтиоэфиры целиком превращаются в алленовые даже в присутствии каталитических количеств оснований. Некоторым авторам [88] удалось, используя амиды щелочных металлов, превратить ацетиленовые эфиры в алленовые с приличными выходами. Здесь уместно заметить и то, что применение эквимолекулярных количеств амидов щелочных металлов создает возможность алкилирования алленового карбаниона различными электрофилами [101—103]. В случае незамещенных аналогов реакция протекает медленно и вследствие образования ацетиленидов равновесие смещается в сторону терминальных ацетиленов.

Следует отметить, что иногда о прототропии пропаргильных эфиров в алленовые судят без их выделения, по данным ИК спектроскопии [106] и по их превращениям в производные кротонового альдегида [107]. В ряде случаев, особенно при проведении прототропии в присутствии амидов натрия, калия, а также алкиллития, получается термодинамически менее стабильный конечный продукт. Это специально исследовано на примере алкилтиоэфиров [102, 108—113], где показано, что сначала образуется металлоорганическое производное алленового эфира, которое можно гидролизовать в соответствующие аллены. Последние, в свою очередь, при помощи этих же оснований превращаются в пропаргильный тиоэфир. Далее выяснено, что промежуточный аллен и конечный тиоэфир в присутствии слабых оснований легко превращаются в исходное соединение.

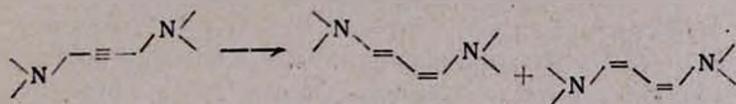


Наконец, отметим, что в литературе имеются данные о прототропии бис-пропаргильных сульфидов [100, 110, 110], причем подчеркивается, что реакция протекает хорошо в присутствии трет.бутилата калия.

1.3. В аминах, спиртах и кетонах. Ацетиленовые амины также вступают в реакцию прототропной изомеризации. Так, было установлено, что 1-бутиламин-3 [116] или его производные [117] в присутствии щелочных металлов превращаются в диенамины.

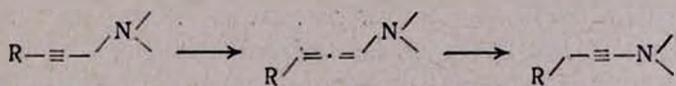


Подобным образом производные ацетиленовых аминов [118] посредством прототропии изомеризуются в диенамины. Примечательно, что ацетиленовые диенамины в присутствии щелочных металлов [119] и трет.бутилата калия в диметилсульфоксиде [120] гладко переходят в дисаминамины.



Анжело [120] установил, что 1,4-бис-дифениламинобутин дает при этом смесь *цис-цис*- и *цис-транс*-диаминодиенов в соотношении 3 : 7. Им приводится подробная схема указанного превращения.

В последние годы было установлено, что в присутствии амидов щелочных металлов в жидком аммиаке пропаргильные амины с хорошими выходами изомеризуются в инамины [22, 59, 68, 121, 122].



Следует отметить, что в ряде случаев были выделены промежуточные енамины алленового строения [68].

Для прототропных изомеризаций подобного типа были использованы различные основания, растворители. В частности, Кадью с сотр. [69] удалось варьированием пары растворитель—основание составить ряд по возрастанию их эффективности.

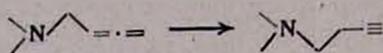
(KOH или C_2H_5ONa)— C_2H_5OH \ll KOH—ТГФ \ll KOH—ДМСО $<$ трет. C_4H_9OK —ДМСО

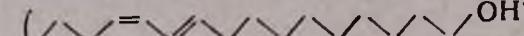
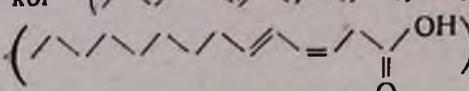
Отметим, что первый пример получения инамина из пропаргил-аминов прототропной изомеризацией последних принадлежит Цаугу с сотр. [123].

Из приведенного видно, что тройная связь перемещается вдоль цепи к азоту. Относительно обратного перемещения кратной связи в ацетиленовых аминах в литературе имеется единственное сообщение с описанием данного процесса в присутствии натрия [124, 125].

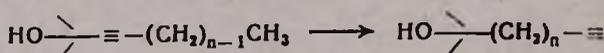


Аналогично 4-диалкиламино-1,2-бутадиен приводит к тому же амину [126].

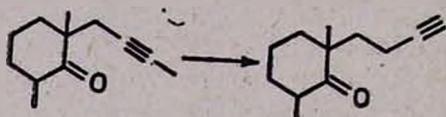


Известно, что ряд непредельных спиртов и кислот является феромонами животных [127]. Для синтеза двух из них — "bombykol" () и "megatonic Acid" () — в качестве предшественников

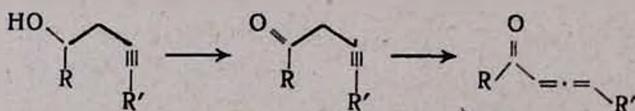
применяются терминально замещенные ацетиленовые спирты, которые, в свою очередь, получают прототропной изомеризацией более доступных вицинально замещенных алкинолов с помощью 3-аминопропиламида калия [128—130].



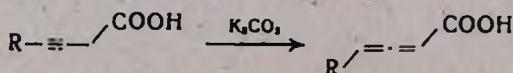
Подобным образом метилпропаргилциклогексанон при кипячении с амидом натрия в толуоле изомеризуется в 1-бутинилциклогексанон [131].



Среди реакций прототропных изомеризаций ацетиленовых соединений в алленовые особый интерес представляют также те, которые протекают спонтанно при превращениях функционально замещенных ацетиленов. В качестве примера к сказанному можно привести образование алленильных кетонов при окислении ряда пропаргильных спиртов окисью хрома [132—139].



1.4. В кислотах и других производных. Электроноакцепторные группы (нитрильная, карбоксильная) в соседстве с углеродом, связанным с мигрирующим протоном, придают ему большую подвижность [53, 65, 132, 140—143]. Весьма интересно, что α,β -алленовые кислоты получают в ощутимых количествах лишь при изомеризации ацетиленовых кислот, содержащих в качестве заместителя водород, фенильную и карбоксильную группы [53—55].



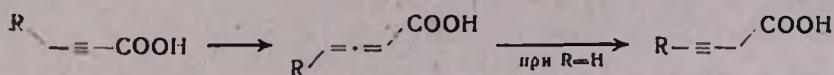
Возможно, алкильные группы в этом положении дестабилизируют промежуточный алленовый карбанион, вследствие чего дальнейшая прототропия становится невозможной.

В отличие от ацетиленовых кислот, их эфиры довольно гладко вступают в реакцию прототропной изомеризации [52, 53, 56, 144].



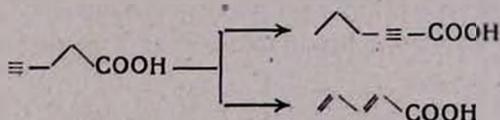
Приведенные превращения обычно проводят в присутствии углекислого калия.

α,β -Непредельные кислоты способны подвергаться прототропии лишь в присутствии сильных оснований, например, амида натрия, и конечными продуктами при этом являются β,γ -непредельные кислоты [145].



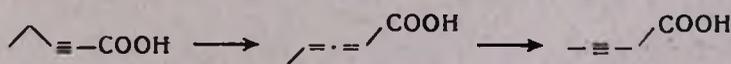
В противоположность этому арил- или карбоксилзамещенные β,γ -ацетиленовые кислоты хорошо изомеризуются в алленовые аналоги [146—148].

По сообщениям Джонса и сотр., 1-бутинилкарбоновая кислота (γ -ацетиленовая кислота) в присутствии едкого кали превращается в смесь диеновой и этилпропиоловой кислот [65].



Имеются данные о том, что изомеризации аналогичного типа протекают и в присутствии едкого натра [22].

Интересно, что прототропия этилпропиоловой кислоты— α,β -ацетиленовой кислоты—в присутствии едкого натра приводит к β,γ -ацетиленовой кислоте [77].



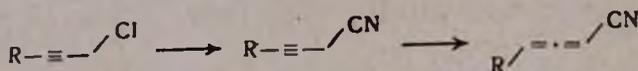
На основании кинетики реакции, а также наблюдаемого изотопного эффекта (при проведении изомеризации в D_2O) авторы пришли к выводу, что процесс протекает через промежуточный карбанион.

Ввиду того, что часто прототропные изомеризации протекают нерегиоселективно и приводят к смеси продуктов, трудно бывает заранее определить направление перемещения кратной связи. Например, совершенно неожиданно нижеприведенное равновесие смещено в сторону образования β,γ -непредельной кислоты [65, 77].

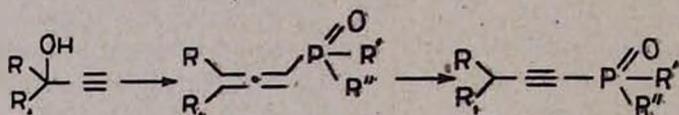


Весьма важно, что ацетиленовые кислоты с *бис*-замещенной тройной связью в присутствии 3-аминопропиламида калия изомеризуются с образованием смеси труднодоступных непредельных кислот с терминальной ацетиленовой группировкой [128].

Наконец, имеется ряд сообщений о том, что при реакциях нуклеофильного замещения первичных пропаргильных галогенидов [140—142, 149] наблюдается спонтанное превращение образующихся ацетиленовых кислот в алленовые.



Значительный интерес представляет подобного типа прототропия алленилфосфонатов—продуктов взаимодействия производных трехвалентного фосфора с пропаргильными спиртами в присутствии органических оснований, в алкинилфосфонаты [150—166].

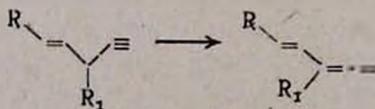


Отметим также, что, аналогично вышеприведенным ацетиленовым соединениям, в соответствующие алленовые аналоги изомеризуются кислород-, кремний-, селен-, теллурсодержащие ацетилены [90, 91, 98, 121, 167—169]. Прототропные изомеризации указанного типа соединений рекомендуется проводить при помощи амида натрия [101, 170, 172] или лития [170, 171].

II. Прототропия в енинах и диенах

Большой интерес представляют прототропные изомеризации в высокопредельных системах. Это фактически наиболее рациональный метод получения алленовых соединений, одновременно содержащих в молекуле и другие кратные связи.

II. 1. В углеводородах. В соседстве с винильной группой протон приобретает сравнительную подвижность, чем и объясняется довольно легкая изомеризация алкенилацетиленов в производные винилаллена [51, 173—176].



Изучением кинетики указанного превращения, протекающего в спиртовых растворах едких щелочей, было выяснено, что реакция описывается уравнением второго порядка, куда входят концентрации основания и енина. Эти данные, а также определение ряда других пара-

метров привели авторов к заключению, что процесс протекает с промежуточным образованием карбаниона пропаргил-алленильного типа [177—180]. Было выяснено, что прототропные изомеризации соединений приведенного строения протекают селективно и при умеренных условиях получают винилаллены с большой степенью чистоты [177, 178].

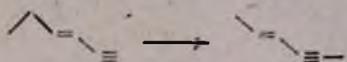
Сообщается, что при проведении изомеризации аллилацетилен в так называемых суперосновных средах (трет.бутилат калия в ДМСО) реакция не останавливается на стадии образования винилаллена. Продуктами реакции являются сопряженные енины [181]



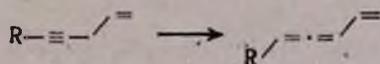
в то время как при нагревании в присутствии едкого натра в метаноле то же самое соединение образует винилаллен с хорошим выходом [181].



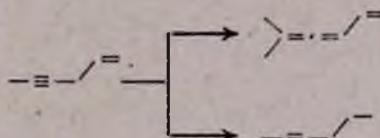
Аналогично в ДМСО в присутствии трет.бутилата калия 3-гексен-1-ин изомеризуется в 4-гексен-2-ин [182].



Высокая подвижность водорода в 1,4-енинах была использована также для превращения алкилаллилацетиленов в еналены [147, 148, 177].



Весьма важно сообщение [88, 181] о том, что изомеризация метилаллилацетилен в аналогичных условиях не останавливается на стадии образования винилаллена. Так, было установлено, что метилаллилацетилен можно целиком превратить в метилпропенилацетилен [183—184].



Анализ кинетических кривых позволил авторам заключить, что щелочная изомеризация 1-гексен-4-ина, приводящая к образованию 1,3,4-гексатриена и 2-гексен-4-ина, протекает как параллельно-последовательный процесс. Установлено также, что в щелочной среде винилаллен изомеризуется в 2-гексен-4-ин [183].

По данным многих авторов [148, 173, 176, 180], в ряде случаев имелась возможность выделения первичных продуктов прототропии—1,5-замещенных аллилацетиленов.



При этом было зафиксировано также образование продуктов более глубокого превращения—производных гексатриена [175].

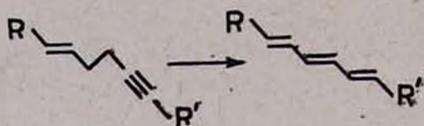
Для превращения алкил(арил), алкенил(изоалкенил)ацетиленов в сопряженные енины в качестве катализатора успешно использован диметилсульфинилкарбанион в ДМСО [185].



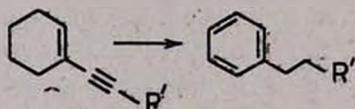
Сопряженные енины с гемминально замещенной двойной связью при нагревании в присутствии оснований посредством прототропии превращаются в структурные изомеры с тризамещенной винильной группой [186, 187].



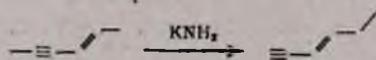
В литературе имеются данные относительно изомеризации 1,5-енинов в сопряженные триены [188].



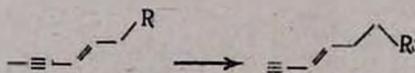
Принципиальное значение имеет также использование реакции протропной изомеризации для синтеза производных бензола [182, 182].



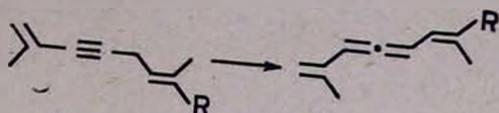
Как видно, прототропные превращения всех приведенных енинов приводят к производным дизамещенного ацетилена. Относительно перемещения тройной связи в конец цепи посредством прототропии имеется очень мало работ. Сообщается, что подобного типа изомеризация осуществляется, как и ожидалось, в условиях реакции Фаворского-Бургеля в присутствии избытка амида калия [189].



Было установлено также, что фениллитий или амид натрия способны превратить 1-фенил-2-гексен-4-ин в винилацетилен с терминальной ениновой группой [190].

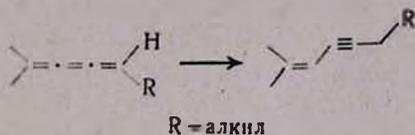


Исследование прототропии винилаллилацетиленов показало, что для протекания реакции достаточно вакуумная перегонка в присутствии основания. При этом получают диеналлены [191]

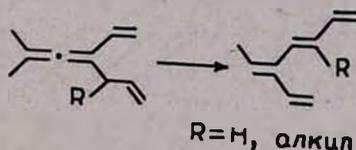


Следует отметить, что при жестких условиях диеналлен превращается в смесь диенинов [192].

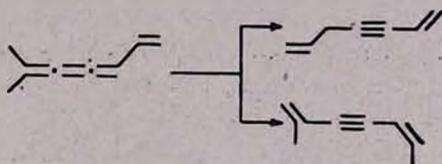
С другой стороны, бутатриены нижеприведенного строения в присутствии оснований в ДМСО или в трет.бутиловом спирте превращаются в екины [193].



В аналогичных условиях аллилпентаатриены изомеризуются в сопряженные тетраены [193].



Своеобразным примером прототропии является также катализируемая основанием изомеризация диметилвинилбутатриена в смесь диметилвинилвинилацетилена и изопропенилпропенилацетилена [192, 194].

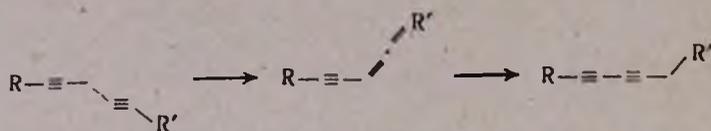


Экспериментальные данные однозначно подтвердили, что этильная группировка намного больше способствует прототропии. Свидетельством тому—чрезвычайно быстрый переход пропаргилацетилена в аллилацетилен и уже более медленное превращение последнего в сопряженный диин [195].



Несмотря на это, в литературе имеется сообщение о том, что трудно остановить реакцию прототропной изомеризации 1,4-диенов на стадии

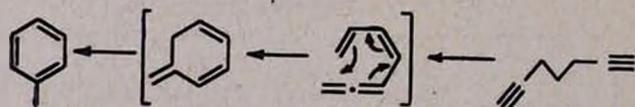
образования этинилалленов, т. к. они гладко переходят в 1,3-диены [195, 196]. Однако, по данным ряда авторов, бис-замещенные 1,4-диацетиленовые углеводороды в присутствии оснований легко изомеризуются в иналлены. Последние, в свою очередь, также посредством прототропии превращаются в сопряженные диены [43, 195, 197—199].



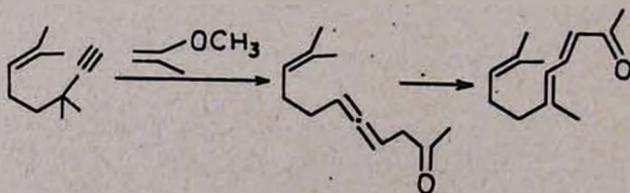
Как правило, изомеризацию проводят в присутствии алкоголятов щелочных металлов, причем при мягких условиях реакцию можно остановить на стадии образования иналлена [195, 197]. При нагревании [195, 197] или применении более сильных оснований [195, 197] получаются сопряженные диены. Здесь важно и то обстоятельство, что в случае монозамещенных 1,4-диацетиленов перемещение водорода происходит в направлении терминально замещенной тройной связи. При наличии двух заместителей продуктами прототропии являются более сопряженные иналлены или диены. Кроме того, кинетические исследования [43] показали, что прототропия арилзамещенных 1,4-диенов, по сравнению с алкильными аналогами, протекает намного быстрее, причем в случае последних особенно замедлена вторая стадия изомеризации. Это позволяет, выбором соответствующих заместителей, реакцию остановить на стадии иналленов.

Из приведенных примеров видно, что во многих случаях мы имеем дело с многоступенчатой прототропией, при которой в основном получают термодинамически устойчивые изомеры, однако истинный маршрут миграции протона предугадать трудно. Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что в условиях прототропной изомеризации в ряде случаев, в частности в производных диацетиленов, наряду с перемещением протона происходит циклизация в арены [169, 200].

Процесс представляется протекающим по схеме

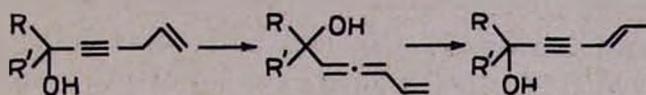


Производные ацетиленовых углеводородов легко превращаются в соответствующие диены, что и было успешно применено для получения псевдоионона [201].



Эти реакции были использованы в циклических системах для построения ануленов [189, 202].

11. 2. В спиртах, эфирах, тиоэфирах и аминах. Из литературных данных [51, 173, 175, 176] известно, что диметил- и метилэтилаллилацетиленовые карбинолы при кипячении с 5% метанольным раствором едкого натра в течение нескольких часов или в присутствии амида лития в жидком аммиаке образуют смесь еналлиеновых и пропенилацетиленовых карбинолов с исходными спиртами.



Совсем недавно было показано, что аллилацетиленовые карбинолы уже при перегонке в присутствии каталитического количества едкого кали превращаются в еналлиеновые карбинолы [203, 204], при проведении изомеризации в присутствии трет.бутилата калия, при умеренных условиях; продуктами реакции становятся пропенилацетиленовые карбинолы. Здесь важно подчеркнуть то обстоятельство, что при наличии хлорвинильной группировки, независимо от условий прототропии, процесс останавливается на стадии образования еналлиеновых карбинолов [203, 204].

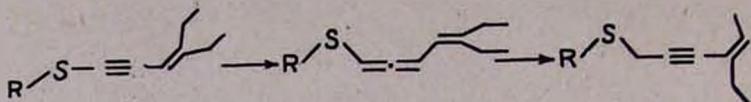
Аналогично пропаргилильм тиоэфирам [102], винилпропаргиловые [205] и этинилпропаргиловые тиоэфиры [90] в присутствии основных агентов хорошо подвергаются прототропии с образованием производных ацетиленовых тиоэфиров.



Этинилаллильные тиоэфиры также изомеризуются под действием этилата натрия в производные винилового тиоэфира [205].



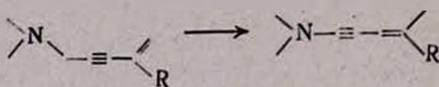
Прототропные изомеризации соединений подобного типа являются многостадийными процессами и, как уже сказано, весьма трудно установить истинный маршрут реакции. Однако, в отличие от превращений 1,4-ениновых и диеновых углеводородов, в данном случае промежуточные еналлиены невозможно было изолировать [194, 197], ибо последние очень быстро изомеризуются в сопряженные диены. Несмотря на это, при обратном перемещении кратных связей были выделены продукты первичного превращения. Так, например, Аренс и сотр. [205] показали, что нижеприведенный ениновый тиоэфир в присутствии этилата натрия через интермедиат алленового строения превращается в винилпропаргиловый тиоэфир.



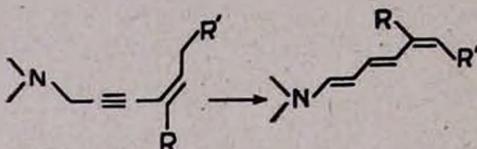
Важно отметить, что, по данным ряда авторов, алкенилпропаргильные эфиры также легко изомеризуются в алленовые аналоги [206—209].



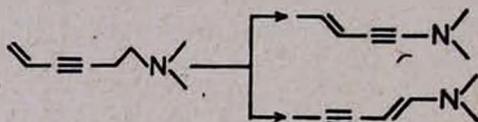
Аренсом и сотр. было показано, что винилпропаргильные амины, в зависимости от степени замещенности двойной связи, в присутствии трет.-бутилата калия в диметилсульфоксиде превращаются либо в производные инаминов, либо енаминов [210]. Так, изоалкенилпропаргильные амины гладко изомеризуются в инамины



а ениновые амины с тризамещенной кратной связью в аналогичных условиях—в енамины.



Здесь интересен тот факт, что сам винилпропаргильный амин образует смесь им- и енаминов по схеме



В работе авторы приводят подробную схему этих превращений.

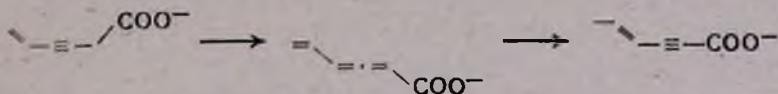
Не менее важна прототропная изомеризация этинилпропаргильных аминов и производных инаминов. [59].



II.3. В кислотах и других производных. Ранес было сказано, что электроакцепторные группы в соседстве с кратной связью способствуют прототропии. Поэтому в ряду эфиров этинилаллильных кислот прототропия осуществляется значительно легко и приводит к еналленовым производным [146].



Преобразования подобного типа гладко осуществляются во многих, намного более сложного строения, непредельных кислотах [211—214]. Заслуживает внимания прототропия винилпропаргиловой кислоты, которая в присутствии карбоната калия может быть остановлена на стадии образования винилаллена [215].



Последний, подвергаясь дальнейшей изомеризации, под действием водного раствора едкого кали образует пропенилацетиленовую кислоту.

Трудно представить, что при прототропии в единах еналлены являются единственными интермедиатами. Правда, в некоторых случаях они даже были выделены и идентифицированы. В действительности же реакция протекает более сложно и не исключается возможность образования других промежуточных соединений.

Диацетиленовые кислоты также вступают в реакцию прототропной изомеризации [216], причем по сравнению с ацетиленовыми аналогами [53, 65] процесс протекает в более мягких условиях.

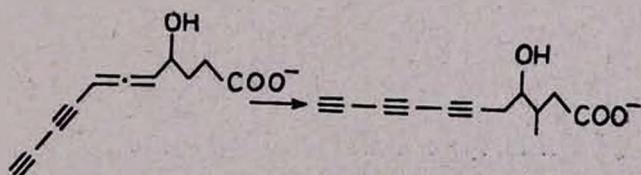


Интересно, что в случае интернальных диацетиленов прототропия протекает в обратном направлении [198].



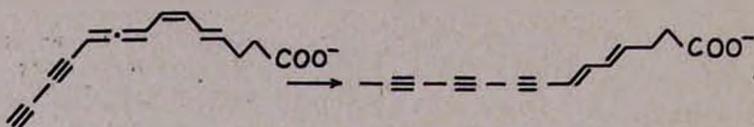
Известно также, что посредством прототропной изомеризации триацетиленовые кислоты легко превращаются в свои структурные изомеры [198, 217—218].

Природные ацетиленовые соединения, особенно кислоты, также вступают в реакцию прототропной изомеризации. Так, уже при комнатной температуре в присутствии едких щелочей они претерпевают структурные изменения [87, 219].



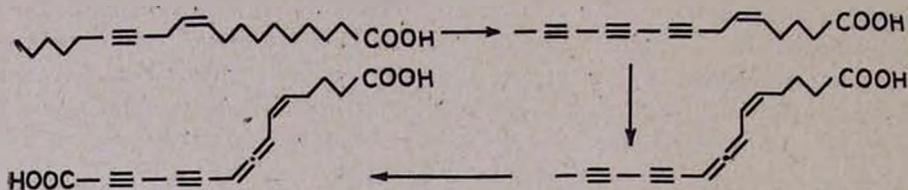
Направление прототропии, приводящее к триацетилену, по всей вероятности, обусловлено тем, что из двух sp^2 -гибридизированных водородов при аллене более подвижным является водород в соседстве с этильной группой.

В природных алленилацетиленовых соединениях имеются примеры перемещения водорода в обратном направлении [220, 221].

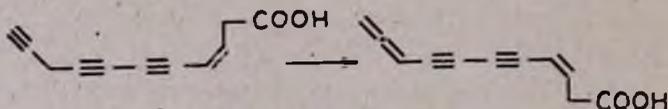


Особого внимания заслуживает то, что при прототропии имеет место обращение *цис*-заместителя при кратной связи на *транс* положение.

Предполагается, что биосинтез некоторых природных алленовых соединений, в частности крепениновой (стерепунис) кислоты, осуществляется через прототропию [222]. Она представляется следующей схемой:



Интересным примером прототропии является превращение С-дрозофилина в Д-дрозофилин [199].



Наконец, отметим, что явление прототропии в ацетиленовых соединениях было умело использовано в синтезе изополненов—близких аналогов витамина А и β-ионов [176, 223].

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Джекобс, Органические реакции, т. 5, М., Изд. «Мир», 1951, стр. 7.
2. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 7, М., Изд. «Химия» 1958, стр. 7.
3. С. А. Варганян, Ш. О. Бадальян, *усп. хим.*, 36, 1563 (1967).
4. J. H. Wotiz, Propargylic rearrangements in "Chemistry of acetylenes". Ed. by H. G. Viehe. Marcel Dekker, N. Y., 1969.
5. R. I. Bushby, *Quart. Rev.*, 24, 585 (1970).
6. А. Е. Фаворский, *ЖРХО*, 19, 414 (1887).
7. А. Е. Фаворский, *ЖРХО*, 20, 518 (1888).
8. А. Е. Фаворский, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1961, стр. 42.
9. А. Е. Фаворский, *ЖРХО*, 18, 319 (1886).
10. А. Е. Фаворский, *ЖРХО*, 19, 553 (1887).
11. А. Е. Фаворский, *ЖРХО*, 20, 445 (1888).
12. А. Е. Favorsky, *J. Pr. Chem.*, 37, 382 (1888).
13. А. Е. Фаворский, *ЖРХО*, 20, 445 (1918).

14. А. Е. Фаворский, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 979.
15. М. Bourquel, Compt. rend., 177, 823 (1923).
16. М. Bourquel, Compt. rend., 178, 1984 (1924).
17. М. Bourquel, Ann. chim., 3, 191, 325 (1915).
18. М. Bourquel, Compt. rend., 179, 686 (1925).
19. М. Bourquel, Compt. Rend., 178, 777 (1924).
20. А. W. Johnson, The chemistry of the acetylenic compounds, Vol. I, II, E. Arnold and Co, London, 1946, 1947.
21. Т. F. Rutledge, Acetylenic compounds. Preparation and substitution reactions, N-Y, 1968.
22. L. Brandsma, Preparative acetylenic chemistry, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, London, New York, 1971.
23. L. Oltner, These doct. etat. sci. phys. Univ. Paris, 1974, 112p. РЖХ, ЗЖ, 84 (1976).
24. Дж. Ф. Арнс, Усп. орг. хим., 2, 113 (1964).
25. R. S. Atkinson, Acetylenes, alkanes, allenes and alkenes, Aliphatic Chem., Vol. 2, London, 1974, p. 3. R. Horst, Diss. doct., Techn. Univ. München, 1976, 11; РЖХ, 21ж, 81Д (1977).
26. Т. L. Jacobs, Org. reactions, Vol. V, 1949, p. 1—78.
27. Г. Р. Мхитарян, канд. дис., Ереван, 1980.
28. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Усп. хим. 27, 162 (1958).
29. А. А. Петров, А. В. Федорова, Усп. хим., 33, 3 (1964).
30. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., 36, 553 (1967).
31. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Реакции и методы исследования органических соединений, М., Изд. «Химия», 1970, стр. 90.
32. D. R. Taylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
33. И. З. Эгенбург, Усп. хим., 47, 900 (1978); В. И. Есафов, Тр. Уральск. ун-та, Орган. химия, 3, 49 (1975).
34. Т. L. Jacobs, R. Akawle, R. G. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 73, 1273 (1951).
35. W. R. Moore, H. R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 85, 86 (1963).
36. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Colden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, Chem. Rev., 69, 279 (1969).
37. C. D. Hurd, R. E. Chrst, J. Am. Chem. Soc., 59, 2161 (1937).
38. J. Balvet, B. Wojtkowlak, R. Romanet, Bull. soc. chim. France, 1963, 978.
39. A. J. Hubert, J. Chem. Soc., 1965, 3118.
40. J. H. Wotiz, W. E. Billups, J. Org. Chem., 31, 2069 (1966).
41. W. Smadja, Compt. rend., 256, 2426 (1963).
42. W. Smadja, Ann. chim., 10, 105 (1965).
43. I. M. Mathal, H. Tantgucht, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 89, 115 (1967).
44. H. D. Hartan, H. W. Temple, I. D. Wicks, Texas I. Sci., 18, 166 (1966).
45. Л. В. Гурович, Г. В. Караченцев, Ю. А. Кондратьев, В. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потанов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. «Наука», 1974, стр. 351.
46. Я. Я. Виллем, Р. И. Пиквер, О. В. Сакс. Материалы III Всесоюзн. конф. по спектроскопии вакуумного ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом, Харьков, 1962.
47. Ф. И. Вилесев, Успехи фотоники, сб. ЛГУ, Л., № 1, 1969, стр. 5.
48. P. Cartier, I. E. Dubots, P. Masclet, C. Moutier, J. Electrospetrose and Related phenomena, 7, 55 (1965).
49. W. Smadja, Compt. rend., 258, 5461 (1964).
50. B. Wojtkowlak, R. Romanet, Bull. soc. chim. France, 1962, 805.
51. J. Blanc-Guenee, M. Duchon, L'Engenieries, M. Miocque, Bull. soc. chim. France, 1964, 693.
52. R. Vessiere, M. Verny, Compt. rend., 261, 1868 (1965).

53. G. Eglinton, E. R. H. Jones, S. H. Mansfield, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1954, 3197; G. Le Gras, doctoral thesis, Dlx-Marseille, 1966).
54. G. H. Mansfields, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1956, 4761.
55. J. C. Groig, M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 5356; M. Bourquel, Compt. rend., 188, 1211 (1928); 192, 686 (1931).
56. J. C. Groig, M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 3712.
57. А. Н. Чирко, К. И. Иванов, И. Г. Тищенко, Т. И. Гурко, ЖОрХ, 10, 2040 (1974).
58. A. N. Kurtz, H. F. Hamid, пат. США, 3432498; РЖХ 11и47п (1970).
59. J. L. Dumont, Compt. rend., 261, 1710 (1965).
60. A. I. Hubert, H. Reimlinger, J. Chem. Soc., (C), 1968, 606.
61. T. L. Jacobs, S. Singer, J. Org. Chem., 17, 475 (1952).
62. T. L. Jacobs, D. Danker, J. Org. Chem., 22, 1424 (1957).
63. K. Schlogl, A. Mohar, Monatsh. Chem., 93, 861 (1962).
64. T. L. Jacobs, D. Danker, S. Singer, Tetrah., 20, 2177 (1964).
65. E. R. H. Jones, G. H. Whithman, M. C. Whithing, Chem. Soc., 1954, 3201.
66. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
67. R. Skowronski, Compt. rend., 265, 606 (1967).
68. A. I. Hubert, H. G. Vlehe, J. Chem. Soc., (C), 1968, 228.
69. J. L. Dumont, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Bull. soc. Chim. France, 1967, 1197.
70. US patent 3439038; [C. A., 1969, 71, 13131].
71. G. Pourcelet, C. Georgoulls, Bull. soc. chim. France, 1964, 866.
72. C. I. M. Stirling, J. Chem. Soc., 1964, 5856.
73. G. Pourcelet, P. Cadot, Bull. soc. chim. France, 1966, 3016.
74. R. Kuhn, D. Rewicki, Chem. Ber., 98, 2611 (1965).
75. R. Mantlone, M. L. Martin, G. J. Martin, H. Normont, Bull. soc. chim. France, 1967, 2912.
76. J. Cumerman, Graig, M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 4402.
77. R. I. Bushby, G. H. Whitham, J. Chem. Soc., (B), 1969, 67; M. Julla, C. Descolns, Bull. soc. chim. France, 1964, 2541.
78. R. Mantlone, Compt. rend., 267, 90 (1968).
79. C. A. Brown, Chem. Commun., 1975, 222.
80. C. A. Brown, A. Jamashita, J. Am. Chem. Soc., 97, 891 (1975).
81. S. W. Novis, Иг. Пат. США, 3671605; РЖХ, 9и10п (1973).
82. C. C. Chang, R. J. Kones, J. Am. Chem. Soc., 92, 7517 (1970).
83. I. Iwai, in "Mechanisms of molecular migration", Ed. B. S. Thyagarajan, I. Willey, N-Y, Vol. 2, 1969, p. 73.
84. А. Т. Бабалян, Внутримолекулярные перегруппировки солей четырехзамещенного аммония, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1976.
85. Ш. О. Бадакян, Канд. дисс., Ереван, 1960.
86. J. H. P. Tuman, Synth. Commun., 5, 21 (1975).
87. J. D. Bu Lock, E. R. H. Jones, P. R. Leeming, J. M. Thompson, J. Chem. Soc. 1965, 3767.
88. D. J. Cram, F. Willey, H. P. Fischer, H. M. Relles, D. A. Scott, J. Am. Chem. Soc., 88, 2759 (1966).
89. I. R. Nool, I. F. Arens, Rec. trav. chim., 78, 284 (1959).
90. G. Pourcelet, Compt. rend., 260, 2847 (1965).
91. P. Cresson, Compt. rend., 261, 1707 (1965).
92. R. Mantlone, A. Alves, Compt. rend., 268(C), 997 (1969).
93. R. Mantlone, Bull. soc. chim. France, 1969, 4523.
94. R. Mantlone, Bull. soc. chim. France, 1969, 4514.
95. W. Smadja, Compt. rend., 257, 3950 (1963).
96. G. Franzke, Nahrung, 3, 238 (1959).
97. T. J. Wallace, J. E. Nofmann, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., 85, 2739 (1963).
98. C. I. M. Stirling, J. Chem. Soc., 1964, 5856.
99. D. E. O'Connor, W. I. Lyness, J. Am. Chem. Soc., 86, 3840 (1964).

100. G. Smith, C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc., 1971 (C), 1530.
101. L. Brandsma, C. Jonker, M. H. Berg, Rec. trav. chim., 84, 560 (1965).
102. L. Brandsma, H. E. Wijers, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 82, 1040 (1963).
103. P. P. Montijn, L. Brandsma, Rec. trav. chim., 83, 456 (1964).
104. G. Pourcelot, P. Cadot, A. Wellemart, Compt. rend., 252, 1630 (1961).
105. G. Pourcelot, M. Le Quan, M. P. Simontinn, P. Cadot, Bull. soc. chim. France, 1962, 1278.
106. M. I. Martin, R. Mantlone, G. I. Martin, Tetrah. Lett., 1965, 3185.
107. L. Skattebol, J. Org. Chem., 31, 1554 (1966).
108. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 88, 609 (1969).
109. A. Schaap, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 393 (1967).
110. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 916 (1968).
111. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 1179 (1968).
112. G. A. Wildschut, J. H. van Boom, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 1447 (1968).
113. J. Ohta, J. Hirose, Tetrah. Lett., 1968, 2483.
114. J. Meijer, L. Brandsma, Rec. trav. chim. 91, 578 (1972).
115. J. S. P. Cheng, E. Dominquez, P. J. Garratt, S. B. Neoh, Tetrah. Lett., 1978, 691.
116. E. Müller, Methoden der org. chem., 11/1, 1957, 1025.
117. M. I. Farmer, W. E. Billups, R. B. Greenlee, A. N. Kurtz, J. Org. Chem., 31, 2885 (1966).
118. L. E. Overman, C. K. Marlowe, J. A. Clizbe, Tetrah. Lett., 1979, 599.
119. M. F. Fegley, N. M. Bortnick, C. H. McKeever, J. Am. Chem. Soc., 79, 4140 (1957).
120. J. d'Angelo, Bull. soc. chim. France, 1970, 2415.
121. H. Normant, R. Mantlone, Compt. rend., 259, 1635 (1964).
122. J. L. Dumont, G. Pourcelot, C. Georgoults, Bull. chim. soc. France, 1971, 1101.
123. H. E. Zaug, L. R. Swett, G. R. Stone, J. Org. chem., 23, 1389 (1958).
124. A. T. Бабаян, Н. Г. Варганян, ЖОХ, 20, 2789 (1956).
125. A. T. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Варганян, ДАН Арм. ССР, 19, 83 (1964).
126. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 232 (1962).
127. A. Henrick, Tetrah., 33, 1845 (1977).
128. J. C. Lindhoudt, G. L. van Mourik, H. J. J. Pabon, Tetrah. Lett., 1976, 2565.
129. C. A. Brown, A. Jamachita, Chem. Commun., 1976, 959.
130. Ei-ichi Negishi, G. Lew, T. Hochida, Chem. Commun., 1973, 874.
131. D. Calne, F. N. Tuller, J. Org. Chem., 34, 222 (1969).
132. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, C. Whitting, J. Chem. Soc., 1954, 3208.
133. M. Bertrand, Compt. rend., 244, 1790 (1957).
134. M. Bertrand, I. Le Gras, Compt. rend., 255, 1305 (1962).
135. M. Bertrand, I. Le Gras, Bull. soc. chim. France, 1962, 2136.
136. I. H. Wotiz, D. E. Mancuso, J. Org. Chem., 22, 207 (1957).
137. F. Gaudemar, M. Delepine, Compt. rend., 242, 2471 (1956).
138. F. Bardone-Gaudemar, Ann. chim., 1958, 52.
139. L. Cromble, A. G. Jacklin, Lipids, J. Chem. Soc., 1955, 1740, 1748.
140. P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkötter, Ann. chim., 624, 1 (1959).
141. P. Kurtz, Pat. Germ. 1064504 (1959); [C. A., 55, 11307 (1961)].
142. L. I. Smith, J. S. Swenson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2962 (1957).
143. W. R. Moore, R. C. Bertelson, J. Org. Chem., 27, 4182 (1962).
144. М. В. Маслов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1984, 1494.
145. J. C. Graig, M. Mojle, J. Chem. Soc., 1963, 4402.
146. W. D. Celmar, I. A. Solomous, J. Am. Chem. Soc., 75, 3430 (1953).
147. M. Bertrand, Compt. Rend., 247, 824 (1958).
148. M. Bertrand, J. Pasternak, J. C. Traynard, J. Le Gras, A. Gullemenat, Ann. Fac. Sci. Marseille, 35, 85 (1964).
149. I. H. Woetz, E. S. Hudak, J. Org. Chem., 19, 1580 (1954).
150. A. P. Boisselle, N. A. Meinhardt, J. Org. Chem., 27, 1828 (1962).

151. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Д. Н. Яковенко, ЖОХ, 33, 3443 (1963).
152. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, 3, 707 (1963).
153. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ДАН СССР, 151, 1110 (1963).
154. Ю. А. Кондратьев, В. В. Тарасов, А. С. Васильев, Н. М. Ивакина, С. З. Ивин, ЖОХ, 38, 1791 (1968).
155. Я. С. Арбисман, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, ЖОХ, 37, 509 (1967).
156. В. Н. Пастушков, Э. С. Вдовина, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, В. В. Тарасов, ЖОХ, 38, 1408 (1968).
157. В. М. Игнатьев, Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 39, 2439 (1969).
158. Ю. А. Кондратьев, В. В. Тарасов, Н. М. Ивакина, С. З. Ивин, В. Н. Пастушков, ЖОХ, 38, 2590 (1968).
159. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 36, 1505 (1966).
160. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 37, 1898 (1967).
161. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 37, 2135, 1505 (1967).
162. Н. М. Ивакина, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, ЖОХ, 37, 1691 (1967).
163. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, ЖОХ, 38, 677 (1968).
164. А. Н. Пудовик, О. С. Дурова, ЖОХ, 38, 1460 (1966).
165. В. Н. Пастушков, Я. С. Арбисман, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, А. С. Васильев, ЖОХ, 38, 1405 (1968).
166. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 1174 (1964).
167. J. H. Voot, P. P. Montijn, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 31 (1965).
168. R. West, P. A. Carney, I. C. Mineo, J. Am. Chem. Soc., 87, 3788 (1965).
169. P. P. Montijn, A. Kurecz, L. Vranasma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 88, 958 (1969).
170. H. E. Wijlers, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. Chim., 85, 601 (1966).
171. A. Schaap, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 1200 (1965).
172. J. H. van Voot, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 85, 580 (1966).
173. С. К. Пиренян, Ф. С. Киноян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 23, 140 (1970).
174. J. A. Gautier, Bull. Soc. chim. France, 1968, 2651; J. Blanc-Guenee, M. D. d'Engeniers, M. Miosque, Bull. soc. chim. France, 1964, 7.
175. K. L. Mikolajczak, M. O. Bagby, R. B. Bates, I. A. Wolff, J. Org. Chem., 30, 2983 (1965).
176. W. Orosznlk, A. D. Mebane, G. Karmas, J. Am. Chem. Soc., 75, 1050 (1953).
177. J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 947.
178. J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 4316.
179. J. Grimaldi, Doct. Sci. phys. Fac. sci. Univers. Aix-Marseille, 1970, p. 90.
180. A. Cozzone, J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1966, 1656.
181. L. Skattebol, Tetrah., 25, 4933 (1969).
182. I. P. C. M. Van Dongen, A. J. De Jong, H. A. Selling, P. P. Montijn, J. H. Van Voot, L. Brandsma, Rec. trav. chim., 86, 1077 (1967).
183. Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург, ЖОХ, 7, 1761 (1971).
184. Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург, ЖОХ, 9, 1791 (1970).
185. I. Klein, S. Brenner, Tetrah., 26, 5807 (1970).
186. Э. Е. Капалаян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 24, 78 (1971).
187. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капалаян, Э. С. Восканян, А. А. Назарян, ЖОХ, 7, 1101 (1971).
188. F. Sondhelmer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 1675 (1961); F. Sondhelmer, J. Pure and Appl. Chem., 7, 363 (1963); F. Sondhelmer, D. A. Ben-Efraim, I. Gaoni, J. Am. Chem. Soc., 83, 1682 (1961).
189. J. H. van Voot, P. P. Montijn, M. H. Berg, L. Vranasma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 813 (1965).
190. А. А. Петров, В. К. Корнер, ЖОХ, 34, 1868 (1964); Sutarman Craig, R. I. Young, J. Chem. Soc., (C), 1966, 578.
191. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 501 (1978).

192. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 113 (1979).
193. М. С. Сарсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 1000 (1977).
195. Ш. О. Баданян, Ф. С. Киноян, Г. Р. Мхитарян, Арм. хим. ж., 31, 878 (1978).
195. W. J. Gensler, J. Gasella, J. Am. Chem. Soc., 80, 1376 (1958); A. J. Hubert, A. J. Anclaux, Bull. Soc. chim. Belg., 77, 513 (1968).
196. Grolzaleau-Miglinac, Compt. rend., 248, 1190 (1959).
197. H. Horf, Chem. Ber., 104, 3083 (1971); H. Taniguchi, I. M. Mathal, S. I. Miller, Tetrah. 22, 867 (1966).
198. R. I. Bushby, G. H. Whithman, J. Chem. Soc., (B), 1970, 563.
199. E. R. H. Jones, P. R. Leeming, W. A. Remers, J. Chem. Soc., 1960, 2257; E. R. H. Jones B. L. Shan, M. C. Whiting, Chem. Soc., 1954, 3212.
200. G. Eglinton, I. A. Lardy, R. H. Raphael, G. A. Sim, J. Chem. Soc., 1964, 1154; R. Wolovsky, F. Sondhelmer, J. Am. Chem. Soc., 84, 2827 (1962).
201. G. Saucy, R. Marber, Helv. Chim. Acta, 50, 1158 (1967); G. Eglinton, R. A. Raphael, R. G. Wills, J. A. Zabkiewicz, J. Chem. Soc., 1964, 2547.
202. F. Sondhelmer, The annulenes In Proceedings of the Royal. Soc., A, 297, 173 (1967).
203. Ф. С. Киноян, Г. Р. Мхитарян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР № 647300, Бюлл., изобр. № 6, 1979.
204. Ф. С. Киноян, Г. Р. Мхитарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 29 (1975).
205. J. H. van Boon, L. Brahdsta, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 97 (1968).
206. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, В. И. Лавров, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 37, 743 (1967).
207. Т. С. Кузнецова, В. М. Власов, Н. И. Силькина, Сб. научн. и метод. труд. Ярослав. гос. пед. ин-та, вып. 151, 1975, стр. 67.
208. А. С. Атавин, В. И. Лавров, О. Н. Сидорова, Б. А. Трофимов, ЖОХ, 7, 235 (1971).
209. М. Р. Кулибеков, А. К. Торбань, ЖОХ, 7, 2275 (1971).
210. W. G. Galesloot, M. J. A. De Bie, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 89, 575 (1970).
211. W. J. Gensler, G. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 73, 4601 (1951).
212. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, J. Am. Chem. Soc., 78, 167 (1956).
213. H. M. Walborky, R. H. Davls, D. R. Howton, J. Am. Chem. Soc., 73, 2590 (1951).
214. J. M. Osbond, P. G. Philpott, J. C. Wickens, J. Chem. Soc., 1961, 2779.
215. G. H. Mansfield, D. Phil, thesis, Manchester, 1954.
216. R. J. Bushby, D. Phil, thesis, Oxford, 1968.
217. J. M. Thompson, D. Phil, thesis, Manchester, 1954.
218. R. C. Cambil, J. N. Gardner, E. R. H. Jones, G. Lowe, Read, J. Am. Chem. Soc., 1963, 2056.
219. R. E. Bew, I. R. Chapman, E. R. H. Jones, B. E. Lowe, G. Lowe, J. Chem. Soc., 220. W. D. Celmer, I. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., 74, 3838 (1952).
221. W. D. Celmer, I. A. Solomous, J. Am. Chem. Soc., 75, 1372 (1952).
222. J. D. Bu'Lock, Compt. phys. chem., 1966, 79.
223. W. Oroshnik, G. Karmas, A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc., 77, 295 (1952).