

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.13

АЛЛИЛЬНЫЕ И ПРОПАРГИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
 В РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

Ш. О. БАДАНЯН, М. С. САРГСЯН и С. К. ВАРДАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 I 1980

В в е д е н и е

Известно, что кратные связи оказывают большое влияние на реакционную способность функциональных групп в молекуле. Причем влияние это сильно зависит от их расположения. В этом аспекте наиболее интересными объектами для исследований являются аллильные и пропаргильные производные, проявляющие несравненно высокую реакционную способность, чем соответствующие ненасыщенные аналоги. Перечисленные соединения характеризуются не только повышенной реакционной способностью, но и некоторыми специфическими свойствами, из которых следует особо выделить аллильные и пропаргильные изомеризации. Среди превращений для указанного типа соединений в центре внимания многочисленных исследователей были и остаются реакции замещения с участием реагента Гриньяра. Большой интерес к ним, по-видимому, вызван тем, что они дают возможность синтезировать соединения, содержащие кратные связи в любом положении системы и с любыми заместителями. Кроме того, не менее важное значение имеют эти реакции для выяснения общих теоретических вопросов аллильных и пропаргильных перегруппировок.

Целью настоящего обзора является обобщение известных литературных данных относительно взаимодействия функционально замещенных аллильных и пропаргильных соединений с реагентами Гриньяра, что даст возможность, помимо решения указанных выше задач, провести параллель и сравнить закономерности и особенности поведения аллильных и пропаргильных систем в этих реакциях. Необходимость в таком обобщении диктуется отсутствием аналогичных обзоров в литературе

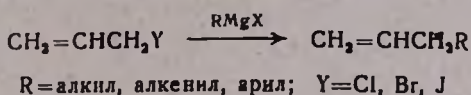
Реакции аллильных и пропаргильных субстратов с реактивами Гриньяра можно условно разделить на следующие группы:

- I. реакции аллильных и пропаргильных галогенидов;
- II. реакции аллильных и пропаргильных простых эфиров;
- III. реакции аллильных и пропаргильных сложных эфиров.

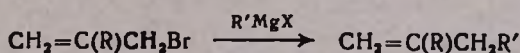
I. Реакции аллильных и пропаргильных галогенидов с реагентами Гриньяра

1. Реакции аллильных галогенидов

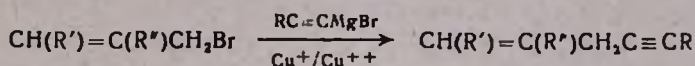
Реакцию аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра впервые исследователи использовали для получения функционально замещенных производных аллильных систем [1—6].



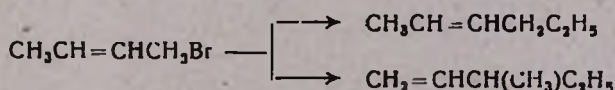
Из симметрично построенных аллильных соединений были использованы также циклопентенил- [7, 8] и циклогексенилгалогениды [9, 10]. Указанную реакцию Левина с сотр. [11—13], а позднее Колонж с сотр. [14] применили для синтеза олефинов, содержащих четвертичный углеродный атом. Однозначно получаются алкены и при реакции аллильных галогенидов, содержащих β-заместители, с реагентами Гриньяра [15].



Данеги [16], а также Плате [17] показали, что сравнительно удобным способом для синтеза аллилацетиленов является взаимодействие аллильных галогенидов с реагентами Июича.

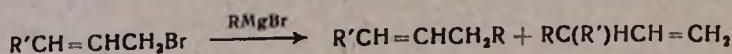


Среди реакций аллильных галогенидов значительный интерес представляют те, в которых имеет место процесс перегруппировки, в связи с чем часто возникает необходимость изучения влияния заместителей (α, β, γ) на направление замещения. Так, еще в 1930 году Рисгемом [18] было показано, что при реакции кротилбромидом с этилмагнийбромидом образуется смесь продуктов нормального и аномального замещения.

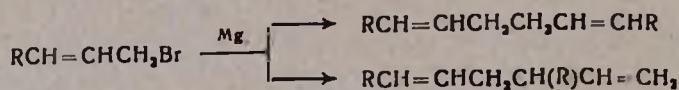


Далее было констатировано, что относительные выходы ожидаемых соединений в аналогичных реакциях, в первую очередь, зависят от харак-

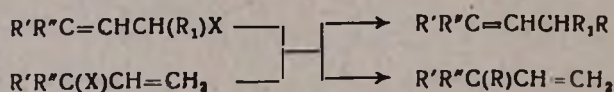
тера заместителя в γ -положении. Так, по Превосту [19], если γ -фенил-аллилбромид с реагентами Гриньяра образует продукт нормального замещения, то γ -этилаллилбромид—смесь продуктов нормального и аномального замещения.



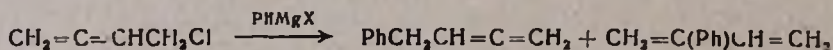
Такие же результаты получаются при приготовлении реагентов Гриньяра из аллильных бромидов в среде эфира, причем преобладающим является аномальное замещение [19—21].



Впоследствии были найдены многие примеры аномального замещения различных аллильных галогенидов в реакции Гриньяра [22—30].

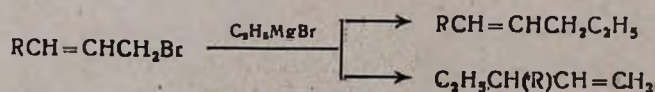


Был выявлен ряд факторов, определяющих региоселективность замещения. Это, в первую очередь, число и место положения заместителей, стерические факторы, температура и среда, конфигурация аллильных галогенидов и легкость поляризации углерод—галоген связи [22—30]. Однако следует отметить, что процесс аномального замещения зависит от механизма реакции, а не от аллильной изомеризации галогена в условиях взаимодействия. В пользу сказанного свидетельствует тот факт, что взаимодействие 1-хлор-2,3-бутадиена с фенилмагнийбромидом приводит к смеси 1-фенил-1,2-бутадиена и 2-фенил-1,3-бутадиена [31, 32]



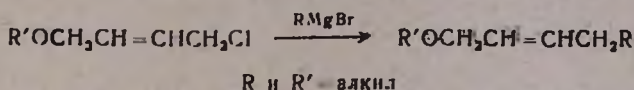
в то время как хлоропроп (продукт аллильной изомеризации 1-хлор-2,3-бутадиена) в этих условиях не реагирует с фенилмагнийбромидом. Интересно, что 1-хлор-2,3-бутадиен с метилмагнийбромидом также образует смесь продуктов, тогда как с бензилмагнийбромидом протекает нормальное замещение [31, 32].

Из многочисленных литературных данных видно, что, действительно, характер γ -заместителя определенно влияет на направление замещения. Так, было выяснено, что при взаимодействии γ -алкилаллилбромида с этилмагнийбромидом в ряду CH_3 , C_2H_5 , *изо*- C_3H_7 с переходом от метильного к изопропильному заместителю количество продукта аномального замещения уменьшается в такой степени, что в случае изопропила последний отсутствует [33].

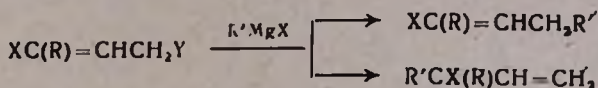


Аномальное замещение не наблюдается также при взаимодействиях 3,8-диметил-1-хлор-2,6-нонадиена с пропилмагнийбромидом [34].

В противоположность алкилзамещенным аналогам, аллильные хлориды, содержащие гидрооксиметил- или алкоксиэтилзаместители в γ -положении, при взаимодействии с реактивами Гриньяра приводят только к продуктам аномального замещения [11, 35].



Имеющиеся данные показывают, что если взаимодействие γ -галогеналлилгалогенидов с магнийорганическими соединениями приводит к смеси продуктов нормального и аномального замещения [36—38]



то γ -хлоркротилгалогениды с реагентами Гриньяра образуют только продукт нормального замещения [39].

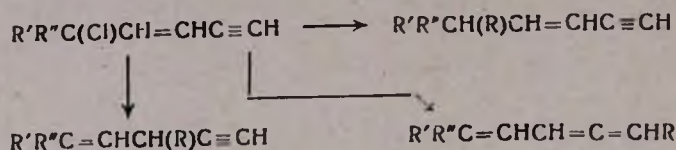
По данным ряда исследователей [40—42], β -заместители (алкил или галоген) существенно не влияют на направление реакции замещения аллильных галогенидов с магнийорганическими соединениями. Что касается роли α -заместителей, то они направляют взаимодействие в сторону аномального замещения [27—29].

На направление взаимодействия аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра определенное влияние оказывают и находящиеся в реагенте заместители [31, 32]. Следовало ожидать, что это влияние в основном обуславливается пространственными факторами. И действительно, при реакции аллильных галогенидов с магнийорганическими соединениями с возрастанием объема входящей группы нуклеофил в основном направляется к γ -углеродному атому системы [33]. Наличием пространственных факторов следует объяснить и то, что α -заместители способствуют аномальному замещению [20, 27].

Согласно данным Янга и сотр., характер уходящей группы (Cl, Br) существенно не влияет на направление реакции аллильных галогенидов и магнийорганических соединений [25]. Однако Андрасом [33] было показано, что при переходе от брома к йоду наблюдается увеличение выхода продуктов аномального замещения, что автор объяснил сравнительно большим объемом атома йода.

Интересно, что на взаимодействие аллильных галогенидов с магнийорганическими соединениями сильное влияние на направление реакции оказывает природа используемого растворителя. Так, Андрасом [33], а затем Гиоргулисом с сотр. [24] отмечено, что, чем больше стерический фактор молекулы растворителя, тем больше подавляется аномальное замещение. Пространственными эффектами объясняется и тот факт, что при введении магнийгалогенида в реакционную среду наблюдается возрастание доли аномального замещения [33].

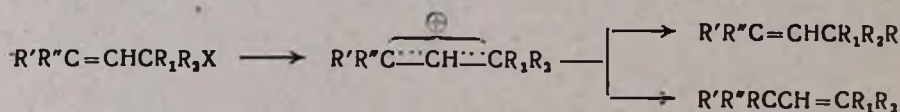
Определенный интерес представляет и взаимодействие этилиаллильных галогенидов с реагентами Гриньяра, где имеет место как нормальное, так и 1,3 и 1,5 аномальное замещение [43, 44].



Следует отметить, что в процессе наблюдается и изменение конформации исходных замещенных алкенинов.

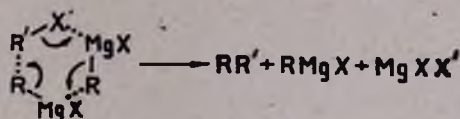
В литературе имеется ряд сообщений о взаимодействии аллильных *бис*-галогенидов с реагентом Гриньяра [45—53]. Однако приемлемые выходы продуктов замещения в реакциях аллильных *бис*-галогенидов наблюдаются только тогда, когда в качестве реагента берется пропаргилмагнийбромид [54, 55]. Следует отметить, что при взаимодействии аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра в качестве побочных продуктов были выделены димеры углеводородной части субстрата [11—15, 18, 25, 29, 35]. В некоторых случаях зафиксировано образование продуктов диспропорционирования и рекомбинации углеводородного радикала реагента [10, 47, 48, 53].

Для реакции аллильных галогенидов и магнийорганических соединений был предложен ряд механизмов. Сугубо исторический интерес представляет предложенный Карозерсом [31] механизм, согласно которому, вначале имеет место координация атома галогена с реагентом Гриньяра, затем вторая молекула реагента присоединяется к двойной связи, после чего выделяется магнийгалогенид. Несомненно продуктивной здесь явилась мысль о координации, наличие которой в дальнейшем подтверждено многими исследователями. Затем то обстоятельство, что из двух изомерных аллильных галогенидов образуется смесь продуктов нормального и аномального замещения одинакового содержания, дало повод ряду авторов представить протекание реакции через образование карбкатионного интермедиата (асинхронный механизм) [28, 35].



Однако существуют факты, которые не согласуются с предложенным ионным механизмом. Так, согласно данным Прево [21], непрореагировавший исходный аллильный галогенид сохраняет свою конформацию, а в некоторых случаях продукт имеет ту же конформацию, какой обладал субстрат [55]. Кроме того, кинетические исследования показали, что порядок этой реакции имеет среднее значение между первым и вторым порядком [33]. Карбониевым механизмом трудно объяснить вышеизложенное, а также образование продуктов диспропорционирования. Часть полученных экспериментальных данных [27, 35] свидетельствует

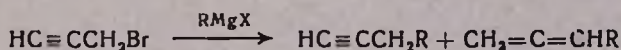
о том, что указанная промежуточная частица по своему характеру ближе к ионной паре, чем к иону карбония, образование которой способствует координации реагента с субстратом. Хараши и соотр. считают, что взаимодействие галогенпроизводных с реактивами Гриньяра ниже 100° осуществляется не по радикальному механизму [56]. Об этом свидетельствует также значение ρ , найденное для приведенной реакции, исходя из уравнения Гаммета. Эти же авторы утверждают, что в присутствии солей переходных металлов Co (II), Ni (II), Fe (II) указанное взаимодействие приобретает радикальный характер. По их мнению, нет единого механизма, объясняющего все наблюдаемые случаи реакции, наиболее общим они считают тримолекулярный «пуш-пульный» циклический перенос.



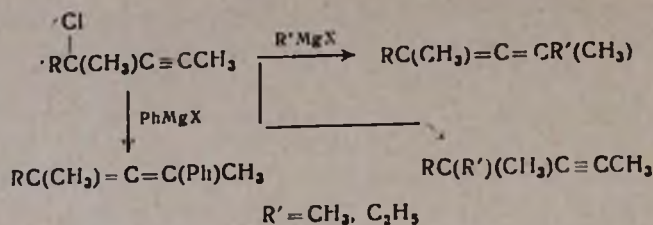
Прево и соотр. [57], а позднее Машуда и соотр. [58—61], изучая влияние солей кобальта (II) и некоторых других металлов на реакцию аллильных галогенидов с реагентами Гриньяра, пришли к заключению, что получаются продукты, характерные для радикального процесса [60]. По их мнению, реакция протекает через образование промежуточного π -аллилметалл комплекса. Для подтверждения этого предположения Машуда и соотр. [61] исследовали влияние независимо приготовленных π -аллилкомплексных катализаторов на протекание этих реакций. Выяснилось, что в обоих случаях получаются одни и те же продукты.

2. Реакции пропаргильных галогенидов

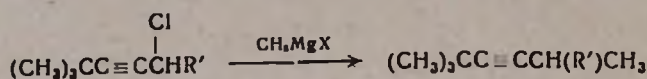
Аналогично реакциям аллильных галогенидов с реактивом Гриньяра, в пропаргильных системах также часто наблюдается замещение с перемещением реакционного центра. Так, еще в 50-ых годах было показано, что при взаимодействии пропаргилбромида с магниорганическими соединениями образуется смесь ацетиленовых и алленовых углеводородов [62—65].



Было установлено, что понижение температуры (ниже 0°) благоприятствует образованию алленового продукта [66]. Обратная картина наблюдается при замене растворителя—эфира на тетрагидрофуран [67]. Далее оказалось, что на направление реакции довольно специфическое влияние оказывают пространственные факторы, т. е. заместители как α , γ -положения, так и замещающей группы. Так, если при взаимодействии 2-алкил-2-хлор-3-пентина с метил- или этилмагнийбромидом в продуктах алленовый изомер преобладает, то в случае фенилмагнийбромида он является единственным [68—70].

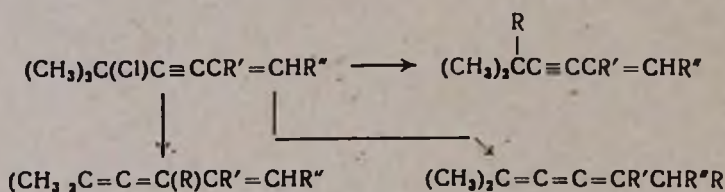


Как и ожидалось, при увеличении пространственных препятствий в γ -положении субстрата в продуктах замещения преобладающими становятся ацетиленовые углеводороды [66, 71, 72].



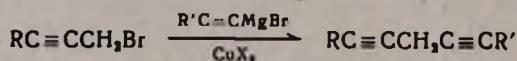
Далее установлено, что если γ -замещенные первичные пропаргилгалогениды с фенилмагниибромидом образуют с высокими выходами исключительно продукты нормального замещения—ацетиленовые углеводороды [73], то с алкилмагниибромидом получается смесь ацетиленовых и алленовых соединений [74].

С реагентами Гриньяра хорошо реагируют и винилпропаргильные хлориды. Здесь, наряду с известными схемами, наблюдается также 1,5-винилогичное замещение [75].



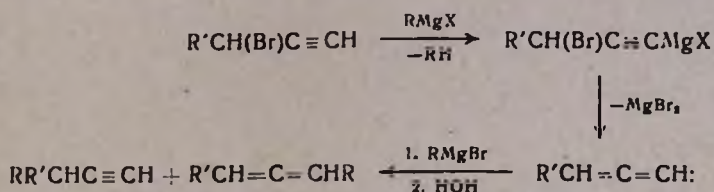
Надо отметить, что взаимодействие замещенных пропаргилгалогенидов с реагентами Гриньяра часто сопровождается образованием енинов—продуктов дегидрогалогенирования [74, 85], а также сопряженных диенов [71, 83], которые не являются результатом аллен-диеновой изомеризации (хотя в некоторых случаях такие диены также получают [70, 81]).

Интересно, что реагент Иощича, в отличие от реагента Гриньяра, взаимодействует с пропаргильным галогенидом только в присутствии солей меди [76—83]. Реакция приводит к образованию изолированных диенов.



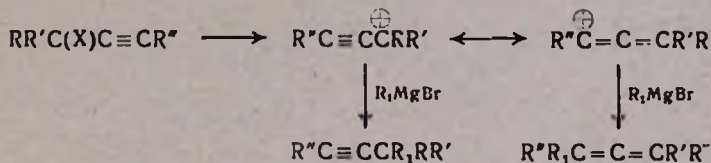
Поведение пропаргильных бис-галогенидов в этих реакциях почти не отличается от моногалогенидов. Можно лишь отметить, что увеличение количества реакционных центров приводит к возрастанию числа продуктов взаимодействия [71, 81, 83—91].

Некоторые авторы [76] считают, что катализаторы промотируют пропаргильные галогениды путем образования комплекса с тройной связью. Другие же предполагают, что активируют реагент Иошича, образуя ацетилениды, которые и вступают во взаимодействие. Существование этих ацетиленидов доказано экспериментально. Однако тот факт, что соли ряда металлов также образуют ацетилениды, но не катализировать данный процесс, приводит к предположению, что оба процесса активирования действуют одновременно. По мнению Сератосы [64], пропаргильные галогениды, содержащие терминальную ацетиленовую группировку, реагируют с магниорганическими соединениями по карбеновому механизму.

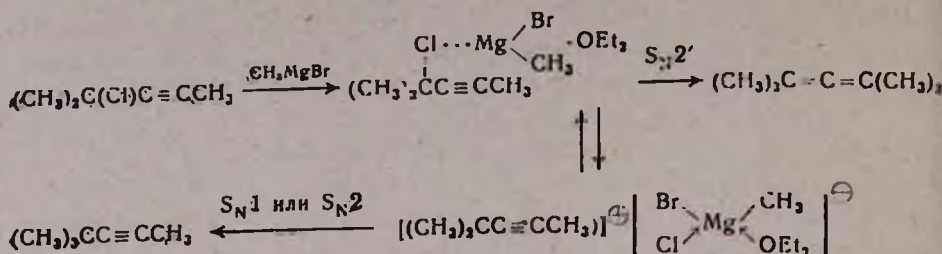


Исходя из того обстоятельства, что такие реакции не протекают через образование металлоорганического соединения алленовой структуры, Бранцма [65] предполагает, что здесь имеет место обычное нуклеофильное замещение ($\text{S}_{\text{N}}2$ и $\text{S}_{\text{N}}2'$).

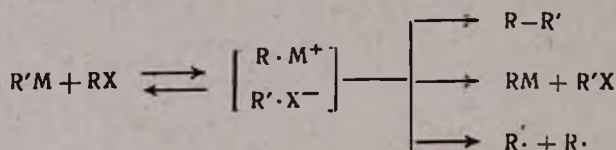
Захарова [68] и Годема [63], а также Баданян и Саргсян считают, что реакция γ -замещенных пропаргильных галогенидов идет через образование карбкатионного интермедиата.



Примечательно, что при изучении реакции 2-метил- и 2-хлор-3-пентина с реагентами Гриньяра Джакобсу с сотр. [92] удалось идентифицировать все продукты, характерные для ионного механизма. С другой стороны, известно, что для установления механизма той или иной реакции получающиеся продукты сравниваются с продуктами, образующимися в изучаемой реакции в присутствии солей кобальта в качестве катализатора (т. е. на радикальный механизм). Подобный эксперимент на пропаргильных галогенидах показал, что в отсутствие солей кобальта взаимодействие не имеет радикального характера [93]. Джакобсом и сотр. [93] установлено, что при взаимодействии пропаргильных галогенидов с магниорганическими соединениями константа скорости реакции образования ацетиленового изомера в высшей степени зависит от концентрации реагента. Исходя из этих данных они предполагают, что образование изомерных продуктов происходит разными путями.



В последние годы наметились тенденции рассматривать многие реакции металлорганических соединений с галогенпроизводными, как окислительно-восстановительные процессы [94]. В рамках такой концепции взаимодействие донора (нуклеофила) и акцептора (электрофила) представляет результат переноса электрона (Single elektron transfer, механизм-SET) и приводит к образованию радикалов или ион-радикалов.

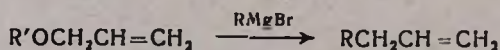


Безусловно, объективной причиной для развития такой концепции послужило появление современных физико-химических методов исследований, особенно химическая поляризация ядер, позволивших регистрировать образование ион-радикальных и радикальных частиц.

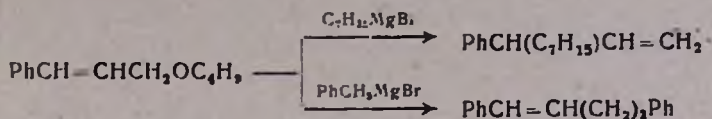
II. Реакции аллильных и пропаргильных простых эфиров с реагентами Гриньяра

1. Реакции аллильных простых эфиров

Хорошо известно, что для реакции Гриньяра в качестве растворителя используются диалкиловые эфиры в широких температурных интервалах. Однако в этих условиях аллильные, бензильные и даже фенильные эфиры реагируют с магниорганическими соединениями [95]. Реакция аллильных эфиров с реагентами Гриньяра впервые была обнаружена при взаимодействии кодеина с метилмагнийбромидом [96]. Затем было показано, что указанный процесс является общим для аллильных эфиров [97, 98].



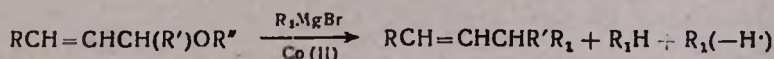
В дальнейшем была исследована зависимость направления реакции от структурных особенностей реагента и субстрата. Так, Хилл и сотр. [98, 99] показали, что бутил-γ-(фенил)аллиловый эфир, реагируя с гептилмагнийбромидом, образует продукт аномального замещения, тогда как с бензилмагнийбромидом—продукт нормального замещения.



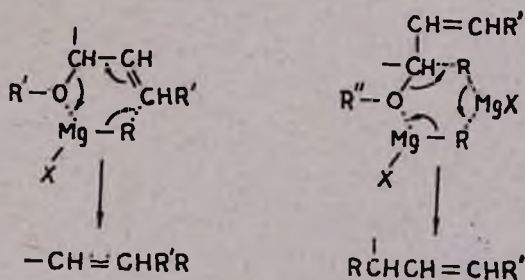
Согласно же данным Кинга и сотр. [100], при взаимодействии кротил(2-метокси)фенилового эфира и фенилмагнибромидом получается смесь продуктов нормального и аномального замещения.

Хилл и сотр. [99], изучая поведение α,γ -дизамещенных аллильных эфиров, выяснили, что бутил- α -(бутил)кротилловый эфир, реагируя с этил- и бутилмагнибромидом, с высокими выходами образует продукты нормального замещения. Такая же картина наблюдается и при реакции трет. бутил- α -(трет. бутил)кротилового эфира с фенилмагнибромидом, тогда как с октилмагнибромидом образуются исключительно продукты аномального замещения.

Для выяснения механизма приведенных взаимодействий исследовано влияние условий реакции Хараша на ход процесса. Было установлено, что в присутствии соли кобальта (II) взаимодействие приводит к продуктам, характерным для радикального механизма [95].



Для некаталитических взаимодействий в литературе предлагается ряд альтернативных схем. Из них предположения Лутрингоса и сотр. [97] сегодня представляют только исторический интерес. Согласно этому, аллильный эфир, реагируя с магнигалогенидом (образующимся при получении реагента Гриньяра), дает аллильный галогенид, который в дальнейшем вступает в реакцию замещения. В начале 50-ых годов для взаимодействия аллильных эфиров и реагентов Гриньяра был предложен циклический синхронный механизм [98—101].



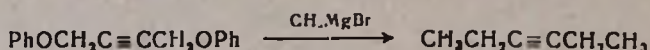
Считают, что процесс протекает через образование промежуточного комплекса. И действительно, Анжелю и сотр. [102], исследуя взаимодействие ацетала акролена и магниорганического соединения, заметили, что замена диэтилового эфира тетрагидрофураном (в качестве реакционной среды) приводит к сильному уменьшению выхода продуктов замещения. Авторы объясняют это тем, что тетрагидрофуран образует более прочный комплекс с реагентом Гриньяра, чем диэтиловый эфир, что и

затрудняет процесс десольватации реагента. Первые исследования реакции между ацетальными акролеина и реагентом Гриньяра были проведены Захаркиным и Савиной [103].

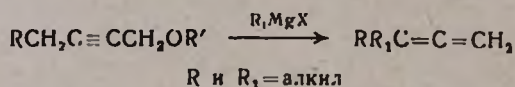
В литературе существует и другая точка зрения, согласно которой, аллильные эфиры реагируют с реагентами Гриньяра по радикальному механизму [104], т. е. продукты как нормального, так и аномального замещения являются результатом рекомбинации радикалов, образующихся при гомолитическом расщеплении исходного эфира. Отметим, что не в пользу подобного механизма говорят те факты, что, когда взаимодействие протекает при сравнительно низких температурах, часто отсутствуют продукты дальнейшего превращения ожидаемых свободных радикалов, а также наличие довольно специфического влияния заместителей в субстрате на направление реакции.

2. Реакции пропаргильных простых эфиров

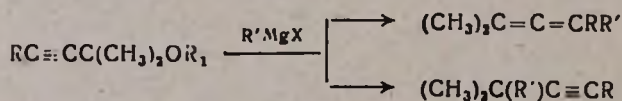
Реакции пропаргильных простых эфиров с реагентами Гриньяра, в отличие от аллильных эфиров, мало исследованы. Первая работа [105] в этой области посвящена реакции 1,4-дифенокси-2-бутена с метилмагнийбромидом, протекающей по схеме



Далее Мкрьяном и сотр. [106—112] показано, что направление взаимодействия пропаргильных эфиров с магнийорганическими соединениями сильно зависит от строения первых. Так, если в случае α -незамещенных пропаргильных эфиров довольно неожиданно протекает только аномальное замещение [106—111]

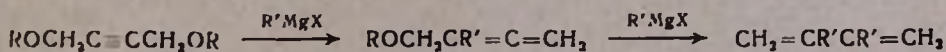


то α,α -диметилпропаргильные эфиры образуют продукты как нормального, так и аномального замещения [106, 110].



Авторами было установлено, что пропаргильные эфиры, содержащие в γ -положении неопентильную группу, с реагентом Гриньяра не дают продуктов замещения [107]. Эти авторы считают, что полученные результаты можно объяснить, если предположить, что взаимодействие имеет радикальный характер. Однако, если бы процесс действительно имел радикальный характер, то следовало ожидать, что третичные пропаргильные эфиры должны были образовать в основном алленовые углеводороды, поскольку, как известно, радикалы более чувствительны к стерическим эффектам [113].

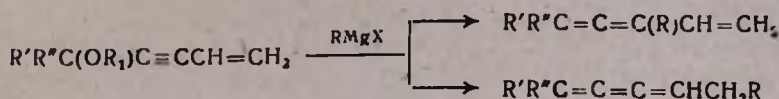
Мкряном и сотр. [107] было исследовано также взаимодействие пропаргильных *бис*-эфиров с реагентами Гриньяра. Ими было показано, что при этом образуются продукты ди- и моноаномального замещения.



Уместно вспомнить, что пропаргил-*бис*-фениловый эфир в аналогичных условиях вступает только в реакцию нормального замещения [105].

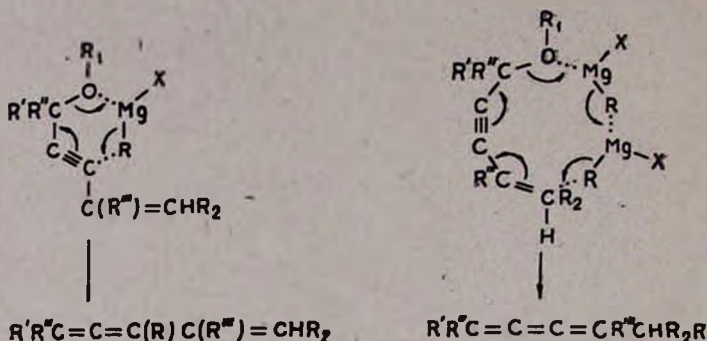
Ацетали пропиолового альдегида, аналогично ацеталам акролеина, также реагируют с реагентами Гриньяра. Реакция протекает в присутствии солей меди (II), приводя к образованию продуктов как замещения, так и присоединения [114—116].

Совсем недавно было показано, что реакция винилпропаргильных эфиров с магниорганическими соединениями приводит к продуктам аномального замещения [75].



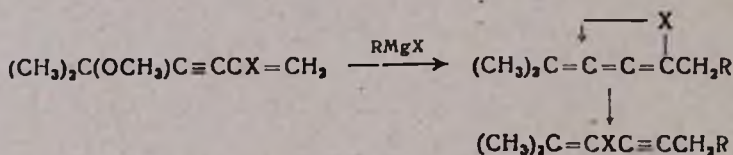
Выяснено, что соотношение винилалленового и бутатриенового углеводов сильно зависит как от строения входящей (R), так и уходящей (OR₁) групп. Так, если реагент содержит углеводородный заместитель нормального строения, то получают в основном винилаллены, если же заместитель разветвленный, то образуются исключительно бутатриены. Далее, при увеличении стерических факторов уходящей группы 1,5-аномальное замещение становится преобладающим [75]. Этими же авторами установлено, что появление объемистых заместителей при α-углероде также направляет реакцию в сторону образования бутатриенов, в то время как эфиры моно- или незамещенных винилпропаргильных спиртов приводят только к винилалленам [117].

Исследование влияния заместителей при кратной связи системы показало, что геминально замещенные винилпропаргильные системы реагируют с реагентами Гриньяра аналогично винилпроизводным, однако в случае тризамещенных (при двойной связи) производных единственными продуктами взаимодействия являются винилалленовые углеводороды [118]. Исходя из того, что взаимодействие не приводит к соединениям, характерным для радикальных реакций, а также отсутствия продуктов нормального замещения, авторы [117] предполагают, что реакция протекает через циклическое переходное состояние, причем величина цикла определяется стерическими эффектами заместителей как в субстрате, так и в реагенте, т. е. направленность реакции фактически зависит от конформации и конфигурации исходных соединений. Понятно, что в случае шестичленного циклического переноса получают винилаллены, а десятичленного цикла — кумулены.



Аналогично алкилмагнигийгалогенидам, с винилпропаргиловыми эфирами реагируют и аллилмагнигийгалогениды, с той лишь разницей, что при применении амбидентных карбанионов происходит и аллильная перегруппировка [119].

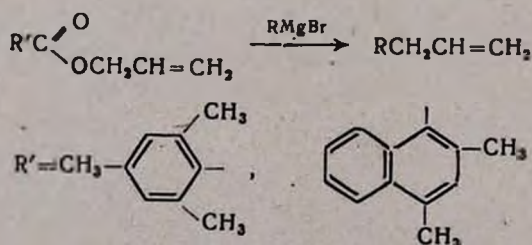
Весьма интересно то обстоятельство, что при вовлечении в реакцию с магниорганическими соединениями галогенвинилацетиленовых соединений наряду с 1,5-аномальным замещением наблюдается новый вид изомеризации—галлотропия в промежуточно образующемся галогенбута-триене [120].



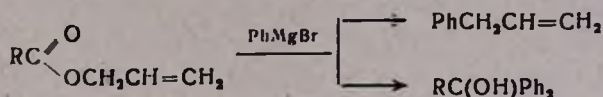
III. Реакции аллильных и пропаргильных сложных эфиров с реагентами Гриньяра

1. Реакции аллильных сложных эфиров

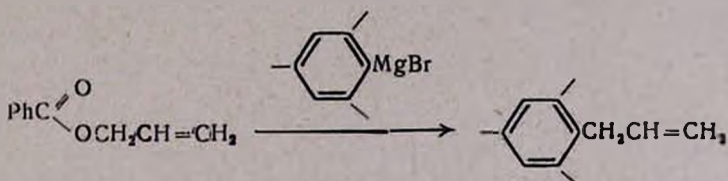
Известно, что при взаимодействии аллильных сложных эфиров с магниорганическими соединениями наряду с замещением имеет место и присоединение к карбонильной группе. Причем установлено, что варьированием стерическими эффектами заместителей можно реакцию проводить в желаемом направлении. Так, если реакция аллильного эфира орто-замещенной бензойной кислоты с фенилмагнигийбромидом идет по карбонильной группе [121], то аллильные эфиры три- и более замещенной бензойной кислоты дают продукты замещения [121, 122].



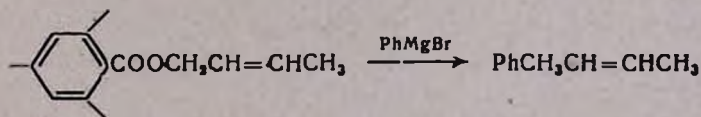
Аналогично последнему протекает взаимодействие между аллильными эфирами тризамещенной уксусной кислоты и фенилмагниибромидом [122]. Между тем, аллильный эфир капроновой кислоты, реагируя с фенилмагниибромидом, образует продукты как замещения, так и присоединения [128].



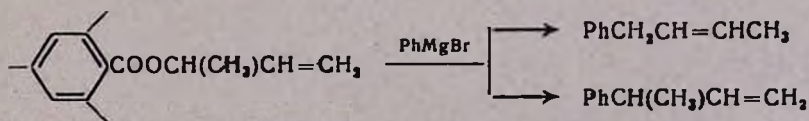
Такой ход реакции является следствием влияния пространственных факторов заместителей, находящихся в α - и β -положении субстрата (кислотной части). Можно было ожидать, что наличие стерических эффектов в реагенте, в отличие от аналогичных в субстрате, должно способствовать замещению. И действительно, Гильманом [123] и Арнольдом [124] было показано, что при взаимодействии аллильного эфира бензойной кислоты с 2,4,6-триметилфенилмагниибромидом в основном получается продукт замещения—аллилмезитилен.



Немалую роль играют пространственные факторы и в определении направления замещения. Так, было установлено, что при взаимодействии кротилмезитиоата и фенилмагниибромиды протекает нормальное замещение [125].



В отличие от приведенного в случае α -метилаллилмезитиоата наблюдается как нормальное, так и аномальное замещение, причем преобладающим является процесс с перемещением реакционного центра [26, 125].

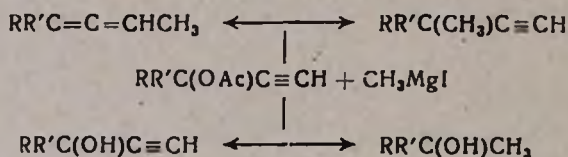


Не меньший интерес представляет и то обстоятельство, что изменение объема реагента также влияет на направление замещения. Если реакция кротилмезитиоата с фенилмагниибромидом приводит исключительно к продуктам нормального замещения [126], то в случае бутилмагниибромиды образуется смесь замещенных алкенов [127]. Аналогич-

ная картина наблюдается и у аллильных эфиров уксусной кислоты [128, 129]. Некоторые авторы [127] находят, что в указанных реакциях продукты нормального замещения получаются через циклический перенос (синхронный механизм), хорошо объясняющий влияние α -заместителей на направление замещения. Они считают, что аномальное замещение не может протекать по циклическому механизму, хотя и не обосновывают свое мнение. Другие [27, 126], исходя из того факта, что из двух изомерных аллильных сложных эфиров образуется смесь олефинов примерно одинакового содержания (как и у аллильных галогенидов), предполагают, что указанное взаимодействие протекает через ион карбония (асинхронный механизм). Однако против ионного механизма свидетельствует то обстоятельство, что в этих реакциях пространственная структура двойной связи большей частью не меняется [127]. Несмотря на это Эванс и сотр. [127], изучая взаимодействие геранилмезитиоата с алкилмагни-бромидом, выделили все продукты, характерные для ионного механизма, на основании чего они заключили, что реакция протекает через образование ионных пар.

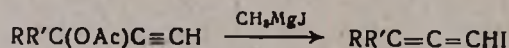
2. Реакции пропаргильных сложных эфиров

Ацетаты третичных ацетиленовых карбинолов, подобно аллильным аналогам, реагируя с магниорганическими соединениями, образуют продукты как замещения, так и присоединения по карбонилу, причем в случае ацетатов первичных и вторичных ацетиленовых карбинолов имеет место только присоединение [130].



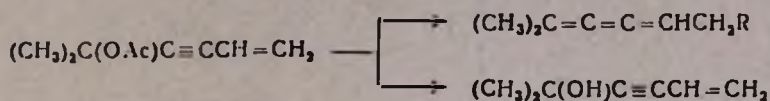
Аналогично реагируют пропаргильные эфиры бензойной и нитробензойной кислоты [131].

Следует отметить, что в ряде случаев при применении метилмагни-йодида были выделены йодаллены.



Было установлено, что при взаимодействии пропаргильных сложных эфиров и реагентов Гриньяра уменьшение стерического фактора способствует процессу присоединения [132]. Имеется утверждение о том, что в аналогичных реакциях пропаргильные сложные эфиры, содержащие в γ -положении гидроксильную группу, не образуют продуктов аномального замещения и что пропаргильные бис-сложные эфиры с реагентами Гриньяра образуют все ожидаемые продукты [133].

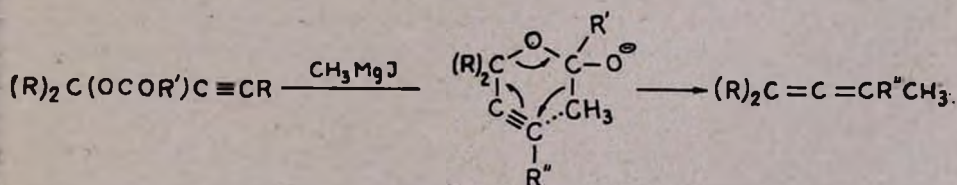
В последнее время показано, что довольно специфично реагируют с реагентами Гриньяра и ацетаты винилпропаргильных спиртов. Так, выяснено, что если реагент содержит разветвленную цепь—ацетиленовые третичные карбинолы, то имеют место как замещение, так и присоединение [44]).



Как видно из приведенной схемы, аналогично простым эфирам с объемистыми заместителями, здесь наблюдается лишь 1,5-аномальное замещение. Авторы это объясняют тем, что в обоих случаях эфирные группы находятся в синперипланарной конформации и в большей степени экранируют β -углерод тройной связи, вследствие чего исключается атака на этот углерод и, следовательно, и 1,3-аномальное замещение. Отметим, что при применении в указанной реакции эфиров первичных и вторичных винилпропаргильных спиртов протекает только присоединение по карбонилу.

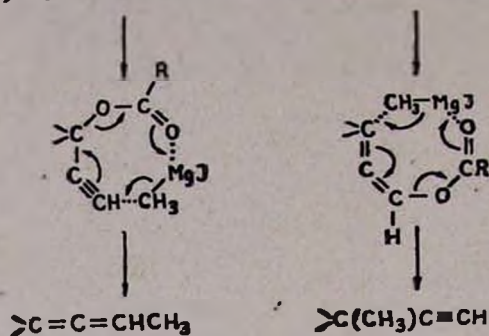
Предполагается, что взаимодействие между пропаргильными сложными эфирами и реагентами Гриньяра, аналогично аллильным сложным эфирам, протекает через образование промежуточного комплекса [124]. По мнению Аренса и сотр. [65], в случае сложных эфиров, имеющих терминальную ацетиленовую группировку, реакция протекает посредством карбена (цивтериона). Надо отметить, что полученные позже данные не подтверждают это мнение. В частности, показано, что обработка реакционной смеси тяжелой водой не приводит к аллену, содержащему атом дейтерия [67].

Для образования алленовых соединений—продуктов аномального замещения, предложена также схема присоединения-замещения [131].

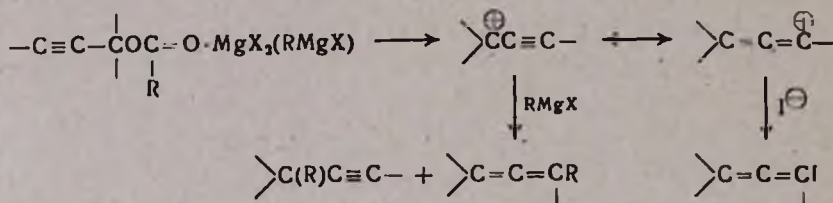


Однако до сих пор не зафиксированы такие алленовые соединения, которые содержали бы радикал (R'), находящийся в эфирной группировке.

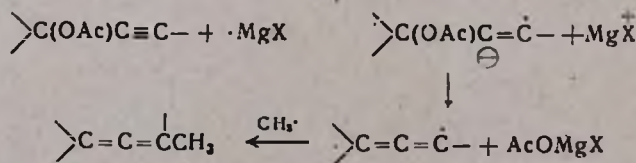
Далее для взаимодействия пропаргильных сложных эфиров с реагентами Гриньяра был предложен циклический перенос по схеме [132].



Следует отметить, что взаимодействие пропаргильных сложных эфиров с магниорганическими соединениями протекает нестереоспецифично. Исходя из этого предполагают, что реакция осуществляется по ионному механизму [67].

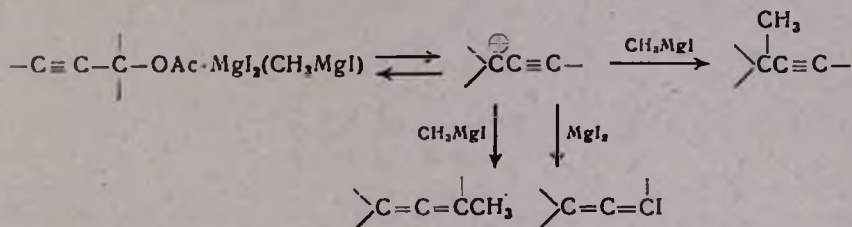


Выяснению механизма реакции между пропаргильным сложным эфиром и реагентами Гриньяра посвящены довольно интересные работы [134—136], авторы которых установили, что, если исходный метилмагниййодид готовить в присутствии ацетата (*in situ*), то единственным продуктом реакции являются метилаллены. Последние не получают если реагент Гриньяра изготовлен заранее. При проведении реакции в присутствии эквимольного количества йодида магния [134], независимо от способа получения метилмагниййодида, основным направлением взаимодействия становится замещение. Интересно, что в присутствии четырех эквимольных количеств магниййодида довольно неожиданно образуются исключительно йодааллены. Авторы [134] считают, что такое варьирование условий реакции приводит к изменению ее механизма и соответственно влияет на природу конечных продуктов. Так, в присутствии магниййодида процесс приобретает радикальный характер, вследствие чего преобладающими продуктами становятся метилаллены [130]. Надо отметить, что авторам удалось выделить ожидаемые продукты рекомбинации образующихся радикалов.



В пользу радикального механизма свидетельствует и то обстоятельство, что в присутствии хлористого кобальта получаются в основном вышеуказанные димеры.

Горе с сотр. [135] считают, что взаимодействие пропаргильных сложных эфиров с заранее приготовленными магнийорганическими соединениями в присутствии йодистого магния протекает по ионному механизму.



Довольно интересные результаты были получены, когда во взаимодействии с метилмагниййодидом ввели пропаргильные ацетаты, имеющие в α -положении циклопропил-, циклобутил- и 4-пентенилзаместители [136]. Известно, что реакции циклоприсоединения, протекающие через образование 1-гексен-5-илкарбокатиона, приводят к производным циклогексана, а через образование 1-гексен-5-илрадикала—к производным цикlopentана [137]. Однако неожиданным образом пропаргильный ацетат, содержащий заместитель, способный реагировать генерацией карбокатионных или радикальных интермедиатов, как в условиях радикального, так и ионного процессов, не приводит к образованию циклических продуктов.

Далее ими же выяснено, что при взаимодействии пропаргильных ацетатов, содержащих α -циклопропил- и циклобутилзаместители, с метилмагниййодидом не наблюдается раскрытия циклов. Нетрудно заметить, что в этих случаях либо ожидаемые радикалы или катионы не образуются, либо вследствие специфических свойств последних процесс циклизации или раскрытия цикла не происходит. Горе и сотр. отдают предпочтение последнему. С целью подтверждения этого авторы вовлекли в реакцию метилциклопропилэтинилкарбинол с метиллитием в присутствии хлористого титана, преднамеренно создав условия протекания только радикального процесса. Раскрытия цикла в этом случае также не наблюдается. Исходя из этих данных, авторы заключают, что в реакциях пропаргильных сложных эфиров с реагентами Гриньяра в зависимости от условий могут реализоваться и ионный, и радикальный механизмы.

* * *

Приведенные данные показывают, что реакции аллильных и пропаргильных систем с реагентами Гриньяра, кроме теоретического интереса, действительно имеют важное практическое значение для синтеза разно-

образных алкенов, алкинов и 1,2-алкадиенов. Мы уверены, что в будущем все больше будет ощущаться необходимость применения алкильных и пропаргильных систем в реакции Гриньяра, т. к. именно этот путь наиболее приемлемый для построения ценных непредельных молекул, содержащих и функциональные группы. Эти реакции стали предметом глубокого и детального изучения во многих научных центрах.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Tiffeneau, Chem. Zentr., 2, 1038 (1904).
2. Е. Гришевич-Трокимовски, ЖФХ, 43, 201 (1912).
3. G. Vavon, I. Collin, I. Fouchur, Compt. rend., 1939, 208.
4. A. Brissaut, S. Czerecki, C. Georgoullis, Compt. rend., 1971, 272.
5. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Плато, М. И. Розенграт, Г. А. Тарасова, ЖОХ, 17, 1503 (1947).
6. A. L. Liberman, B. A. Kazanshil, Compt. rend., 1943, 353.
7. C. Grant, C. E. Boordand, A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc., 67, 1237 (1945); I. V. Braun, I. Kopp, Ber., 70, 1750 (1937).
8. А. Ф. Плате, В. И. Станко, ДАН СССР, 114, 339 (1957).
9. M. A. Berlande, Bull. Soc. Chim. France, 1942, 644.
10. W. R. Biggerstaff, A. P. Menditto, I. Yokoyama, J. Org. Chem., 19, 934 (1954).
11. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, ЖОХ, 20, 868 (1950).
12. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, ЖОХ, 22, 577 (1952).
13. Р. Я. Левина, Н. П. Шушерина, Н. И. Волчинская, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 23, 400 (1953).
14. I. Colonge, C. Pollane, Bull. Soc. Chim. France, 1955, 953; Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг, Н. П. Шушерина, ЖОХ, 18, 1775 (1948).
15. Е. Б. Соколова, М. П. Шебанова, А. П. Тришкова, ЖОХ, 30, 2161 (1960).
16. J. P. Danehy, D. B. Killian, I. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 611 (1936).
17. А. Ф. Плато, В. И. Станко, ДАН СССР, 113, 616 (1957).
18. H. V. Rissaghem, Bull. Soc. Chim. Belg., 39, 349 (1930).
19. C. Prevost, Bull. Soc. Chim. France, 1931, 1372.
20. R. Lespleau, P. Heltzmann, Comp. rend., 1935, 1077.
21. C. Prevost, G. Richard, Bull. Soc. Chim. France, 1931, 1368.
22. A. L. Henne, H. Chanan, A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 63, 3474 (1941).
23. Р. Я. Левина, С. А. Егорова, ЖОХ, 16, 821 (1946).
24. S. Czernacki, C. Georgoullis, B. Gross, C. Prevost, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3713.
25. W. C. Young, I. D. Roberts, H. Wax, J. Am. Chem. Soc., 67, 841 (1945).
26. M. Andrac, Compt. rend., 1961, 256.
27. K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 71, 2019 (1949).
28. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузова, Изв. АН СССР, 1948, 246.
29. Р. Я. Левина, А. М. Панюшкина, Н. А. Шилова, Н. А. Смирнова, К. Д. Щербак-ова, Н. И. Шор, ЖОХ, 11, 411 (1941).
30. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Т. М. Ушакова, ЖОХ, 26, 398 (1956).
31. W. H. Carothers, G. I. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 280 (1933).
32. W. H. Carothers, G. I. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2813 (1933).
33. M. Andrac, Ann. Chim., 9, 287 (1964).
34. R. E. Ireland, M. I. Dawson, Ch. A. Lipinski, Tetrah. lett., 1970, 2247.
35. А. Н. Пудовик, Г. М. Винокурова, ЖОХ, 19, 345 (1949).

36. A. Kirmann, Comp. rend., 1926, 1625; I. Colonge, M. Ducarre, Comp. rend., 1965, 5141; A. Kirmann, A. Wurtski, L. Wakselman, C. Ragoussia, C. R. Nikitas, Comp. rend., 1969, 268.
37. H. Pourrat, Compt. rend., 1949, 1031.
38. M. Hudlicky, Chem. Listy, 51, 336 (1957).
39. H. Normant, S. Lecoller, Compt. rend., 1960, 722.
40. R. Lespleau, Comp. rend., 1921, 1236.
41. R. Lespleau, M. Bourguet, Org. Syntheses. Coll., Vol., X, 186 (1941).
42. P. Caubare, Comp. rend., 1965, 193.
43. I. Gore, I. P. Dulcere, J. Chem. Soc., 1972, 866.
44. М. С. Саргсян, Ш. О. Бадалян, Арм. хим., 30, 404 (1977).
45. E. B. Ruld, I. F. Yost, J. Am. Chem. Soc., 72, 1807 (1950).
46. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Т. И. Танцырова, Вестник МГУ, 6, 137 (1951).
47. G. W. Barber, I. English, J. Am. Chem. Soc., 73, 746 (1951).
48. Р. Я. Левина, Т. И. Танцырова, Е. Г. Троцова, ЖОХ, 23, 729 (1953).
49. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Вестник МГУ, 6, 91 (1951).
50. A. Valettex, Ann. Chim., 3, 644 (1948).
51. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Ю. Б. Коган, Е. Г. Трешкова, ЖОХ, 19, 62 (1949).
52. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Е. Г. Терешкова, В. М. Татевски, ЖОХ, 20, 419 (1950).
53. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, А. С. Окуневич, Е. Г. Трешкова, ЖОХ, 23, 725 (1953).
54. F. Sondheimer, R. Wolovsky, D. A. Ben-Efraim, J. Am. Chem. Soc., 83, 1686 (1961).
55. R. E. Ireland, D. I. Marclu, C. A. Lipinski, Tetrah. Lett., 1970, 2247.
56. M. S. Kharash, P. Reimuth, Grignard Reaction of nonmetallic substances, Prentice-Hall, N. Y., 1954; R. G. Gough, A. I. Dixon, J. Org. Chem., 33, 2148 (1968).
57. C. Stanislas, C. Georgoullis, B. Grossst, B. Prevost, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3720.
58. O. Yoshihiro, M. Tsutomu, Bull. Chem. Soc. Jap., 45, 2947 (1975).
59. Y. Ohbe, Г. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jap., 48, 2389 (1975).
60. Y. Ohbe, T. Matsuda, Tetrah., 29, 2989 (1973).
61. Y. Ohbe, M. Takagi, T. Matsuda, Tetrah., 30, 2669 (1974).
62. C. Prevost, P. M. Gaudemar, J. Honigberg, Compt. rend., 1950, 1186.
63. P. M. Gaudemar, Ann. Chim., 1, 161 (1956).
64. P. Seratosa, Tetrah. Lett., 1964, 895.
65. L. Brandema, I. R. Arans, Res. Trav. Chim., 86, 734 (1967).
66. А. И. Захарова, Г. М. Мурадов, ЖОХ, 23, 1981 (1953).
67. I. Gore, M. L. Roumenstant, Tetrah. Lett., 1970, 891.
68. А. И. Захарова, ЖОХ, 17, 1277 (1947).
69. А. И. Захарова, ЖОХ, 19, 1297 (1949).
70. А. И. Захарова, Р. А. Сапожникова, ЖОХ, 22, 1804 (1952).
70. А. И. Захарова, Р. А. Сапожникова, ЖОХ, 22, 1804 (1952).
71. G. F. Henlon, T. F. Banigan, J. Am. Chem. Soc., 68, 1202 (1946).
72. K. N. Campbell, L. T. Eby, J. Am. Chem. Soc., 62, 1798 (1940).
73. G. Dupont, R. Dulou, G. Lefebvre, Bull. Soc. Chim. France, 1934, 653.
74. S. Gelin, R. Dolin, M. Albrand, Comp. rend., 1967, 1183.
75. Ш. О. Бадалян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
76. W. R. Taylor, F. M. Strong, J. Am. Chem. Soc., 72, 4263 (1950).
77. W. J. Gensler, G. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 73, 4601 (1951).
78. H. M. Walborsky, R. H. Davis, D. R. Hewton, J. Am. Chem. Soc., 73, 2590 (1951).
79. W. I. Gensler, A. P. Mahadevan, J. Am. Chem. Soc., 77, 3076 (1955).
80. А. И. Захарова, Г. М. Мурашова, ЖОХ, 25, 1453 (1955).

81. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, J. Am. Chem. Soc., 78, 167 (1956).
82. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, I. Casella, J. Am. Chem. Soc., 78, 163 (1956).
83. S. S. Nigam, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1957, 3868.
84. A. W. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 1946, 1009.
85. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. Р. Скварченко, Вестник МГУ, 9, 63, (1954).
86. Р. Я. Левина, В. В. Ершов, Ю. С. Шабаров, ЖОХ, 23, 1124 (1953).
87. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, В. Р. Скварченко, ЖОХ, 20, 294 (1950).
88. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, Вестник МГУ, 8, 77 (1953).
89. А. Д. Петров, Л. Н. Лаврищева, ДАН СССР, 89, 313 (1954).
90. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, ДАН СССР, 84, 509 (1952).
91. N. Lumbroso-Bader, E. M. Michel, C. Trojanowsky, Bull. Soc. Chim. France 1967, 189.
92. T. L. Jacobs, R. A. Mayers, J. Am. Chem. Soc., 86, 5244 (1964).
93. T. L. Jacobs, P. Premprez, J. Am. Chem. Soc., 89, 6177 (1967).
94. Н. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Реутов, Усп. хим., 45, 661 (1976).
95. M. S. Kharasch R. L. Huang, J. Org. Chem., 17, 669 (1952).
96. L. Smell, K. C. Yuen, J. Am. Chem. Soc., 58, 192 (1936); L. Small, S. G. Turnbull, H. M. Fitch, J. Org. Chem., 3, 204 (1938); L. Small, H. M. Fetch, W. E. Smith, J. Am. Chem. Soc., 58, 1457 (1936).
97. A. Luttringhaus, G. V. Saaf, E. Sucker, G. Borth, Ann., 557, 46 (1947).
98. C. M. Hill, L. Haynes, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 75, 5108 (1953).
99. C. M. Hill, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 77, 3889 (1955).
100. R. I. Meltzer, J. A. King, J. Am. Chem. Soc., 75, 1355 (1953).
101. C. Blomberg, A. D. Vreugdenhil, P. Vink, Rec. Trav. Chim., 84, 1409 (1965).
102. R. Quelet, P. Bercit, I. Angelo, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 3258.
103. А. И. Захаркин, Л. А. Савина, Изв. АН СССР, 1963, 1693.
104. R. Quelet, P. Bercot, I. Angelo, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 4636.
105. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, Вестник МГУ, 8, 115 (1953).
106. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян, С. М. Гаспарян, Изв. АН Арм. ССР, 19, 37 (1966).
107. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Миджоян, ЖОрХ, 3, 803 (1967).
108. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Миджоян, Изв. АН Арм. ССР, 21, 124 (1968).
109. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Материалы научно-технической конференции ВНИИПолимер, 3, 59 (1970).
110. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, А. А. Назарян, ЖОХ, 6, 912 (1970).
111. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, ЖОХ, 7, 27 (1971).
112. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, ЖОрХ, 8, 1397 (1972).
113. Органические реакции, т. 13, ИЛ, М., 1966, стр. 110.
114. I. L. Morcau, M. Gaudemar, J. Organomet. Chem., 108, 159 (1976).
115. A. Alexakis, A. Commercen, I. Villieras, J. F. Normant, Tetrah. Lett., 1976, 231.
116. C. Tadema, P. Vermer, I. Meljer, L. Brandsma, Rec. Trav. Chim., 95, 66 (1976).
117. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 546 (1975).
118. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 167 (1976).
119. М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 728 (1977).
120. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 416 (1978).
121. I. Richard, T. Arnold, H. Bank, R. Liggett, J. Am. Chem. Soc., 63, 3444 (1941).
122. T. R. Arnold, R. W. Liggett, J. Am. Chem. Soc., 64, 2875 (1942).
123. H. Gilman, F. Rollinson, Bull. Soc. Chim. France, 1929, 640.
124. R. T. Arnold, R. W. Liggett, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 70, 3938 (1948).
125. R. T. Arnold, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 71, 2021 (1949).
126. R. T. Arnold, R. W. Liggett, J. Am. Chem. Soc., 67, 337 (1965).

127. G. M. C. Higgins, B. Saville, M. B. Evans, J. Chem. Soc., 1965, 702.
128. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, Изв. АН СССР, 1949, 623.
129. А. Н. Несмеянов Р. Х. Фрейдлина, А. К. Кочетков, Изв. АН СССР, 1951, 273.
130. M. L. Roumestant, I. Gore, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 593.
131. M. L. Roumestant, I. Gore, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 598.
132. P. Perriot, M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 689.
133. R. Baudouy, I. Gore, M. L. Roumestant, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 2506.
134. I. Gore, M. L. Roumestant, Tetrah. Lett., 1971, 1027.
135. F. Coulomb-Delbecj, I. Gore, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 533.
136. F. Coulomb-Delbecj, I. Gore, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 541; Angew. Chem. 88, 537 (1976).
137. M. Julla, Acc. Chem. Res., 4, 386 (1971).