

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314+547.315.1

ПРОПАРГИЛЬНЫЕ И РЕТРОПРОПАРГИЛЬНЫЕ
 ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Ш. О. БАДАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и С. К. ВАРДАПЕТЯН

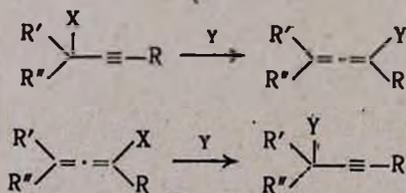
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1980

В в е д е н и е

Перегруппировки ацетиленовых и алленовых соединений с участием л-электронов кратных связей издавна привлекали внимание химиков-органиков, однако их изучение стало носить более интенсивный и систематический характер только за последние десятилетия. Повышенный интерес к названным перегруппировкам, кроме решения теоретических задач, обусловлено их огромной ролью в синтезе ранее недоступных соединений, представляющих большую ценность для медицины [1—4]. В связи с этим закономерно появление в литературе статей обзорного характера [5—19]. Однако в них основное внимание уделено только синтезу алленовых соединений из соответствующих пропаргильных производных. Попытка обобщить литературные данные в области реакции пропаргильных перегруппировок сделана Вартаняном и Баданяном [20, 21], а также Суминатан и Нараянан [22].

Целью настоящего обзора является рассмотрение литературного материала (в основном данные последних лет), относящегося к интересному разделу пропаргильных и, особенно, ретропропаргильных перегруппировок — реакции замещения-перегруппировки (Displacement-Rearrangement), протекающих по схеме



в которых уходящие и вступающие группы представляют собой разные нуклеофилы.

1. Пропаргильные перегруппировки

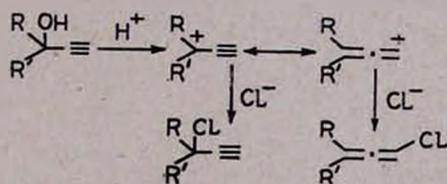
Замещение-перегруппировка пропаргильных спиртов и их производных

Впервые А. Е. Фаворский и Т. А. Фаворская [23], а затем Генион и сотр. [24, 25] показали, что при взаимодействии пропаргильных спиртов с соляной кислотой в присутствии хлористой меди и хлористого аммония в основном образуются алленовые хлориды. Имеется большое количество работ, свидетельствующих о том, что реакция пропаргильных спиртов с хлористым водородом действительно приводит к образованию алленовых хлоридов [26—32].

Июffe с сотр. [3] было показано, что глубина и легкость пропаргильной перегруппировки зависят от объема алкильных заместителей при углеродном атоме, связанном с гидроксильной группой. Ими же выяснено, что объемистые заместители направляют реакцию в сторону образования производных алленов.

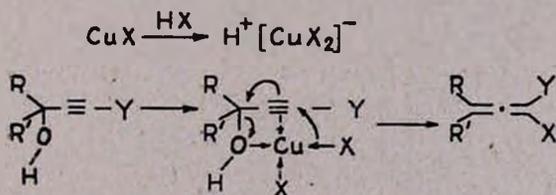
Реакция пропаргильных спиртов с бромистым водородом в присутствии бромистой меди, бромистого аммония и порошкообразной меди протекает аналогично [32, 34—40]. Интересно, что при этом в некоторых случаях соблюдается стереоспецифичность замещения, и из оптически активного карбинола образуется оптически активный алленовый бромид [38, 39].

Механизм такого типа замещения-перегруппировки Генион и сотр. [24] представляют протекающим по схеме



основной продукт

Того же мнения придерживаются и другие авторы [41—43]. Однако предложенным путем реакции невозможно объяснить стереоспецифичность реакции. Видимо потому несколько иначе представляют реакцию Ландор с сотр. [44, 45]. Они находят, что сначала образуется CuX_2^- комплексный анион, который затем дает π -комплекс с тройной связью, превращающийся далее в продукт реакции.

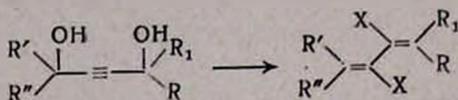


Ими установлено также, что каталитической активностью обладает только бромистая (хлористая) медь, т. к. удаление из реакционной

сферы аммонийгалогенида и меди не влияет ни на выход, ни на скорость реакции.

Следует отметить, что во всех случаях при взаимодействии пропаргильных спиртов с галогеноводородными кислотами образуются также продукты нормального замещения — пропаргильные галогениды, которые частично или полностью могут изомеризоваться в соответствующие аллены или сопряженные диены [20—22].

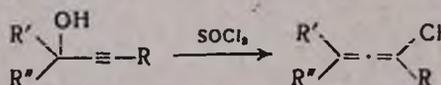
Взаимодействие ацетиленовых гликолей с галогеноводородными кислотами также протекает как замещение-перегруппировка [41, 42, 46—58]



Интересно, что в случае смешанных гликолей [41, 42, 59] в реакцию аномального замещения селективно включается та гидроксильная группа, которая находится по соседству с ароматическими заместителями.

Аналогичным образом взаимодействие диацетиленовых гликолей с галогеноводородными кислотами приводит к образованию бис-алленовых дигалогенидов [60—62].

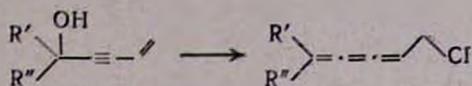
По данным ряда исследователей, при реакции ацетиленовых карбинолов с хлористым тионилем в пиридине [63—70], триэтиламинне [71—73] или эфирах [30, 63, 64, 73—79] также имеет место 1,3-аномальное замещение.



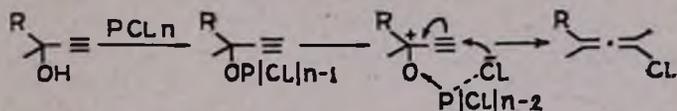
Установлено, что в эфире реакция стереоспецифична и протекает через образование промежуточных хлорсульфонатов [63, 64, 68, 69, 73, 76, 77, 80—84]. Эти результаты хорошо согласуются с S_N1 механизмом, предполагающим циклическое переходное состояние. Однако при проведении реакции в присутствии основания процесс теряет стереоспецифичность. Предполагается, что в этом случае реализуется S_N2' механизм [63, 64, 76].

При взаимодействии пропаргильных спиртов с хлористым тионилем наряду с алленовыми хлоридами образуются также побочные продукты: ацетиленовые и диеновые хлориды и т. д. [64, 79, 81, 82, 84].

Совсем недавно было показано [83], что при взаимодействии винилпропаргильных карбинолов с хлористым тионилем в абсолютном эфире имеет место 1,5-аномальное замещение с образованием бутатриеновых хлоридов.



Хлор- или бромаллены являются продуктами реакции ацетиленовых карбинолов с галоидными соединениями фосфора [66, 68, 70, 71, 77, 79, 84—89]. Реакцию обычно проводят в присутствии пиридина или третичных аминов и представляют протекающей через образование сольватированного пропаргильного катиона [6, 79].

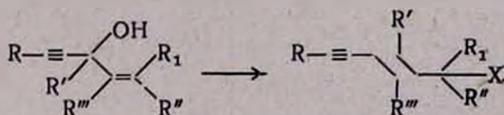


Дюка и Верни наличие карбокатиона установили включением его в реакцию сопряженного замещения [79].

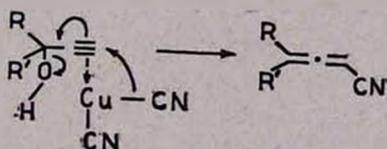
Как показывает ряд исследований, реакция аномального замещения пропаргильных карбинолов с галогенидами фосфора часто осложняется побочными явлениями: димеризацией, внутримолекулярной циклизацией, перегруппировкой Мейера-Шустера и т. д. [8, 11, 12 17, 21].

В литературе имеются также данные относительно получения йод- [34, 44, 90] и фторалленов [91] при помощи реакции замещения-перегруппировки ацетиленовых карбинолов.

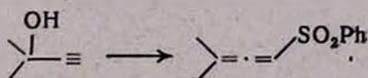
Весьма примечательно, что при взаимодействии этинималлильных карбинолов с хлористым водородом, хлористым тионилем, трехбромистым фосфором [92—99] наблюдается аномальное замещение аллильного типа по схеме



Интересным примером реакции замещения-перегруппировки является обмен гидроксила на циангруппу с образованием цианалленов [100—102].



Одновременно с перегруппировкой протекает также и реакция диметилэтинилкарбинола с бензосульфохлоридом [103].

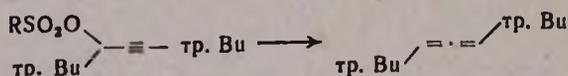


За последнее десятилетие в литературе появились сообщения о не менее важных реакциях замещения-перегруппировки. Так, изучая взаимодействие моноэфиров ацетиленовых гликолей с алюмогидридом лития (АГЛ), Ландор с сотр. [104—107] обнаружили, что реакция протекает с ацетилен-алленовой перегруппировкой.

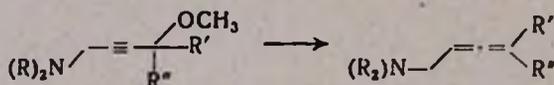


В статье Юша [108] подробно рассмотрен ряд других аналогичных превращений, приводящих к α -алленовым спиртам путем замещения-перегруппировки различных пропаргильных соединений.

Взаимодействие сульфатов ацетиленовых спиртов с литийгидридом также протекает частично аномально [109].

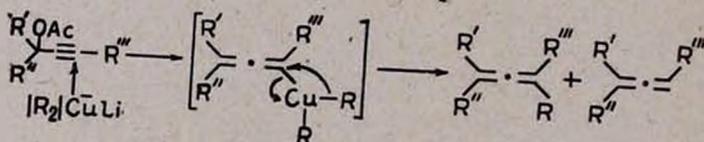


Было показано [110], что при восстановлении ацетиленовых аминоэфиров АГЛ замещается метоксильная группа, и реакция сопровождается ацетилен-алленовой перегруппировкой.



Аналогичные результаты были получены и при взаимодействии ряда других функционально замещенных пропаргильных соединений АГЛ [6, 11, 111—114].

Взаимодействие ацетатов пропаргильных спиртов с диалкилкупратами лития также протекает через ацетилен-алленовую перегруппировку с образованием алленов [115—118].



Реакция ацетиленовых диэфиров с алкиллитием идет аналогично [119].

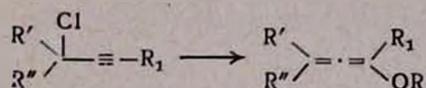


Следует отметить, что при взаимодействии ацетиленовых как простых [120—124], так и сложных [125—137] эфиров с реагентами Гриньяра в основном получают продукты аномального замещения. Эти, а также другие данные по реакции производных пропаргильных

спиртов с магниорганическими соединениями подробно обсуждены в работе [138], поэтому нет необходимости более детально останавливаться на них.

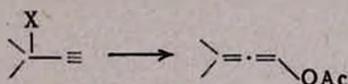
Замещение-перегруппировка пропаргильных галогенидов

Взаимодействие пропаргильных галогенидов с различными нуклеофильными реагентами, аналогично реакциям пропаргильных спиртов и их производных, приводит к образованию алленов [17, 21]. Так, Якобс с сотр. [66, 139], а впоследствии и другие авторы [43, 140, 141], исследуя нуклеофильное замещение галогена в пропаргильных галогенидах алкоксильными группами, установили, что оно частично протекает с переносом реакционного центра.

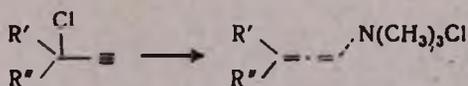


Аналогичные результаты были получены при взаимодействии пропаргильных галогенидов с тиолятами и азидом натрия [36, 140, 142].

Интересно, что при реакции ацетата серебра с диметилэтинилхлорметаном образуется смесь алленового и ацетиленового енолацетатов, а с ацетатом калия — только продукт нормального замещения [143—145].



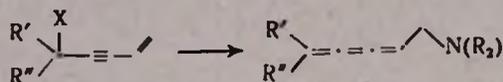
Генионом и сотр. [146—148] было обнаружено, что реакция стерически затрудненных галогенидов с триметиламином в присутствии однохлористой меди протекает аномально с образованием четвертичных аммониевых хлоридов алленовой структуры [149, 150].



Авторы предположили, что как ацетиленовые, так и алленовые амины получают через биполярный — карбеновый интермедиат ($\text{R}'\text{R}''\overset{+}{\text{C}}\text{C}\equiv\text{C} \leftrightarrow \text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{C}=\text{C}:$). Однако такое предположение справедливо лишь при применении сильных оснований [139—141, 146, 151, 152]. Кроме того, известно, что полярные растворители направляют реакцию нуклеофильного замещения в сторону образования продуктов нормального замещения, в то время как для получения удовлетворительных выходов аллена — продукта аномального замещения, необходимо проводить реакцию в менее полярных растворителях и при низких температурах [153].

По всей вероятности, реакция ацетиленовых галогенидов с гидра-
зинами также протекает аномально [154—156], хотя пока нет прямых
доказательств, утверждающих сказанное.

Совсем недавно установлено, что винилпропаргильные третичные
галогениды со вторичными аминами дают продукты аномального за-
мещения — производные бутатриена [157—165].



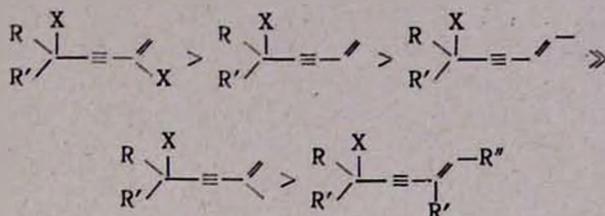
Следует отметить, что при этом получают и продукты нормально-
то замещения с незначительными выходами. Причем от них можно
освободиться при избытке нуклеофила или увеличении объема как вхо-
дящей группы [163], так и заместителей у углерода, связанного с га-
логеном [164—167]. Интересно и то, что при вовлечении в реакцию
винилпропаргильных галогенидов, содержащих алициклические [166]
и гетероциклические [167] заместители, реакция целиком направляет-
ся в сторону аномального замещения. Как и ожидалось, в случае ви-
нилпропаргильных вторичных галогенидов взаимодействие частично
протекает с перемещением реакционного центра [168], первичные же
галогениды не способны вступать в реакцию аномального замещения
[168]. Подобное поведение пропаргильных галогенидов в реакции ку-
муленообразования хорошо согласуется с данными, наблюдаемыми в
реакциях нуклеофильного замещения и при аниотропных перегруп-
пировках [169—172]. Полученные выше результаты легко коррели-
руются, если предположить нормальное (прямое) замещение ($S_N 1$)
с дальнейшей перегруппировкой ($S_N 1'$). Однако по аналогии с реак-
циями аллильных замещений [173—176] не исключается возможность
непосредственной атаки амина на конечный углеродный атом виниль-
ной группы с одновременным синхронным элиминированием галогена
($S_N 2'$).

Изучение влияния заместителей при двойной связи показало, что
замена водорода у второго углеродного атома винильной группы на
электронодонорную метильную группу привела к торможению реакции
аномального замещения [177], в то время как электроноакцепторная
группа (галоген) в этом положении ускоряет ее [178, 179]. Было уста-
новлено, что метильная группа при терминальном углероде винильной
группировки не препятствует реакции замещения, при этом выделяют-
ся лишь кумуленовые амины [180].

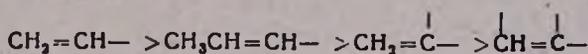
По мнению авторов, различное поведение исследуемых систем
обусловлено электронными эффектами заместителей. При таком под-
ходе наблюдаемые факты хорошо согласуются с представлением реак-
ции, протекающей посредством атаки нуклеофила на Sp^2 -гибридизиро-
ванный атом углерода в пятом положении системы [179].

Баданян и сотр. показали, что независимо от характера второго
заместителя при кратной связи винилпропаргильных галогенидов в

реакции с аминами не наблюдается ни нормального, ни аномального замещения [21, 181]. На основании систематического и детального изучения реакции винилпропаргильных галогенидов с аминами авторы предлагают следующий ряд относительной активности:

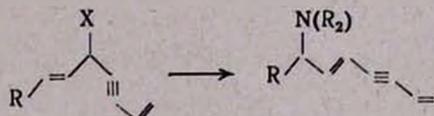


Сравнивая влияние заместителей в реакциях замещения галогена аминами в винилпропаргильных галогенидах [21] и в реакциях нуклеофильного присоединения к полярным кратным связям [182], можно сказать, что в обоих случаях имеется полная аналогия убывания реакционной способности в ряду

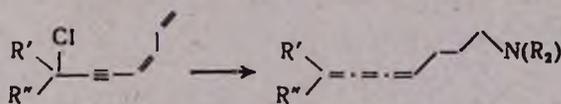


Следует отметить, что подобная картина наблюдается при вовлечении в реакцию и винилпропаргильных бромидов [165, 183], и третичных аминов [179, 184]. В последнем случае выделяются четвертичные аммониевые соли кумуленового строения.

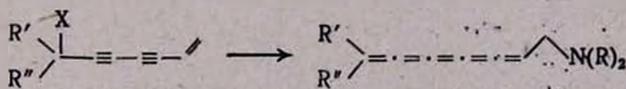
При наличии в одной молекуле возможности протекания аномального замещения аллильного и винилпропаргильного типов реакция протекает избирательно по аллильной группе [185].



Бутадиенилпропаргильные галогениды с аминами также гладко вступают в реакцию аномального замещения; при этом наблюдается 1,7-перемещение реакционного центра [186].

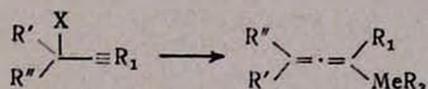


Так же реагируют винилдиацетиленовые хлориды, в которых в качестве единственных продуктов реакции выступают аминогексапентаены [187—189].

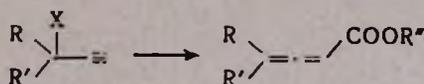


Значительный интерес представляет взаимодействие пропаргильных галогенидов с реагентами Гриньяра, протекающее в основном с переносом реакционного центра. Эти реакции обобщены и рассмотрены в обзоре [138], поэтому мы не будем останавливаться на них.

Исследования последних лет [214—217] показали, что пропаргильные галогениды с металлоорганическими соединениями Si, Sn, Sb, Al, Te, Se, Ge, Pb также образуют продукты аномального замещения, причем выход последних возрастает как с увеличением атомного веса металла, так и при введении в реакцию соединений, имеющих более объемистые заместители в α -положении исходных галогенидов.

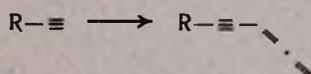


Следует отметить, что взаимодействие α -галогенацетиленов с карбонилем никеля также протекает с перемещением реакционного центра [218—223].



Здесь весьма неожиданно утверждение о том, что при замене пропаргилхлорида бромидом алленкарбоновой кислоты не образуется [221—223].

Замещение с перегруппировкой наблюдается и при алкилировании медьорганических соединений пропаргилгалогенидами [224—227].



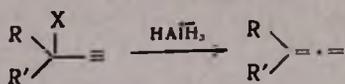
Еще в 1940 г. Гинзбургом [228, 229] было установлено, что при восстановлении диметилэтинилхлорметана цинк-медной парой происходит аномальное замещение по схеме



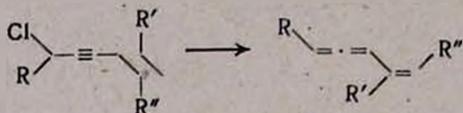
В дальнейшем другими исследователями [65, 230—235] было показано, что при вовлечении в указанную реакцию первичных галогенидов образуется смесь ацетиленов и алленов, в то время как вторичные и третичные галогениды в основном реагируют с переносом реакционного центра.

В работах последних лет [236—247] сообщается об успешной замене цинк-медной пары металлическим цинком или магнием, амальгамой магния и амальгамой серебра, а также АГЛ, что не оказывает существенного влияния на направление реакции. Среди этих данных наиболее перспективным является восстановление пропаргильных галогени-

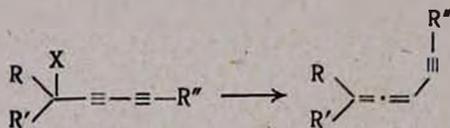
дов АГЛ, химизм которого представляется как нуклеофильная атака гидрид- или AlH_4 -ионов на пропаргильный углерод ($S_N 2'$) с образованием продуктов аномального замещения [65, 232—234].



Недавно Баданяном и Хримяном [248, 249] для восстановления винилпропаргильных галогенидов была применена цинк-медная пара. Они установили, что вторичные винилпропаргильные хлориды приводят к еналленам, в то время как первичные хлориды образуют смесь еналленов и сопряженных енинов [248].



Следует отметить, что в аналогичных условиях третичные ениновые хлориды дают лишь еналлены, однако при этом они подвергаются частичному алкоголизу, степень протекания которого зависит от электронных эффектов заместителей у двойной связи [249]. Любопытно, что в аналогичных условиях независимо от степени замещенности ди-ацетиленовые галогенпроизводные реагируют в основном с переносом реакционного центра [250—253].



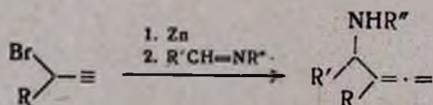
Аналогично реагируют дипропаргильные галогениды различного строения [250].

Важно отметить, что реакция аномального восстановления винилпропаргильных галогенидов цинк-медной парой была использована для синтеза полового феромона *Acanthoscelides obtectus* [254].

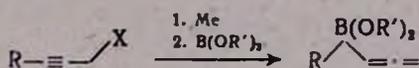
Другим типом реакции замещения-перегруппировки является превращение реагентов Гриньяра, полученных на основе пропаргильных галогенидов. Литературные данные в этой области подробно рассмотрены в недавно вышедшем обзоре Баданяна и сотр. [255].

Алюминий- и цинкорганические производные пропаргильных галогенидов в реакции с карбонилсодержащими соединениями также образуют продукты аномального замещения [256—263].

Изучено взаимодействие замещенных альдиминов с цинк- и алюминийорганическими производными пропаргилбромидов [264—266]. Оказалось, что в отличие от алюминия при применении цинка наблюдается и аномальное замещение с образованием производных аллена.



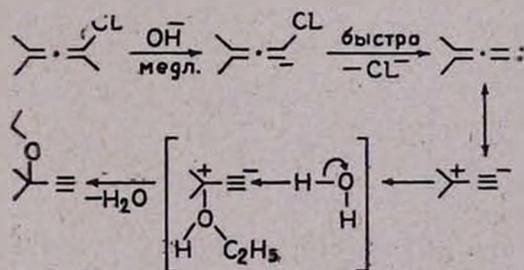
Конденсация цинк-, алюминий- или литийорганических соединений пропаргильного типа с триалкоксидом приводит к алленовым боронатам [267] — продуктам аномального замещения.



Ретропропаргильные (алленильные) перегруппировки

Замещение-перегруппировка алленильных соединений

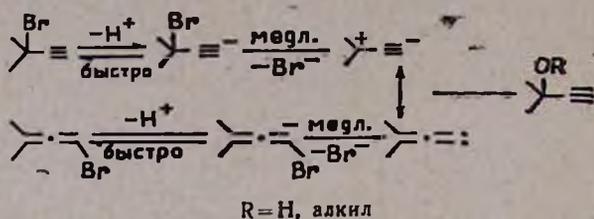
До последнего времени α -галогеналлены считались нереакционноспособными соединениями. Однако применение как сильных нуклеофилов, так и апротонных биполярных растворителей позволило осуществить ряд реакций нуклеофильного замещения с участием указанных галогенидов. В начале 50 гг. Пудовик [268] сообщил, что при взаимодействии алленового хлорида с натрийметилатом с малым выходом образуется продукт замещения — алленовый эфир. В некоторых других работах [17, 269] было установлено, что функционально замещенные галогеналлены также вступают в реакцию замещения без изменения алленовой структуры. Однако дальнейшие исследования показали, что нуклеофильное замещение галогена в α -галогеналленах в основном протекает с ретропропаргильной перегруппировкой, что приводит к продуктам ацетиленового строения. Так, Генион с сотр. [141], исследуя сольволиз вышеназванного алленового хлорида в 80% спирте при 25°, обнаружил, что в присутствии основания образуется продукт аномального замещения — ацетиленовый эфир по схеме



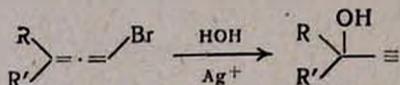
Авторами высказано предположение, что стадией, определяющей скорость реакции, является отрыв протона от Sp^2 -гибридизованного углеродного атома с образованием промежуточного карбена [66, 139, 141, 270].

Шинер с сотр. [140] исследовали реакции алленилбромидов с ацетатом, тиофеноксидом и азидом натрия в присутствии небольшого избытка едкого натра в 70—90% водном этаноле при 25°. Они показали, что процесс протекает через образование алленкарбенового промежуточного соединения. Однако в отличие от объяснений Гениона, относительно лимитирующей стадии процесса, здесь авторы установили,

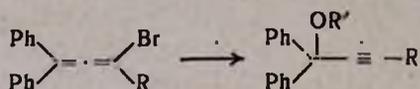
что таковой является отрыв бромид-иона от сопряженного основания, т. е. стадия образования «карбен-швиттер»-иона.



Сольволиз алленовых хлоридов в водно-спиртовом растворе азотнокислого серебра на 90% протекает с инверсией [271].

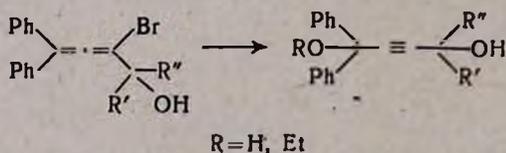


Далее было найдено, что ацетаты серебра и ртути в растворе спирта или водном ацетоне, а также сам спирт являются катализаторами ретропропаргильной перегруппировки фенилзамещенных бромалленов [272].

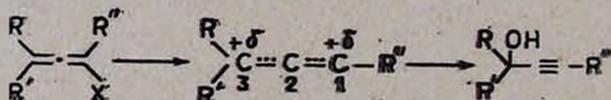


Авторами установлено, что ацетаты Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} не катализируют процесс.

Ретропропаргильная перегруппировка происходит и при действии гидроокиси серебра в спирте на алленовый бромспирт [273].

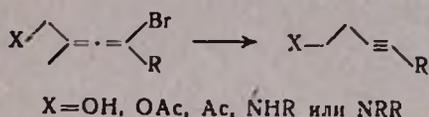


Шивели с сотр. [274—278] детально изучили влияние стерических и электронных факторов на сольволиз тризамещенных галоидалленов. Они предполагают, что в лимитирующей стадии сольволиза образуется резонансно-стабилизированный катион, который предпочтительно реагирует по третьему углероду системы и только при $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''$ трет. бутилу реакция частично протекает по первому углероду.



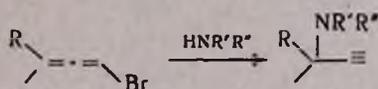
Мавров, Кучеров и сотр. [279—288] показали, что α -бромалленовые соединения, содержащие в аллильном положении функциональные

группы, легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения. Характерным здесь является протекание реакции по аллен-ацетиленовой перегруппировке и образование бис-функционально замещенных ацетиленовых соединений.

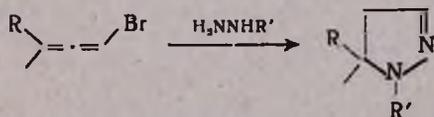


В работах последних лет [285, 287] установлено, что реакция замещения-перегруппировки вышеуказанных алленовых бромидов с пиперидином в условиях псевдомолекулярности протекает по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения ($S_N 2'$). Факт осуществления асимметрического синтеза также говорит в пользу бимолекулярного механизма замещения, при котором предпочтительно происходит *цис*-ориентация нуклеофила и уходящей группы [285].

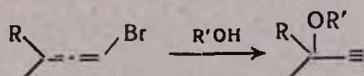
В поисках новых эффективных способов получения функционально замещенных пропаргильных соединений Бадаян и сотр. исследовали реакцию α -галогеналленов с аминами, гидразинами и спиртами [289—295]. Ими было найдено, что алленовые галогениды даже при комнатной температуре гладко реагируют с первичными и вторичными аминами с переносом реакционного центра [291, 292, 296].



В аналогичных условиях алленовые галогениды не вступают во взаимодействие с гидразином и его производными, однако при нагревании до 60—75° или применении порошкообразной и однохлористой меди в качестве катализатора реакция протекает успешно [291, 295].

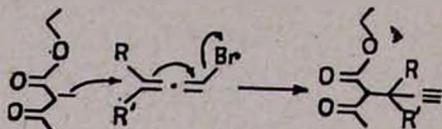


Следует отметить, что при комнатной температуре алленовые галогениды вступают в реакцию аномального замещения с различными спиртами с образованием эфиров пропаргильных спиртов [292].



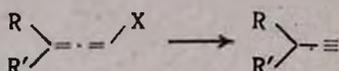
Группа французских ученых [296] исследовала взаимодействие α -бромалленов с ацетоуксусным эфиром в присутствии этилата натрия в спирте или поташа в безводном ацетоне. По данным авторов, реакция протекает с ретропропаргильной перегруппировкой, образуя исключительно β -кетозефир ацетиленового строения. Исходя из того

факта, что в продуктах реакции отсутствует алленовый изомер β -кето-эфира, авторы исключают возможность промежуточного образования карбена или «цвиттер»-иона, а также мезомерного карбокатиона. Они предполагают, что вышеуказанная реакция протекает по $S_N 2'$ механизму, поскольку процесс ускоряется при замене ацетона диметилсульфоксидом или при переходе от замещенных бромалленов к незамещенным аналогам.

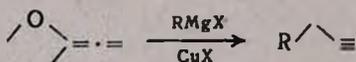


Следует отметить, что взаимодействие α -бромалленов с этиловым эфиром 2-ацетилпропионовой кислоты также приводит к смеси ацетиленовых и алленовых кетоэфиров, соотношение которых зависит от степени замещения у β -углеродного атома системы [297].

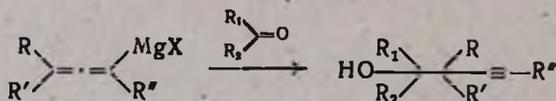
По данным Якобса и сотр., восстановление α -галогеналленов АГЛ происходит через аллен-ацетиленовую перегруппировку с образованием соединения пропаргильного строения [11, 36, 241].



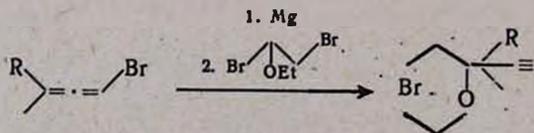
Интересный вид замещения с перегруппировкой обнаружили Мейджер и Вермер [298] при изучении взаимодействия метоксиаллена с реактивом Гриньяра в присутствии солей одновалентной меди.



По сообщению ряда авторов [256, 299, 301], комплексы Гриньяра, полученные на основе галогеналленов с карбонильными соединениями, образуют ацетиленовые карбинолы [299, 300, 302].



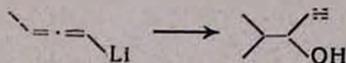
Ацетиленовые производные образуются преимущественно при действии 1,2-дибромэтоксигана [303] на магниорганическое соединение, полученное из 1-бром-3-метил-1,2-бутадиена.



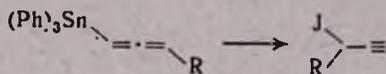
Годемар и сотр. [304—305] показали, что с частичным переносом реакционного центра протекает и реакция α -галогеналленов с галоген-

эфирами и сложными эфирами. Было установлено, что аналогично протекает и взаимодействие аллилмагнийбромида с аллилгалогенидом [306].

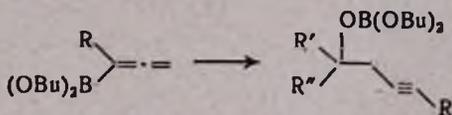
По данным Петрова, Кормера, Бальяна, литийаллены также проявляют двойственную реакцию: при действии воды, галогенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений они дают производные аллена, а при окислении — ацетиленовые спирты [307—311]. Однако в работе [312] сообщается, что литийаллены реагируют с карбонильными соединениями, образуя только ацетиленовые спирты — продукты аномального замещения.



По данным авторов [313], при взаимодействии йода с алленовым соединением олова также наблюдается замещение-перегруппировка.



Наконец, установлено, что при конденсации алленилборонатов с карбонильными соединениями, в которых отсутствуют пространственные затруднения, происходит ретропропаргильная перегруппировка с образованием несимметричных ацетиленовых боратов [314, 315].



Отмечается, что альдегиды значительно активнее кетонов и дают исключительно ацетиленовые производные [315].

Из рассмотренного литературного материала следует, что основная часть исследований в области реакции замещения-перегруппировки в пропаргильных системах начата недавно и продолжается с большой интенсивностью, поскольку эти реакции приводят к образованию важных непредельных систем и имеют огромный теоретический интерес. В будущем, по всей вероятности, развитие химии пропаргильных и ретропропаргильных перегруппировок будет направлено на выяснение роли структурных особенностей и электронных эффектов заместителей как субстрата, так и реагента на реакцию, нахождение все новых и новых нуклеофилов, способных к аномальному замещению.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. В. Кучеров, М. В. Мавров, А. Р. Держинский, Природные полнацетиленовые соединения, Изд. «Наука», М., 1972.
2. J. D. Bu Lock, E. F. Leadbeater, *Biochem. J.*, **62**, 476 (1956).
3. P. Karrer, E. Jucker, Carotinoide, Birkäuser Basel, 1948, S318.
4. T. R. Ruledge, Acetylhenes and Allenes, N. Y., Reinhold Book Corp., 1963, 103p.
5. M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, **1956**, 161.
6. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Усп. хим., **27**, 162 (1958).
7. В. Н. Пансевич-Коляда, Сб. научн. тр. БПИ, вып. 87, Минск, 1959.
8. R. Jastobedzki, *Wladom. Chem.*, **17**, 647 (1963).
9. А. А. Петров, А. В. Феодорова, Усп. хим., **33**, 3 (1964).
10. K. Grlesbaum, *Angew. Chem.*, **78**, 953 (1966).
11. R. Taylor, *Chem. Rev.*, **67**, 317 (1967).
12. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., **36**, 553 (1967).
13. A. Jefferson, F. Scheinmann, *Quart. Rev.*, **22**, 391 (1968).
14. H. J. Hensen, H. Schmid, *Chemistry in Britain*, **1969**, 111; *Chimia*, **25**, 89 (1970).
15. Ю. П. Арцыбашева, А. Л. Кочетков, Изомерные превращения ацетиленовых спиртов, галондопроизводных и аминов в кн. «Современные проблемы органической химии», Изд. ЛГУ, 1969; стр. 241.
16. Химия алкенов, под. ред. С. Патай, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 628.
17. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Реакция и методы исследования органических соединений, кн. 21, Изд. «Химия», 1970.
18. *Okamoto Tadashi*, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **50**, 1972, 450.
19. А. М. Табер, И. В. Калечиц, Аллен, Изд. «Химия», М., 1975.
20. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., **36**, 1563 (1967).
21. Ш. О. Баданян, Докт. дисс., Ереван, 1971.
22. S. Swaminathan, K. V. Narayanan, *Chem. Rev.*, **71**, 429 (1971).
23. A. Favorski, T. Favorskaya, *Compt. Rend.*, **200**, 839 (1935).
24. G. F. Hennlon, J. J. Shechan, D. E. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3542 (1950).
25. G. F. Hennlon, A. P. Bolsselle, *J. Org. Chem.*, **26**, 725 (1961).
26. Т. А. Фаворская, А. И. Захарова, ЖОХ, **10**, 446 (1940).
27. Ch. D. Hurd, W. D. Mephee, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 398 (1949).
28. Т. А. Фиворская, И. А. Фаворская, ЖОХ, **10**, 451 (1940).
29. Т. Д. Нагибина, ЖОХ, **10**, 427 (1940).
30. G. F. Hennlon, C. A. Lunch, *J. Org. Chem.*, **25**, 1330 (1960).
31. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **18**, 52 (1948).
32. T. L. Jacobs, W. F. Brill, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1314 (1953).
33. Ю. П. Арцыбашева, Б. Л. Андондонская, Б. В. Иоффе, ЖОХ, **4**, 1552 (1968).
34. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **10**, 461 (1940).
35. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **12**, 638 (1942).
36. T. L. Jacobs, W. L. Petty, *J. Org. Chem.*, **28**, 1360 (1963).
37. Y. Pasternak, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1719.
38. D. K. Black, S. R. Landor, A. N. Patel, P. E. Whiter, *Tetrah. Lett.*, **1963**, 483.
39. S. R. Landor, A. N. Patel, P. E. Whiter, P. M. Greaves, *J. Chem. Soc.*, **1966c**, 1223.
40. T. B. Patrick, E. C. Haylne, W. J. Probst, *J. Org. Chem.*, **37**, 1553 (1972).
41. W. Jastobedzki, *Roczn. Chem.*, **36**, 455 (1962).
42. W. Jastobedzki, *Roczn. Chem.*, **42**, 1599 (1868).
43. V. J. Shiner; J. W. Wilson, G. Helnemann, N. Sollday, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2402, 2408 (1962).
44. P. M. Greaves, M. Kalli, P. D. Landor, S. R. Landor, *J. Chem. Soc. c*, **1971**, 667.
45. S. R. Landor, B. Demetrlou, R. J. Evans, R. Grzesowiak, P. Davey, *J. Chem. Soc.*, **1972**, 1995.
46. G. Dupont, *Ann. Chim.*, **30**, 485 (1913).

47. Ю. С. Залькинд, О. Ф. Уткина, ЖРФХО, 59, 283 (1927).
48. Ю. С. Залькинд, М. П. Сизов, ЖРФХО, 58, 1030 (1926).
49. Ю. С. Занькинд, М. П. Сизов, ЖРФХО, 58, 1052 (1926)
50. Ю. С. Залькинд, С. В. Нидзвецкий, ЖРФХО, 63, 2713 (1931)
51. Ю. С. Залькинд, А. А. Кругликова, Вег., 61, 2306 (1928)
52. Ю. С. Залькинд, Б. Рубин, А. А. Кругликова, ЖРФХО, 58, 1044 (1926).
53. Н. Крестинский, Л. И. Баженова-Козловская, ЖРФХО, 61, 1691 (1929).
54. А. И. Захирова, И. М. Стройман, ЖОХ, 15, 411 (1949).
55. А. И. Захирова, Г. Д. Ильина, ЖОХ, 24, 2144 (1954).
56. Р. Е. Левина, Е. С. Шавагов, Вестн. МГУ, 9, 63 (1954); С. А., 49, 5261 (1951).
57. А. Д. Петров, Л. Н. Лавричева, ДАН СССР, 89, 313 (1953).
58. W. Jastobedzki, Roczn. Chem., 33, 337 (1959).
59. W. Jastobedzki, W. Wawlernia, A. Zimlak, Roczn. Chem., 46, 1753 (1972).
60. M. Higashi, F. Toda, K. Akagi, Chem. and Ind., 15, 491 (1969).
61. F. Toda, K. Kumeda, N. Ichiguro, K. Akagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3535 (1970).
62. F. Bohlman, K. Kieselich, Ber., 87, 1363 (1954).
63. M. Verny, R. Vesslere, Bull. soc. chim. France, 1968, 3004.
64. T. L. Jacobs, W. L. Petty, E. G. Teach, J. Am. Chem. Soc., 82, 4994 (1960).
65. T. L. Jacobs, E. G. Teach, D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 77, 6254 (1955).
66. T. L. Jacobs, D. M. Fenton, J. Org. Chem., 30, 1808 (1935).
67. P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1963, 2707.
68. M. Verny, R. Vesslere, Bull. soc. chim. France, 1968, 2578.
69. D. Dugat, M. Verny, R. Vesslere, Ann. Chim., 1972, 263.
70. H. Doupeux, P. Martinet, J. Simonet, Bull. soc. chim. France, 1971, 2999.
71. C. W. Shoppee, J. Cumerman-Craig, R. E. Lack, J. Chem. Soc., 1961, 1311.
72. C. W. Shoppee, J. Cumerman-Craig, R. E. Lack, J. Chem. Soc., 1961, 2291.
73. R. J. D. Evans, S. R. Landor, R. Taylor-Smith, J. Chem., 1963, 1506.
74. M. Verny, R. Vesslere, Bull. soc. chim. France, 1967, 2210.
75. M. Verny, R. Vesslere, Compt. Rend., 261, 1868 (1965).
76. R. J. D. Evans, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 2553.
77. R. S. Macomber, J. Org. Chem., 36, 2713 (1971).
78. J. F. Normant, H. Deshayes, Bull. soc. chim. France, 1972, 2854.
79. D. Dugat, M. Verny, Bull. soc. chim. France, 1971, 4532.
80. E. L. Ellet, Tetrah. Lett., 1960, 16.
81. А. И. Захарова, Г. М. Мурашова, ЖОХ, 26, 3328 (1956).
82. F. Toda, H. Motomura, H. Oshima, Bull. chem. soc. Japan, 47, 467 (1974).
83. Ш. О. Баданян, М. Г. Саргсян, Р. С. Варганян, Авт. свид. СССР, 421682, Бюлл. изобр. № 12, 1974.
84. E. D. Bergman, D. Hettman, J. Am. Chem. Soc., 73, 4013 (1951).
85. P. Martinet, H. Doupeux, Compt. rend., 261, 2498 (1965).
86. P. Martinet, H. Doupeux, Compt. rend., 262c, 588 (1966).
87. F. Bohlman, K. Kieselich, Ber., 87, 1363 (1954).
88. F. Toda, M. Higashi, K. Akagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 567 (1969).
89. H. Toni, F. Toda, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 470 (1964).
90. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, A. N. Patel, J. Chem. Soc., 1965, 4348.
91. R. E. A. Dear, E. E. Gilbert, J. Org. Chem., 33, 819 (1968).
92. J. Cumerman-Craig, J. M. Hellbron, E. R. N. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 5(X).
93. I. J. Issel, O. Yakutaro, J. Pharm. Soc. Japan, 79, 1288 (1959).
94. J. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. T. McComble, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1945, 77.
95. N. A. Millas, F. X. Grossl, S. E. Penner, S. Kahn, J. Am. Chem. Soc., 70, 1292 (1948).
96. E. A. Braude, J. Chem. Soc., 1948, 794.

97. G. W. H. Cheeseman, J. Hollbron, E. R. H. Jones, F. Sondhelmer, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 1516.
98. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. M. S. Walls, J. Chem. Soc., 1950, 3646.
99. S. Kikumasa, M. Hirayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2589 (1969).
100. P. M. Greaves, S. R. Landor, D. R. J. Laws, Chem. Comm., 1968, 322.
101. P. M. Greaves, S. R. Landor, D. R. J. Laws, J. Chem. Soc., 1968c, 1976.
102. P. M. Greaves, S. G. Landor, D. R. J. Laws, J. Chem. Soc., 1968, 291.
103. S. Braverman, H. Mechoulam, Israel J. Chem., 5, 71 (1967).
104. J. S. Cowle, P. D. Landor, S. R. Landor, Chem. Comm., 1969, 541.
105. P. D. Landor, S. R. Landor, S. Mukasa, Chem. Comm., 1971, 1638.
106. J. S. Cowle, P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1973, 720.
107. S. R. Landor, Angew. Chem., 83, 272 (1971).
108. M. Huche, Bull. soc. chim. France, 1975, 2369.
109. W. T. Borden, E. J. Corey, Tetrah. Lett., 1969, 313.
110. Р. И. Крузликва, Б. В. Унковский, Е. Цой, Тезисы докладов IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, 359 (1972).
111. A. Cleasson, Lars-Inje Olsson, C. Bogentoft, Acta Chem. Scand., 27, 2941 (1973).
112. Lars-Inje Olsson, A. Cleasson, C. Bogentoft, Acta Chem. Scand., 28, 765 (1974).
113. Lars-Inje Olsson, A. Cleasson, C. Bogentoft, Tetrah. Lett., 1975, 1509.
114. E. Galantay, J. Bacso, R. V. Coombs, Synthesis, 1974, 344.
115. P. Rona, P. Grabbe, J. Chem. Soc., 90, 4733 (1968).
116. P. Rona, P. Grabbe, J. Am. Chem. Soc., 91, 3289 (1969).
117. J. L. Luche, E. Barretro, J. M. Dollat, P. Grabbe, Tetrah. Lett., 1975, 4615.
118. P. Grabbe, E. Barretro, J. M. Dollat, J. L. Luche, Chem. Comm., 1976, 183.
119. J. F. H. Braams, P. P. Montijn, H. Y. T. Vos, Rec. trav. chim., 91, 700 (1972).
120. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 19, 37 (1966).
121. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, ЖОрХ, 7, 27 (1971).
122. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, А. А. Назарян, ЖОрХ, 6, 912 (1970).
123. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 21, 124 (1968).
124. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 3, 808 (1967).
125. J. Gore, M. L. Roumestant, Tetrah. Lett., 1970, 1303.
126. J. Gore, M. L. Roumestant, Tetrah. Lett., 1970, 891.
127. M. L. Roumestant, J. Gore, Bull. soc. chim. France, 192, 593.
128. J. Gore, M. L. Roumestant, Tetrah. Lett., 1971, 1027.
129. M. L. Roumestant, J. Gore, Bull. soc. chim. France, 1972, 593.
130. R. Raudony, J. Gore, M. L. Roumestant, Bull. soc. chim. France, 1973, 2506.
131. F. Coulomb, J. Gore, J. Organomet. Chem., 87, 23 (1975).
132. F. Coulomb-Delbecq, J. Gore, M. L. Roumestant, Bull. soc. chim. France, 1976, 533.
133. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
134. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 167 (1976).
135. М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 728 (1977).
136. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 546 (1975).
137. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 404 (1977).
138. Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, М. Г. Саргсян, Арм. хим. ж., 33, 133 (1980).
139. T. L. Jacobs, S. Hoff, J. Org. Chem., 33, 2986 (1968).
140. V. S. Shiner, J. S. Humphrey, J. Am. Chem. Soc., 89, 622 (1967).
141. G. F. Hennlon, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 73, 4735 (1951).
142. M. Verny, R. Vessiere, Tetrah., 25, 263 (1969).
143. А. И. Захарова, ЖОХ, 19, 83 (1949).
144. A. C. Day, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1966C, 464.
145. А. И. Захарова, ЖОХ, 15, 429 (1945).

146. G. F. Hennlon, K. W. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2142 (1957).
147. G. F. Hennlon, R. S. Henzel, J. Am. Chem. Soc., 82, 4908 (1960).
148. G. F. Hennlon, E. G. Teach, J. Am. Chem. Soc., 75, 1653 (1953).
149. G. F. Hennlon, C. V. Diglovanna, J. Org. Chem., 30, 3696 (1965).
150. G. F. Hennlon, C. V. Diglovanna, J. Org. Chem., 31, 1977 (1966).
151. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 83, 4997 (1961).
152. H. D. Hartzler, J. Org. Chem., 29, 1311 (1964).
153. F. Seratoza, Tetrah. Lett., 1964, 895.
154. Б. В. Иоффе, Ю. П. Арцыбишева, Л. М. Левина, ЖОрХ, 5, 908 (1970).
155. Ю. П. Арцыбишева, Б. Ф. Иоффе, ЖОрХ, 8, 926 (1972).
156. Ю. П. Арцыбишева, Т. Н. Милькина, Б. В. Иоффе, ЖОрХ, 10, 2298 (1974).
157. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 305 (1962).
158. S. A. Vartanlan, Sh. H. Badanlan, Angew. Chem., 75, 1034 (1963).
159. S. A. Vartanlan, Sh. H. Badanlan. UPAC Abstracts, of Congress, Lectures and Specific Papers, London, 1963, 226.
160. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).
161. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 505 (1964).
162. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 514 (1966).
163. Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
164. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 964 (1966).
165. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 22, 476 (1969).
166. С. А. Вартамян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
167. С. А. Вартамян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 748 (1970).
168. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
169. Пространственные эффекты в органической химии, под. ред. И. С. Ньюмена, ИЛ, М., 1960, стр. 72, 272, 644.
170. A. Burdwoy, E. Spinner, J. Chem. Soc., 1954, 3752.
171. J. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 91, 3238 (1969).
172. J. W. Wilson, Tetrah. Lett., 1968, 2561.
173. R. H. Dewolte, W. O. Young, Chem. Rev., 56, 573 (1956).
174. Р. Де-Вуе, В. Яне, Химия алкенов, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 409.
175. F. G. Bordwell, J. Org. Chem., 33, 32406 (1968).
176. J. F. Arens, Bull. soc. chim. France, 1968, 3037.
177. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
178. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 31 (1970).
179. Ш. О. Баданян, С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
180. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
181. Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 383 (1979).
182. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 355.
183. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Э. Т. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 14 (1968).
184. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 170 (1968).
185. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 23, 728 (1969).
186. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
187. Ш. О. Баданян, А. П. Хримян, Арм. хим. ж., 27, 625 (1974).
188. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 735 (1975).
189. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 489 (1976).

190. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1973).
191. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 939 (1974).
192. Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Р. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
193. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбиндян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 156 (1976).
194. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбиндян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 430 (1976).
195. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 685 (1976).
196. Ж. А. Чобанян, М. Г. Восканян, К. Н. Асланян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 162 (1976).
197. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 209 (1979).
198. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 514 (1966).
199. Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Тезисы докладов V Всесоюзн. конф. по химии ацетиленов, Тбилиси, 1975, стр. 286.
200. C. L. Lenkins, J. K. Kochl, J. Am. Chem. Soc., 94, 856 (1972).
201. E. R. Jones, R. N. Lacey, R. Smith, J. Chem. Soc., 1946, 940.
202. R. Madronero, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1958, 3195.
203. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975).
204. P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkötter, Анн., 624, 1 (1959).
205. Y. Pasternak, G. Pelffer, Compt. rend., 259, 1142 (1964).
206. L. J. Smith, J. S. Swenson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2962 (1957).
207. P. Kurtz, Pat. Germ., 1064504 (1959); С. А., 65, 11307 (1961).
208. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 20, 92 (1950).
209. Ю. А. Кондратьева, Ю. К. Кнобель, С. Э. Ивин, ЖОХ, 37, 1094 (1967).
210. M. Gordon, C. F. Griffin, J. Org. Chem., 31, 333 (1966).
211. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, ЖОХ, 39, 1646 (1969).
212. М. Ж. Овакимян, Р. К. Лулукян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 320 (1977).
213. Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).
214. L. Minh, G. Georges, Y. Alain, Compt. rend., 268C, 1001, 1542 (1969).
215. B. Jean Benoit, Compt. rend., 262C, 937 (1966).
216. G. Pourcelt, P. Cadlot, Bull. soc. chim. France, 1966, 3016.
217. Jean-Glaude Masson, M. de Quan, P. Cadlot, Bull. soc. chim. France, 1965, 45; 1967, 777.
218. E. R. R. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1957, 4628.
219. P. J. Ashwort, G. H. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 4633.
220. Голл. пат. 108509 (1964), РЖХ, 10Н, 66П (1966).
221. R. W. Rosenthal, L. H. Schwartzman, J. Org. Chem., 24, 836 (1959).
222. К. В. Берг, Усп. хим., 33, 1304 (1964).
223. G. P. Chiosoli, Gaz. chim. Ital., 89, 1332 (1959).
224. A. Sevlm, W. Chodkiewicz, P. Cadlot, Tetrah. Lett., 1965, 1953.
225. A. Sevlm, W. Chodkiewicz, R. Cadlot, Bull. soc. chim. France, 1974, 914.
226. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 4659.
227. A. Sevlm, Bull. soc. chim. France, 1964, 914.
228. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, 10, 513 (1940).
229. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, 15, 442 (1945).
230. G. F. Hennion, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).
231. Я. М. Слободин, ЖОХ, 22, 1958 (1962).
232. J. W. Bailey, Ch. R. Pelffer, J. Org. Chem., 20, 95 (1955).
233. J. W. Bailey, Ch. R. Pelffer, J. Org. Chem., 20, 1337 (1955).
234. J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., 73, 693 (1951).
235. M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1956, 461.
236. И. Н. Назаров, И. В. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 259.

237. J. H. Ford, C. D. Thomson, C. C. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 57, 2619 (1935).
238. Т. И. Темникова, Э. А. Баскова, ЖОХ, 21, 1823 (1951).
239. K. Alder, O. Ackermann, Ber., 90, 1697 (1957).
240. A. T. Morse, L. C. Lettich, J. Org. Chem., 23, 990 (1958).
241. T. L. Jacobs, R. D. Wilcox, J. Am. Chem. Soc., 86, 2240 (1964).
242. H. W. Thompson, J. Org. Chem., 32, 3712 (1967).
243. V. P. Blinger, R. Köster, Angew. Chem., 74, 652 (1962).
244. L. A. Van Dlyck, K. H. Schönemann, F. J. Zeelen, Rec. trav. chim., 88, 254 (1969).
245. P. D. Landor, S. R. Landor, E. S. Papper, J. Chem. Soc., 1967C, 185.
246. J. G. Stampfl, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 53, 4057 (1931).
247. O. R. Sammul, C. A. Hollingsworth, J. H. Woltz, J. Am. Chem. Soc., 75, 4856 (1953).
248. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
249. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 495 (1978).
250. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 682 (1978).
251. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 341.
252. L. Skattebøl, Tetrah., 21, 1357 (1965).
253. И. З. Эгенбург, Усп. хим., 47, 900 (1978).
254. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 70 (1979).
255. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пашиаян, Арм. хим. ж., 33, 38 (1980).
256. Ch. Prevost, M. Gaudemar, L. Migonac, F. Bardone-Gaudemar, M. Andrac, Bull. soc. chim. France, 1959, 679.
257. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1970, 2171.
258. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1970, 2175.
259. Jean-Louis Moreau, Bull. soc. chim. France, 1975, 1248.
260. M. Andrac, Ann. Chim., 1964, 287.
261. W. D. Celmar, J. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., 75, 3430 (1953).
262. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, Г. И. Семенов, ЖОХ, 27, 1175 (1957).
263. R. Gelln, S. Gelln, M. Albrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 4546.
264. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1973, 2729.
265. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1973, 2549.
266. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1975, 1211.
267. E. Favre, M. Gaudemar, Compt. rend., 262C, 1332 (1966); Bull. soc. chim. France, 1968, 3724.
268. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 21, 1462 (1951).
269. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, Proc. Chem. Soc., 340 (1963).
270. T. L. Jacobs, C. Hall, D. A. Babbe, P. Priempree, J. Org. Chem., 32, 2283 (1967).
271. Y. R. Bhatta, P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1959, 24.
272. F. Toda, M. Higashi, K. Akagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 829 (1969).
273. W. Jastobedzki, K. Mroz, Roczn. Chem., 44, 1237 (1970).
274. M. D. Schiavelli, S. C. Hixon, H. W. Moran, J. Am. Chem. Soc., 92, 1082 (1970).
275. M. D. Schiavelli, S. C. Hixon, H. W. Moran, C. J. Boswell, J. Am. Chem. Soc., 93, 6989 (1971).
276. M. D. Schiavelli, R. P. Gilbert, W. A. Boynton, C. J. Boswell, J. Am. Chem. Soc., 94, 5061 (1972).
277. M. D. Schiavelli, D. E. Ells, J. Am. Chem. Soc., 95, 7916 (1973).
278. M. D. Schiavelli, P. L. Timpanaro, R. Brewer, J. Org. Chem., 38, 3054 (1973).
279. М. В. Мавров, Э. С. Восканян, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 884.
280. M. V. Mavrov, E. S. Voskanyan, V. F. Kocherov, Tetrah., 25, 3277 (1969).
281. М. В. Мавров, А. П. Родионов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2633.
282. M. V. Mavrov, A. P. Rodonov, V. F. Kocherov, Tetrah. Lett., 1973, 759.
283. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Тезисы докладов IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, стр. 461.

284. М. В. Мавров, А. П. Родионов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 369.
285. М. В. Мавров, А. П. Родионов, Э. С. Восканян, В. Ф. Кучеров, Тезисы докладов V Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Тбилиси, 1975, стр. 380.
286. В. Ф. Кучеров, И. В. Столяренкова, М. В. Мавров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 124.
287. М. В. Мавров, А. П. Родионов, В. П. Гулятья, В. Ф. Кучеров, Изд. АН СССР, Сер. хим., 1977, 564.
288. Э. С. Восканян, Канд. дисс., М., 1968.
289. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 1041 (1969).
290. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 25, 657 (1972).
291. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, ХГС, 1974, 982.
292. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 252 (1975).
293. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975).
294. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР, 388540, 1973.
295. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Авт. свид. СССР, 393276, Бюлл. изобр., № 33, 1973.
296. D. Plouin, C. Coeur, R. Glenat, Bull. soc. chim. France, 1973, 1043.
297. D. Plouin, C. Coeur, R. Glenat, Bull. soc. chim. France, 1974, 244.
298. J. Meljer, P. Vermeer, Rec. trav. chim., 93, 183 (1974).
299. M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1962, 974; С. г., 243, 1216 (1956).
300. G. Fontaine, C. Andre, C. Jollvet, P. Matthe, Bull. soc. chim. France, 1963, 1447.
301. P. M. Graves, S. R. Landor, M. M. Lwanga, Tetrah., 31, 3073 (1975).
302. А. Норман, ЖВХО им. Менделеева, № 4, 363 (1972).
303. G. Pelffer, Compt. rend., 258, 3499 (1964).
304. M. Gaudemar, R. Couffignal, Compt. rend., 265c, 42 (1967).
305. R. Couffignal, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1969, 3550.
306. J. Grimaldi, M. Malacra, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1975, 1720.
307. О. В. Перепелкин, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, ЖОрХ, 2, 1947 (1966).
308. О. В. Перепелкин, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, ЖОХ, 35, 957 (1965).
309. Л. Н. Черкасов, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, ЖОХ, 35, 616 (1965).
310. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН СССР, 132, 1095 (1960).
311. Л. Н. Черкасов, Х. В. Бальян, ЖОрХ, 2, 1573, 1751 (1966).
312. G. Linstrumelle, D. Michelot, Chem. Comm., 1975, 561.
313. S. M. Steuohon, A. Yean, M. Leguan, J. Org. Chem., 35, 23 (1972).
314. E. Favre, M. Gaudemar, Compt. rend., 272C, 111 (1971).
315. E. Favre, M. Gaudemar, J. Org. Chem., 76, 305 (1974).