ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIV, № 11, 1981

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.486+541.571.4+66.095.112

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АЦИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ш. О. БАДАНЯН, Г. Г. МЕЛИКЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и К. А. АТАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VIII 1981

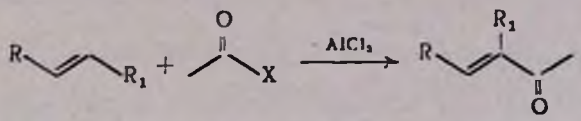
Введение

В конце прошлого столетия Кондаковым был выполнен цикл оригинальных работ по ацилированию алкенов [1] в условиях реакции Фриделя-Крафтса [2]. Впоследствии общий характер реакций ацилирования алкенов действием галогенангидридов карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса был показан в работах Крапивина [3] и Дарзана [4]. В настоящее время электрофильное ацилирование непредельных соединений является одной из интенсивно разрабатываемых областей синтетической органической химии, разнообразные отдельные аспекты которой в последнее десятилетие обсуждались в ряде обзорных статей [5—10]. Предметом настоящего обзора являются реакции ацилирования непредельных соединений в присутствии кислот Льюиса, в которых ацилирующей компонентой являются ангидриды и галогенангидриды алифатических и ароматических карбоновых кислот, а непредельной компонентой—соединения, содержащие изолированные и сопряженные двойные и тройные связи. Целью обзора является представление основного массива экспериментальных данных, оценка области реакций электрофильного ацилирования с точки зрения синтетической органической химии, анализ основных этапов эволюции данного направления и тенденции развития на современном этапе.

При классификации рассматриваемого экспериментального материала в качестве первого признака выбран класс непредельной компоненты (алкены, циклоалкены и т. д.), в качестве второго признака для распределения материала внутри глав—применяемая кислота Льюиса. Из-за особого интереса в отдельные разделы выделены реакции циклизации и ацилирование непредельных соединений ацилиевыми солями.

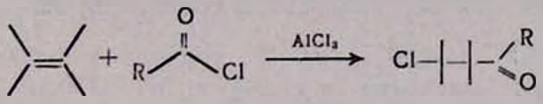
Ацилирование алкенов

а. Углеводороды. Впервые ацилирование алкенов действием хлор- и бромангидридов уксусной кислоты в присутствии треххлористого алюминия осуществлено Кондаковым [1] и Крапивиным [3]. Ими, а также другими авторами [11—13] показано образование α,β-непредельных кетонов—продуктов присоединения-отщепления ацетилгалогенидов по двойной связи алкенов.



R, R_1 = H, H; CH_3, H; CH_3, CH_3; C_3H_7,CH_3; C_3H_7, C_2H_5; C_6H_{13}, H; X = Cl, Br

Ожидаемые продукты присоединения—β-хлоркетоны, были выделены при соответствующем подборе условий [14—16, 36].

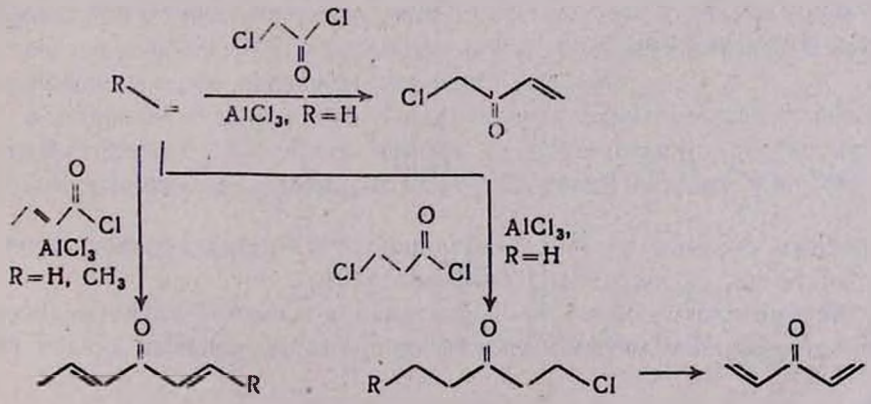


R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9

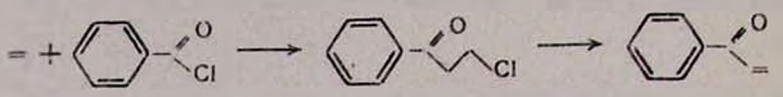
Аналогичные β-фторкетоны не удалось выделить при ацетилировании алкенов фтористым ацетилом в присутствии треххлористого и трехбромистого алюминия [17]. Продуктами реакций оказались соответствующие β-хлор- и β-бромкетоны.

Чувствительность реакций ацилирования к стерическим затруднениям показана реакцией 3,7,7-триметил-4-октена с хлористым ацетилом, в которой ожидаемые α,β-непредельные кетоны образовывались лишь с малыми выходами [12].

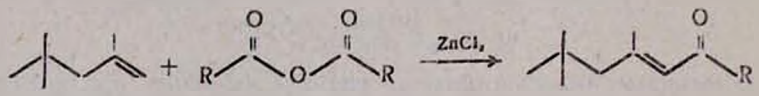
Из галогенангидридов функционально замещенных карбоновых кислот широко исследовались галогенангидриды α-хлор- и β-хлоркарбоновых кислот. Так, взаимодействие хлорангидрида монохлоруксусной кислоты с этиленом приводит к соответствующему α,β-непредельному кетону [13]. Аналогичная реакция хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты с этиленом явилась удобным методом синтеза дивинилкетона, важного в практическом отношении [18, 19]. Замещенные дивинилкетоны образуются также при ацилировании этилена и пропилена хлорангидридом кротоновой кислоты [19].



Бензоилирование этилена хлорангидридом бензойной кислоты приводит к β-хлорэтилфенилкетону, при дегидрохлорировании которого образуется фенилвинилкетон [20, 21]. Следует отметить, что при проведении реакции в бензоле удается выделить соответствующий продукт присоединения, в то время как в случае сероуглерода сразу образуется продукт дегидрохлорирования.



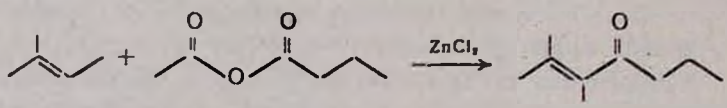
Двухлористый цинк активен в реакциях ацилирования, как кислота Льюиса при применении в качестве ацилирующей компоненты ангидридов карбоновых кислот [22—24]. Так, взаимодействие 2,4,4-триметил-1-пентена с ангидридами уксусной [22], изомасляной и α,α-диметилпропионовой кислот [23, 24] приводит к соответствующим α,β-непредельным кетонам.



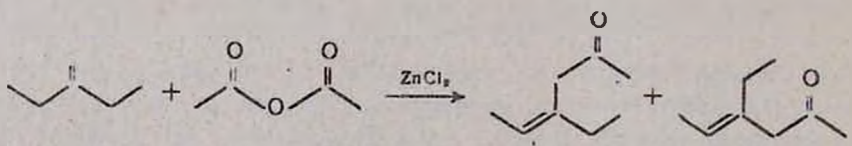
$R = CH_3$, $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$

Аналогично протекает ацилирование ангидридами изомасляной и α,α-диметилпропионовой кислот 1-пентена, 2-бутена, 2,3-диметил-2-бутена, 2,4,4-триметил-2-пентена, изобутилена, 2,2,6,6-тетраметил-4-метиленоктана [23, 24].

С синтетической точки зрения интересен тот факт, что в случае смешанного ангидрида уксусной и масляной кислот катионоидным фрагментом является более длинный алкильный радикал.



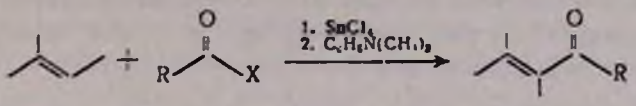
Недавно было показано [10], что ацилирование алкенов уксусным ангидридом в присутствии двухлористого цинка в соответствующих условиях может быть также удобным методом синтеза β,γ-непредельных кетонов. Так, из 2-этил-1-бутена образуется смесь *цис-транс*-изомеров 4-этил-4-гексен-2-она.



Подобным образом протекает ацилирование 2-метил-2-бутена, 1-пентена, 3-гексена, 2,3,4-триметил-2-пентена [10].

Четыреххлористое олово эффективно в качестве кислоты Льюиса при ацилировании алкенов хлорангидридами карбоновых кислот [25].

Так, ацилирование 2-метил-2-бутена приводит к соответствующим β-хлоркетонам, дегидрохлорированием которых получают α,β-непредельные кетоны.

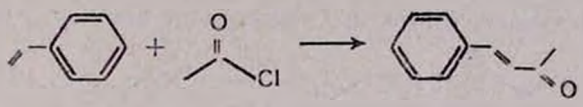


R=CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, $(C_3H_5)_2CH$, C_6H_5

Ацилирование 2,3-диметил-2-бутена, 2-метил-2-гексена, изобутилена в аналогичных условиях также приводит к соответствующим α,β-непредельным кетонам [25].

Трехфтористый бор, аналогично двухлористому цинку [22], применялся при ацилировании 2,4,4-триметил-1-пентена уксусным ангидридом, приводя к соответствующему α,β-непредельному кетону, содержащему примесь β,γ- изомера [26].

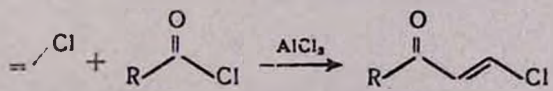
Эффективность различных кислот Льюиса ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $TiCl_4$) детально изучалась при ацилировании стирола хлористым ацетилом [27]. Как оказалось, метил-β-фенилвинилкетон образовывался с наилучшим выходом при применении двухлористого цинка.



Ацилирование алкенов может осуществляться и в присутствии кислот типа Бренстеда, таких как ацетилсульфоуксусная [28], арилсульфоновые [29] и хлорная кислоты [30], хлорангидриды неорганических кислот [31]. Так, к соответствующим α,β-непредельным кетонам приводит ацилирование 2,4,4-триметил-1-пентена уксусным ангидридом [28, 29], стирола—хлористым ацетилом [30], 1,1-дифенилэтилена—хлорангидридами бензойной, фенилуксусной, фумаровой кислот [31].

б. Функционально замещенные углеводороды. Большой интерес к реакциям ацилирования хлоралкенов объясняется практической важностью образующегося класса соединений--β-хлорвинилкетонов. Последние вследствие высокой реакционной способности β-хлора являются чрезвычайно полезными реагентами C-, N-, O-, S-, P-, Hal-, Fe- и Co-кетовинилирования [32]. Разработке препаративных методов синтеза β-хлорвинилкетонов посвящен ряд работ [33—37].

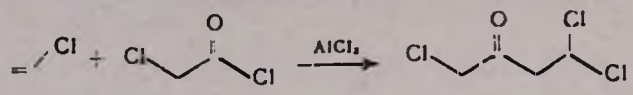
Ацилирование хлористого винила хлорангидридами алифатических и ароматических карбоновых кислот в присутствии треххлористого алюминия приводит к алкил- и арил-β-хлорвинилкетонам [33—35].



R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, $(CH_3)_2CHCH_2$, $C_{17}H_{35}$, C_6H_5

Аналогичная реакция имеет место в случае четыреххлористого олова и треххлористого железа.

При ацилировании хлористого винила соответствующий продукт присоединения—β,β-дихлоркетон, удается выделить при проведении реакции в отсутствие растворителя [36].

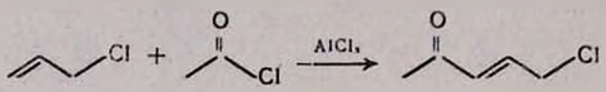


В тех же условиях протекает ацилирование 1,1-дихлор и 1,1,2-трихлорэтиленов хлорангидридами моно- и трихлоруксусной кислот.

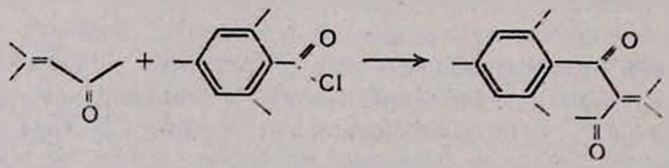
Гомолог хлористого винила—2-хлор-1-пропен, при действии хлористого ацетила приводит к соответствующему β,β-дихлоркетону, который дегидрохлорируется при перегонке с водяным паром [37].

Следует отметить, что ацилирование несимметричных хлоралкенов, таких как хлористый винил, 1,1-дихлорэтилен и 1,1,2-трихлорэтилен протекает с высокой региоселективностью, при которой катионоидный фрагмент присоединяется к атому углерода, несущему минимальное число атомов хлора.

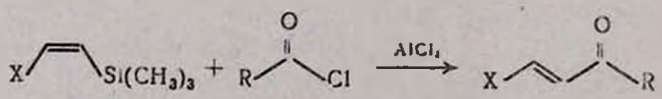
К рассмотренным реакциям относится также ацилирование 3-хлорпропена хлористым ацетилом, приводящее к α,β-непредельному кетону [38].



Изучено ацилирование ряда других функционально замещенных алкенов [39—42]. Особый интерес представляет ацилирование активированной двойной связи на примере окиси мезитила действием хлорангидрида 2,4,6-триметилбензойной кислоты [39]. Присоединение катионоидного фрагмента происходит по α-углеродному атому акриловой системы с образованием α-метилиден-β-дикетона.

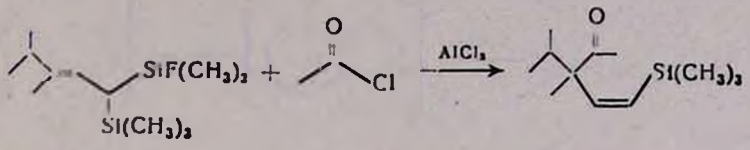


Недавно описано ацилирование двойной связи, содержащей в α-положении триметилсилильную группу [40]. Так, при взаимодействии *цис*-1-галоген-2-триметилсилилэтилена с хлорангидридами уксусной и пропионовой кислот образуется *транс*-1-галоген-2-ацетилэтилен. По результату реакция является электрофильным замещением, сопровождающимся полной *цис-транс*-изомеризацией.



R, X=C_2H_5. Cl: CH_3, Br; C_2H_5, Br; CH_3, J

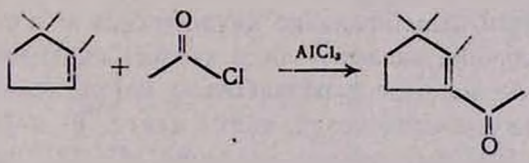
Ацилирование двойной связи, содержащей силильные группы в β-положении, сопровождается электрофильным замещением с переносом реакционного центра [41]. Причем реакция характеризуется высокой регио- и стереоселективностью, при которой из оптически активного *транс*-алкена образуется оптически активный *цис*-изомер. Следует отметить, что при наличии триметил- и диметилфторсилильной групп избирательно замещается последняя.



Ацилирование α-нитроолефинов в присутствии галоидов цинка приводит к галоидангидридам α-галоид-N-ацилгидроксамовых кислот [42].

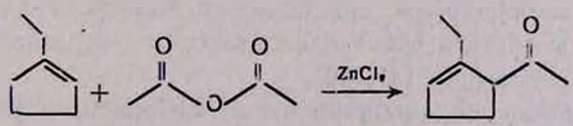
Ацилирование циклоалкенов

а. Циклопентен. Оригинальная работа по ацилированию циклопентена была выполнена в конце прошлого столетия [43]. Взаимодействие 2,3,3-триметилциклопентена с хлористым ацетилом в присутствии треххлористого алюминия приводило к соответствующему α,β-непредельному кетону.

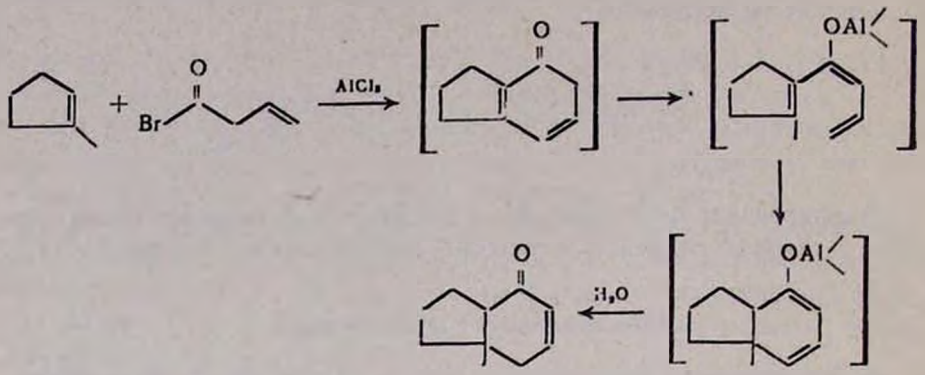


Впоследствии ацилированием циклопентена хлористым ацетилом [44], хлористым бензоилом [45], уксусным ангидридом [11], а также метилциклопентена [46] хлористым ацетилом в присутствии треххлористого алюминия были получены метил- и фенилциклопентенилкетоны. Следует отметить, что переход от полярных растворителей к неполярным способствует образованию продуктов присоединения—β-хлоркетонов, дегидрохлорирование которых протекает при действии основных реагентов [44].

Ацилирование циклопентена может быть также методом синтеза β,γ-непредельных кетонов, если в качестве ацилирующей компоненты использовать уксусный ангидрид, а в качестве кислоты Льюиса—двухлористый цинк [10]. Этим способом из 1-этилциклопентена образуется 3-ацетил-2-этилциклопентен.



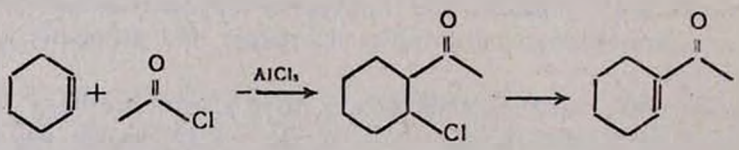
Изучение ацилирования 1-метилциклопентена бромангидридом винилуксусной кислоты в присутствии треххлористого алюминия позволило разработать одностадийный метод синтеза бициклических кетонов [47]. Предложенный механизм образования продуктов предполагает енолизацию первичного продукта ацилирования с последующей циклизацией енолята.



Расомотренным реакциям родственно ацилирование циклопентена хлорангидридами α-хлор- и α-бромпропионовой кислот в присутствии триэтиламина [48]. Первичные продукты реакции в результате 1,4-дегидрохлорирования приводят к эндо- и экзо-изомерам бициклических соединений.

б. Циклогексен. Ацилирование циклогексена и его производных в присутствии различных кислот Льюиса явилось предметом многостороннего изучения, позволившего разработать методы синтеза различных классов органических соединений, таких как α, β- и β,γ-непредельные кетоны [49—51, 10], производные инданона [47, 52], флуоренона [52], фенантрена [53], бифенила [53, 54].

Впервые ацилирование циклогексена проводилось действием хлористого ацетила в присутствии треххлористого алюминия, что привело к продукту присоединения—1-ацетил-2-хлорциклогексану, и продукту дегидрохлорирования последнего—1-ацетилциклогексену [4].

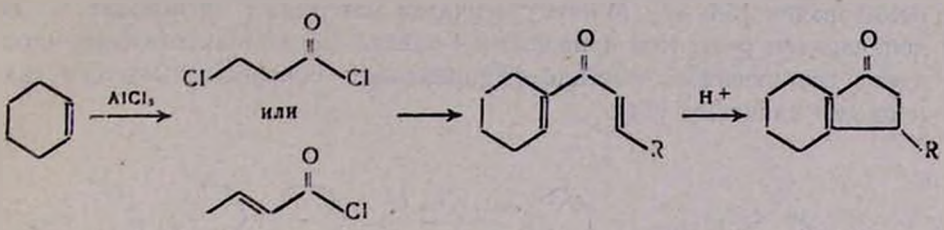


Аналогично протекает ацилирование циклогексена хлорангидридами предельных и непредельных алифатических и ароматических карбоновых кислот в присутствии треххлористого алюминия [49—51, 55].

Реакции ацилирования циклогексена позволили разработать доступные методы синтеза производных инданона и декалона, важных в практическом отношении [47, 52].

Взаимодействие циклогексена с хлорангидридами β-хлорпропионовой и кротоновой кислот с последующим дегидрохлорированием при-

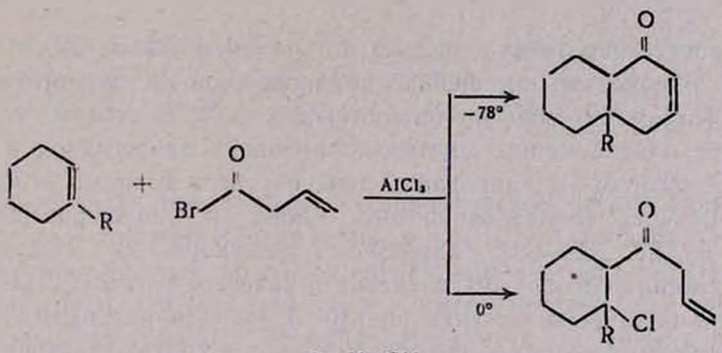
водит к дивинилкетонам, которые при нагревании в присутствии кислот циклизуются в 4,5,6,7-тетрагидро- и 4,5,6,7-тетрагидро-3-метилинданоны [52].



R=H, CH_3

Аналогично протекает реакция в случае хлорангидрида циклогексенилкарбоновой кислоты, приводящая к декагидрофлуоренону [52].

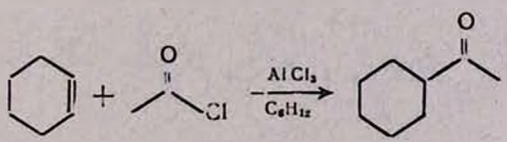
Ацилирование циклогексена и 1-метилциклогексена бромангидридом винилуксусной кислоты при—78° также сопровождается циклизацией с образованием производных декалона [47], причем механизм их образования предполагается аналогичным механизму ацилирования циклопентена [47].



R=H, CH_3

В то же время при 0° циклизация не наблюдается и реакция приводит к соответствующему продукту присоединения.

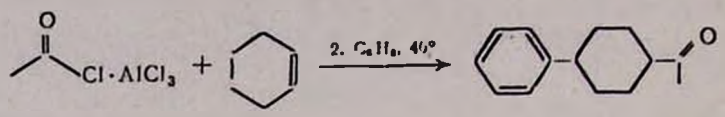
Отдельно следует отметить реакции ацилирования циклогексена, идущие в присутствии циклогексана [56, 57]. Качественным отличием этих реакций является образование продуктов восстановления ожидаемых β-хлоркетонов. Так, ацетилирование циклогексена приводит к метилциклогексилкетону [56].



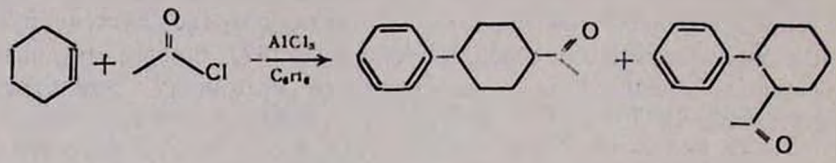
Аналогично протекает реакция ацетилирования 4-метилциклогексена [57]. Образование продуктов восстановления, по-видимому, связано со

скелетной перегруппировкой циклогексана в 1-метилциклопентен в присутствии смеси хлористый ацетил-треххлористый алюминий [56].

Циклогексен вовлечен также в реакцию сопряженного ацетилфенилирования [53, 54]. Многоступенчатая методика с последовательным добавлением реагентов приводит к 1-ацетил-4-фенилциклогексану—продукту сопряженного ацетилфенилирования, сопровождающегося гидридными сдвигами [54].

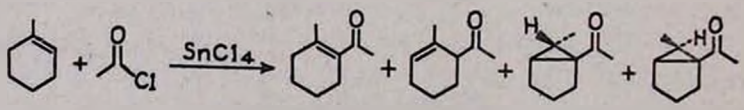


При проведении реакции непосредственно в бензоле образуется смесь изомерных продуктов—1-ацетил-2(4)-фенилциклогексанов [53].



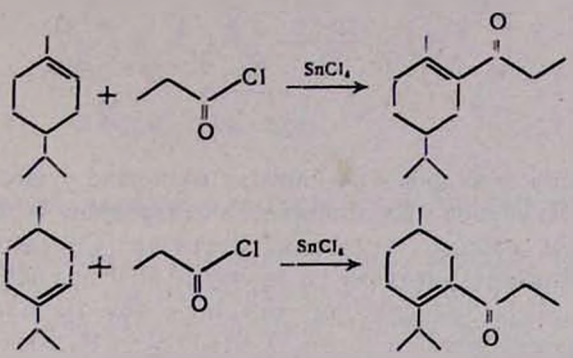
В присутствии треххлористого алюминия изучено также ацилирование функционально замещенных циклогексенов—Δ^3-циклогексенилальдегидов [58] и 1-N-морфолилциклогексена [59]. В первом случае наблюдается одновременное ацетилхлорирование альдегидной и двойной связей, во втором—ацилирование двойной связи и атома N субстрата.

Применение четыреххлористого олова и двухлористого цинка [10, 51, 53, 55, 60—63], наряду с треххлористым алюминием в реакциях ацилирования циклогексена в качестве кислоты Льюиса, приводит при ацилировании ангидридами и галоидангидридами алифатических и ароматических карбоновых кислот к соответствующим α,β-непредельным кетонам [51, 55, 60]. При ацилировании несимметричного 4-метилциклогексена в присутствии четыреххлористого олова образуется смесь изомерных α,β- и β,γ-непредельных кетонов [61]. Кроме α,β- и β,γ-непредельных кетонов, при ацилировании 1-метилциклогексена обнаружены также продукты скелетных перегруппировок [62]. Так, в случае хлористого ацетила образуется смесь 1-ацетил-2-метил- и 3-ацетил-2-метилциклогексенов, а также *экзо-*, *эндо*-1-ацетил-6-метилбицикло(3,1,0)гексанов.

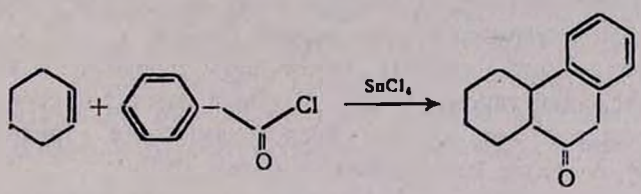


Подобная смесь продуктов образуется при ацилировании 1-этилциклогексена уксусным ангидридом [63].

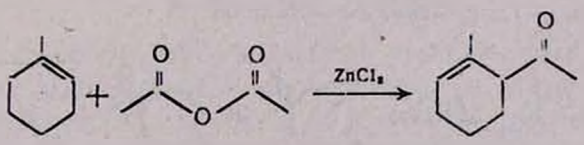
Ацилирование карбоментена и параментена хлорангидридом пропионовой кислоты в присутствии четыреххлористого олова приводит к соответствующим α,β-непредельным кетонам [60].



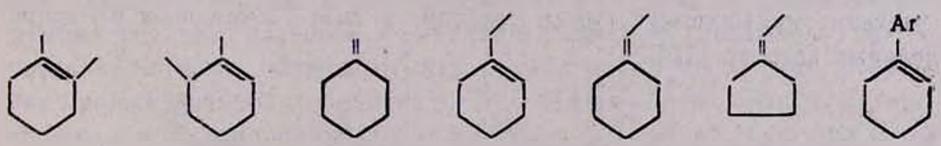
Отдельный интерес представляет собой реакция циклизации при ацилировании циклогексена хлорангидридом фенилуксусной кислоты в присутствии четыреххлористого олова [53]. Продуктом реакции является 9-кетооктагидрофенантрен.



Недавно было предпринято систематическое исследование синтетических возможностей и механизма реакции ацилирования циклогексена и его производных уксусным ангидридом в присутствии двухлористого цинка [10]. На большом числе примеров показано, что данная реакция является удобным препаративным методом синтеза β,γ-непредельных кетонов, содержащих ди-, три- и тетразамещенные двойные связи.

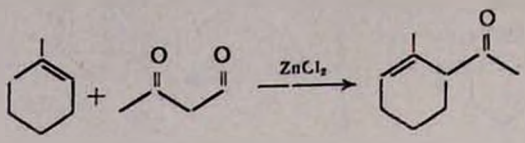


Аналогичным образом реагируют нижеприведенные производные циклогексена.



Следует отметить, что при ацилировании 1-метилциклогексена смешанным ангидридом уксусной и муравьиной кислот продуктом реак-

ции является 3-ацетил-2-метилциклогексен, т. е. катионоидным фрагментом ангидрида является более длинный алкильный радикал, что согласуется с ранее полученными данными [23, 24].

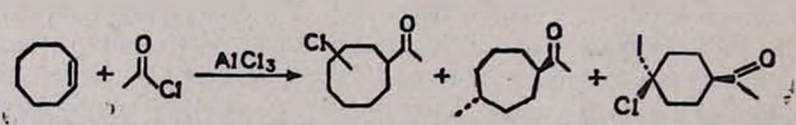


Для реакции ацилирования алкенов возможно существование двух предельных механизмов: одностадийного синхронного и двухстадийного с образованием промежуточного карбкатиона. Определенная информация о наличии интермедиата со значительным положительным зарядом была получена для реакций ацилирования 1-арилциклогексенов, в которых скорость убывает в ряду n-CH_3O>n-CH_3>n-F>n-H>n-CF_3 [10]. Более строгие доказательства получены изучением кинетического изотопного эффекта и изотопного эффекта продуктов реакций ацилирования различных дейтерированых производных циклогексена [10]. На основании этих данных сделан вывод о том, что реакция происходит по механизму, включающему по крайней мере две стадии с образованием карбкатионного интермедиата на первой стадии.

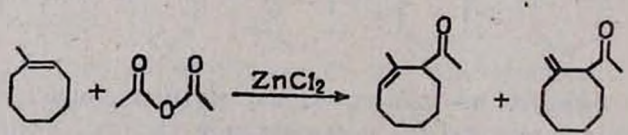
Ацилирование циклогексена может быть проведено и в отсутствие кислот Льюиса действием смесей уксусный ангидрид-серная кислота [64], хлорангидрид карбоновой кислоты-ангидрид трифторуксусной кислоты [65], а также ацетилийперхлоратом [66].

в. Другие циклоалкены. Аналогично реакциям ацилирования циклопентена и циклогексена алициклы с большим размером кольца (циклогептен и циклооктен) ацилируются с образованием как продуктов присоединения— 1-ацетил-2-хлорциклоалканов, так и соответствующих продуктов дегидрогалогенирования—1-ацетилциклоалкенов [67—69].

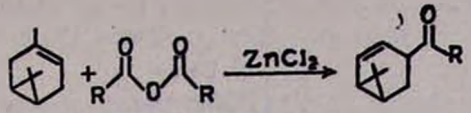
В более поздних работах по ацетилированию *цис*-циклооктена [70, 71] обнаружены продукты, образующиеся в результате множественных скелетных перегруппировок—*транс*-ацетил-4-метилциклогептан и *транс*-ацетил-4-хлор-4-этилциклогексан.



Ацетилирование метилциклооктена уксусным ангидридом в присутствии двухлористого цинка приводит к смеси изомерных β,γ-непредельных кетонов [10].



В подобных условиях при ацилировании Δ^3-карена образуется 3-ацил-Δ^4-карен [72].

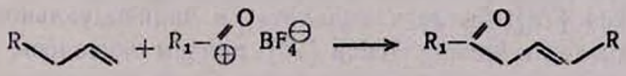


$R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

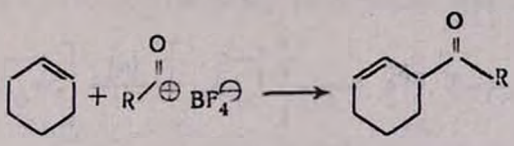
Ацилирование алкенов и циклоалкенов ацилиевыми солями

Разработка доступных методов синтеза ацилийтетрафторборатов, ацилийгексафтор- и ацилийгексахлорантимонатов [73—75] позволила применить их в качестве ацилирующих агентов нового типа в реакциях электрофильного ацилирования непредельных соединений. Ацилирование с помощью солей ацилия не только качественно расширило синтетические возможности метода, но и позволило получить достоверные данные о механизме реакций и структурах промежуточных частиц.

а. Ацилийтетрафторбораты. Вопросам ацилирования алкенов и циклоалкенов ацилийтетрафторборатами посвящен оригинальный цикл работ, выполненный в период 1970—1978 гг. [76—81]. Авторами показано [77], что ацилиевые соли в определенных условиях могут служить эффективными реагентами ацилирования алкенов и циклоалкенов, приводящего к соответствующим β, γ-непредельным кетонам,

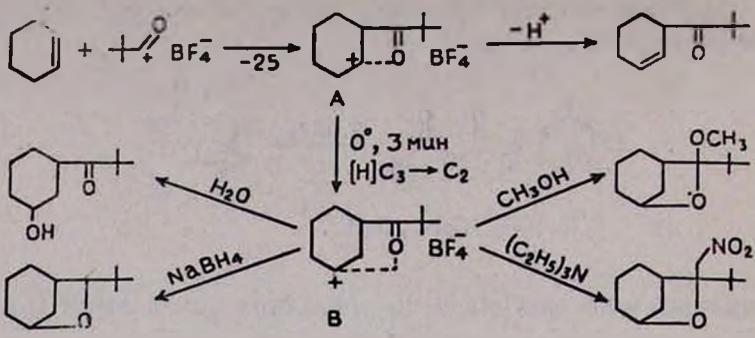


R, R_1 = H, C_6H_5; C_3H_7, CH_3.



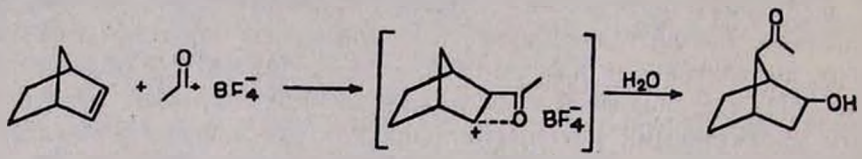
$R = CH_3$, $(CH_3)_3C$, C_6H_5.

Более детальное изучение указанных реакций показало [78], что если обработку реакционной смеси проводить не при низких температурах, а предварительно отогрев ее до 0°, то результатом реакции оказываются различные соединения в зависимости от того, каким нуклеофилом обрабатывается реакционная смесь. Так, при ацилировании циклогексена пивалоилборфторидом при—25° в нитрометане продуктом реакции является 3-пивалоилциклогексен независимо от основания, которым обрабатывается реакционная смесь. При отогревании промежуточного соединения до 0° в течение 3 *мин* обработка водой приводит к 1-пивалоил-3-оксициклогексану, а в случае боргидрида натрия, метанола и триэтиламина образуются различные бициклические производные [78].

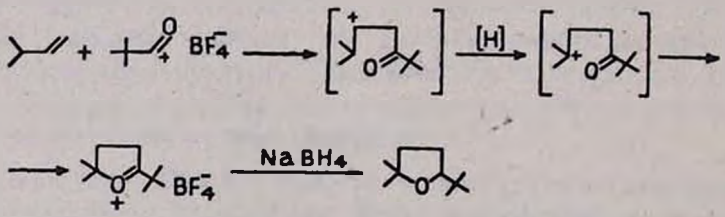


Для объяснения полученных данных было предположено образование карбоксониевой соли А на первой стадии реакции и изомеризация ее при 0° в результате гидридного сдвига в более устойчивую карбоксониевую соль В, обработка которой нуклеофилом приводит к наблюдаемым продуктам.

Следует отметить, что изомеризация карбоксониевой соли в случае норборнена идет не при 0°, а уже при—25°.

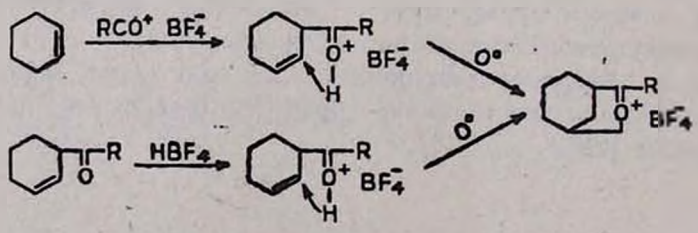


Впоследствии карбоксониевые соли, образование которых было постулировано [78], удалось выделить в индивидуальном состоянии для ряда алкенов и циклоалкенов [79], причем оказалось, что наиболее легко образуются карбоксониевые соли в случае алкенов с разветвлением у γ-аллильного атома углерода [80].



Полученные карбоксониевые соли имеют температуру плавления в интервале 110—220°, для установления их структур наиболее информативными оказались спектры ЯМР ^{13}C.

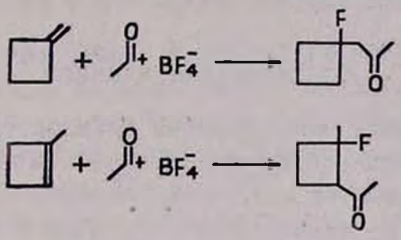
В подытоживающей работе [81] показана генетическая связь между β,γ-непредельными кетонами и карбоксониевыми солями.



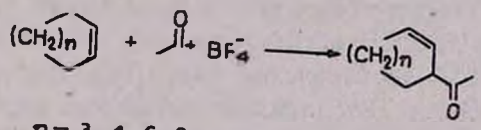
Как оказалось, при ацилировании при —50° образуется протонированная форма β,γ-непредельного кетона, спектр ПМР которой идентичен спектру эквимолярной смеси β,γ-непредельного кетона с HBF_4 при —50°. Отогревание обоих комплексов до 0° приводит к спектру карбоксониевой соли.

Авторами на основе полученных данных предлагается общая схема ацилирования алкенов солями ацилия [81]. Так, для алкенов, не содержащих разветвления при аллильном атоме углерода, предполагается синхронный процесс через шестизвенное переходное состояние, приводящее к β,γ-непредельным кетонам. В случае алкенов с разветвлением у аллильного атома углерода предпочтительным направлением реакции является 1,2-сдвиг, приводящий к пятичленной карбоксониевой соли.

Изучено также ацилирование ацилийтетрафторборатами метиленциклобутана [82], 1-метилциклобутена [82], циклогептена [83], *цис*-циклооктена [83]. В случае метиленциклобутена единственным продуктом реакции является 1-фтор-1-ацетонилциклобутан, а в случае 1-метилциклобутена образуется смесь *цис-транс*-1-фтор-1-метил-2-ацетилциклобутанов в соотношении 32 : 68.



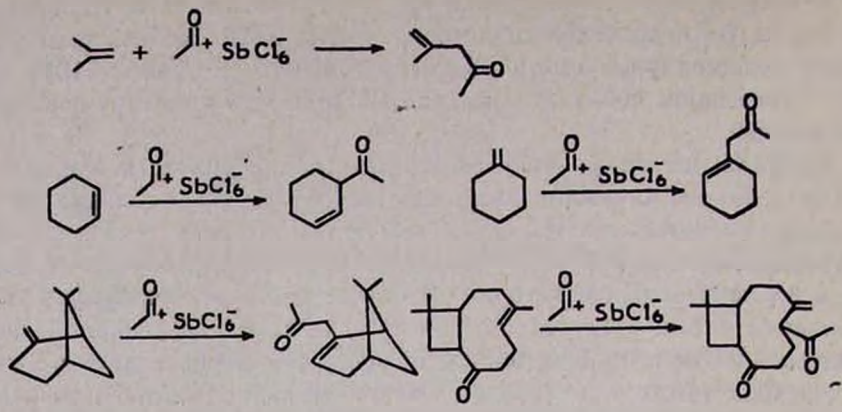
При ацилировании алициклов C_7, *цис*-C_8, *цис*-C_{10} и *цис*-C_{12} основными продуктами реакции являются соответствующие β,γ-непредельные кетоны.



n = 3, 4, 6, 8

В случае C_7 и *цис*-C_{10} образуется от 10 до 20% α,β-изомера. Кроме того, для C_7 наблюдается сужение цикла порядка 5—7%.

б. Ацилийгексахлорантимонаты. Опубликована только одна работа по изучению реакции ацилирования циклоалкенов ацилийгексахлорантимонатами [84]. Реакцию проводили действием предварительно полученного ацетилгексахлорантимоната [75] на непредельное соединение в присутствии различных оснований, повышающих региоселективность реакции. Основным синтетическим результатом является образование соответствующих β,γ-непредельных кетонов во всех изученных реакциях.

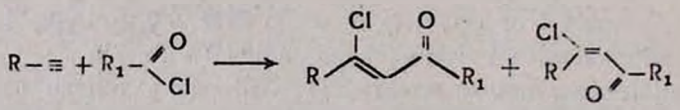


В качестве оснований применялись триэтиламин, дициклогексиламин, 2,4,6-коллидин и 2,6-лутидин в различных отношениях к алкенам. В их присутствии почти полностью исключается образование α,β-изомеров, содержание которых в отсутствие оснований составляет в случае циклогексена 5—7%. Авторами предлагается шестичленная схема образования β,γ-непредельных кетонов с участием γ-водорода [84].

Ацилирование алкинов

Интерес к реакциям ацилирования алкинов связан с большой их ценностью для синтетической органической химии. Представление об этом дает перечисление тех классов органических соединений, которые могут быть получены: алкил-, алкенил-, арил-β-хлорвинилкетоны, β-дикетоны, хлор-, алкилиденциклопентеноны.

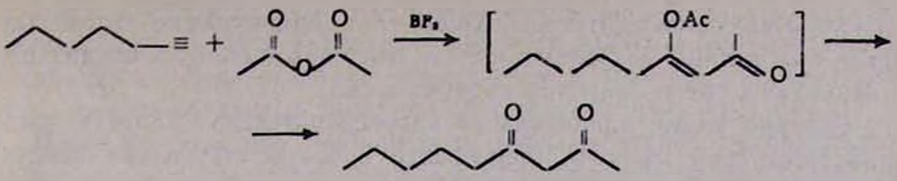
Ацилирование алкинов хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот является доступным методом синтеза алкил-β-хлорвинилкетонов [36, 44, 85—90]—чрезвычайно полезных реагентов кетовинилирования [32]. Реакции проводятся в присутствии различных кислот Льюиса, таких как треххлористый алюминий [36, 44, 86, 88], четыреххлористое олово [85], двухлористый цинк [90], треххлористое железо [85], треххлористый бор [85], приводя вследствие нестереоспецифичности процесса к смеси *цис-транс*-изомеров β-хлорвинилкетонов.



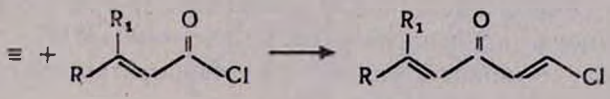
R=H, алкил; R_1=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_4H_9, $ClCH_2$, $BrCH_2$, C_6H_{11}, $C_{11}H_{23}$

Аналогично фенил- и бензил-β-хлорвинилкетоны образуются при ацилировании ацетилена хлорангидридами бензойной и фенилуксусной кислот [91].

К качественно новому результату приводит применение трехфтористого бора при ацилировании алкинов уксусным ангидридом [92]. Так, в случае 1-гептина продуктом реакции является 2,4-нонандион.



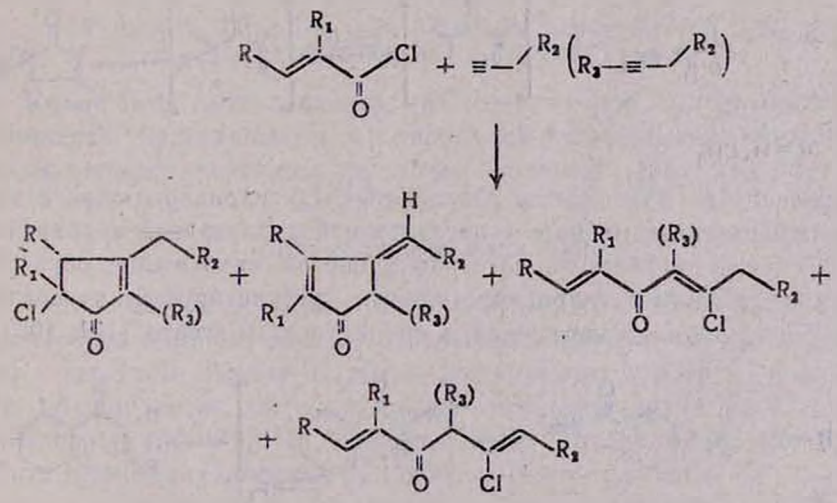
Отдельный интерес представляет также ацилирование алкинов хлорангидридами α,β-непредельных кислот, а также хлорангидридами α-хлор и β-хлоркарбоновых кислот [93—97]. Первоначально было показано, что ацилирование ацетилена хлорангидридами кротоновой и диметилакриловой кислот приводит к соответствующим алкенил-β-хлорвинилкетонам [93].



R, R_1 = CH_3, H; CH_3, CH_3

Последние образуются также при дегидрохлорировании первичных продуктов ацилирования ацетилена хлорангидридами α- и β-хлоркарбоновых кислот [93].

Дальнейшие исследования показали [94—97], что ацилирование моно- и дизамещенных алкинов хлорангидридами α,β-непредельных кислот приводит наряду с линейными к циклическим продуктам: хлор- и алкилиденциклопентенонам, причем соотношение продуктов зависит как от применяемой кислоты Льюиса [94, 95], так и от структуры реагентов [96]. Авторами приводятся подробные данные распределения продуктов при различных значениях R, R_1, R_2, R_3.



Следует отметить, что если при ацилировании монозамещенных алкинов образуются либо алкилиденциклопентеноны, либо алкенил-β-хлорвинилкетоны, то в случае дизамещенных алкинов основными продуктами

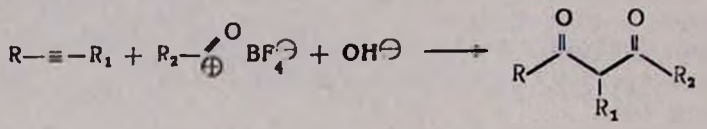
являются хлорциклопентеноны. Кроме того, ацилирование хлорангидридами замещенных бензойных кислот сопровождается не циклизацией, а приводит к смеси линейных продуктов [96].

Описано также ацилирование алкоксиацетилена хлорангидридом трихлоруксусной кислоты, приводящее к соответствующему продукту присоединения по тройной связи [110].

Ацилирование алкинов ацилийтетрафторборатами

Систематическое изучение ацилирования алкинов ацилийтетрафторборатами позволило выяснить основные закономерности стабилизации винилкатионных интермедиатов и одновременно разработать методы синтеза β-дикетонов, циклопентенонов, β-бромвинилкетонов, β-арил- и β,β-диарил-α,β-непредельных кетонов [99—114].

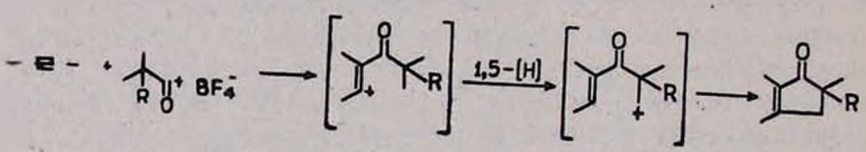
Ацилирование алкинов ацилийтетрафторборатами в среде нитрометана приводит к β-дикетонам [99].



R, R_1 R_2=C_4H_9, H, CH_3; C_4H_9, H, $(CH_3)_3C$; $(CH_3)_3C$, H, $(CH_3)_3C$; C_6H_5, H, CH_3; C_6H_5, H, $(CH_3)_3C$

Механизм их образования предполагает участие растворителя в качестве донора гидроксил-иона.

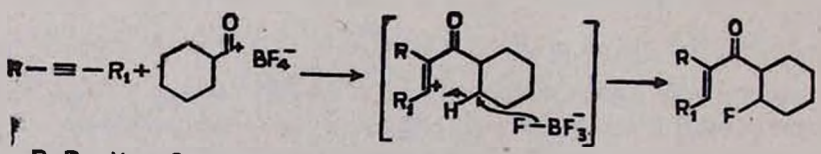
При взаимодействии 2-бутина с изобутироил- и пивалоилтетрафторборатами были получены тетраметилциклопентен-2-оны [100].



R=H, CH_3

Образование их объясняется реализацией 1,5-гидридного сдвига в винилкатионном интермедиате с последующей циклизацией карбкатиона.

В случае циклогексаноилтетрафторбората карбкатион, образовавшийся в результате гидридного сдвига, стабилизируется присоединением F-иона из анионного остатка ацилирующего агента [101, 102].



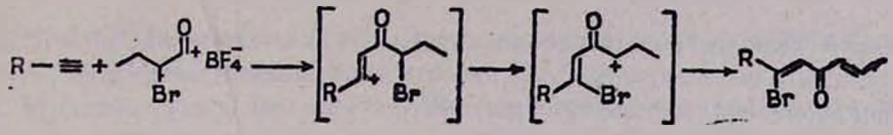
R, R_1=H, н-C_4H_9; CH_3, CH_3; H, CH_3

Аналогично протекает ацилирование алкинов адамантоилтетрафторборатами [103—105]. В случае гексафторантимонатов карбкатионный ин-

термедиат стабилизируется присоединением хлор-иона из среды [105]. В дальнейшем существование 1,5-гидридного сдвига в винилкатионных интермедиатах было показано применением в качестве ацилирующего агента дейтерированного циклогексаноилтетрафторбората [106].

Новое направление стабилизации винилкатионных интермедиатов реализуется в случае Δ^3-циклогексеноилтетрафторборатов, где внутримолекулярное алкилирование двойной связи с последующим присоединением фтор-иона приводит к производному бицикло(3,1,0)нонена [107].

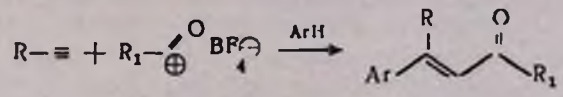
При ацилировании алкинов α-бромбутироилтетрафторборатами был обнаружен факт 1,4-сдвига атома брома в винилкатионном интермедиате с образованием *цис*-β-бромвинилкетонов [108, 109].



R=CH_3, C_6H_5

Аналогично протекает ацилирование α-бромизобутироил- и изовалероилтетрафторборатами [110]. В случае β-бромизовалероилтетрафторборатов имеет место 1,5-сдвиг атома брома [110].

Ацилирование алкинов ацилийтетрафторборатами изучено также в присутствии ароматических углеводородов [111, 112]. Продуктами реакций являются β-арил-α,β-непредельные кетоны, образующиеся в результате сопряженного ацилирования тройной связи.

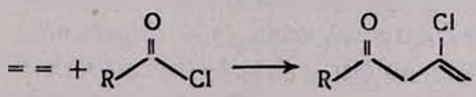


R, R_1=CH_3, C_2H_5; CH_3, $(CH_3)_3C$; *н*-C_4H_9, C_2H_5; *н*-C_4H_9, $(CH_3)_3C$.
Ar=C_6H_5, 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, *о*-$CH_3C_6H_4$, *п*-$CH_3C_6H_4$.

Кроме того, было показано, что сопряженное ацилирование арилацетиленов, приводящее к β,β-диарил-α,β-непредельным кетонам, является стереоспецифичным *транс*-присоединением [111, 113, 114].

Ацилирование алкадиенов

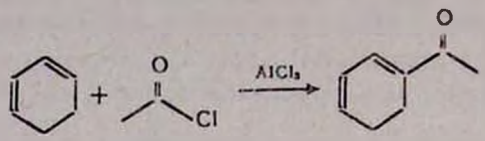
Исследования в области ацилирования алкадиенов сравнительно немногочисленны, что связано с большой лабильностью их по отношению к кислотам Льюиса. Известна единственная работа по ацилированию 1,2-пропадиена хлорангидридами алифатических и ароматических карбоновых кислот [115]. Присоединение фрагментов ацилирующего агента происходит по одной из двойных связей аллена.



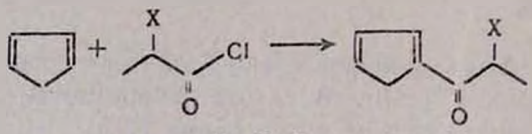
R=Alk, Ar

Среди 1,3-алкадиенов изучено ацилирование 1,3-циклогексадиена [116, 117], комплекса бутадиенжелезотрикарбонила [118—120], функционально замещенного изопрена [121] и ряда хлорсодержащих бутадиенов [122—130].

В случае 1,3-циклогексадиена взаимодействие с галоидангидридами и ангидридом уксусной кислоты приводит к 1-ацетил-1,3-циклогексадиену [116].

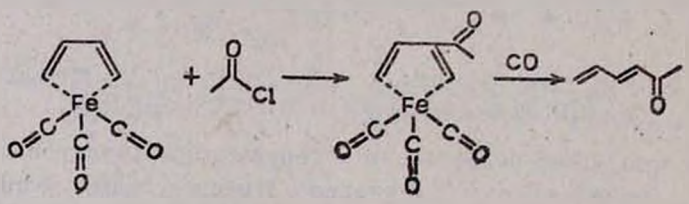


Данной реакции родственно ацилирование циклопентадиена хлорангидридом α-галоидпропионовой кислоты, при котором образуется 1-(α-галоидпропаноил)циклопентадиен [48].



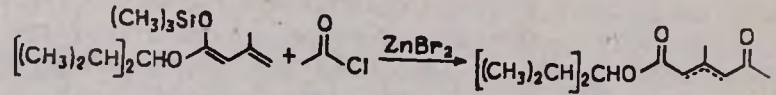
X = Cl, Br

Ацилирование бутадиена проведено в комплексе с карбонилами металлов подгруппы железа [118—120]. Первоначальный продукт реакции—1-ацетилбутадиенжелезотрикарбонил, расщепляется под действием окиси углерода с образованием 1-ацетил-1-3-бутадиена.



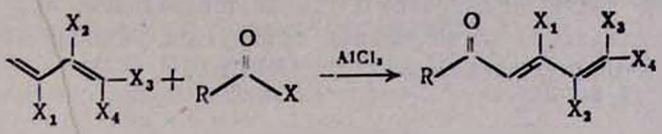
В аналогичных условиях получены ацилированные производные 1,3-циклогексадиена, 1,3-циклооктадиена [117].

Производное изопрена, содержащее у концевого С-атома объемистые группы, ацилируется в присутствии двубромистого цинка с образованием продукта ацилдесилирования [121].



Цикл работ посвящен изучению ацилирования хлорсодержащих бутадиенов [9, 122—130], устойчивость которых по отношению к кислотам Льюиса намного выше, чем их водородных аналогов.

Ацилирование хлоропрена, 2,3-дихлор- и 1,1,2-трихлорбутадиенов ангидридами и галоидангидридами уксусной, пропионовой, масляной, а также монохлоруксусной кислот при —10° приводит в результате реакции присоединения-отщепления к соответствующим алкилхлордиеновым кетонам [122—127].

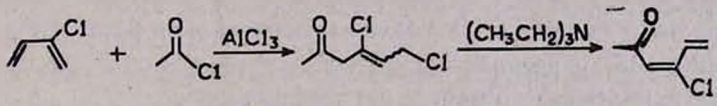


X_1, X_2, X_3, X_4 = Cl, H, H, H; Cl, Cl, H, H; H, Cl, Cl, Cl.
X = Cl, Br, $OCOCH_3$; R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CH_2Cl, C_6H_5.

Аналогично при взаимодействии хлоролефинов с хлористым бензоилом получаются фенилхлордиеновые кетоны [9, 128].

Примечательно, что если в случае 1,1,2-трихлорбутадиена присоединение катионоидного фрагмента протекает по незамещенной двойной связи [127], то в случае хлоропрена в реакции участвует хлорвинильная группа [122—124].

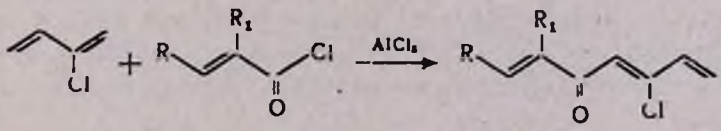
Недавно было показано [129], что при —80° хлористый ацетил с высокой региоселективностью присоединяется к хлоропрену в 1,4-положение.



Данная реакция является единственным примером 1,4-ацилирования 1,3-алкадиена. Продукт 1,4-присоединения термически неустойчив и при стоянии при 20°, а также при действии триэтиламина дегидрохлорируется с высокой стереоселективностью в *цис*-3-хлор-1,3-гексадиен-5-он [129].

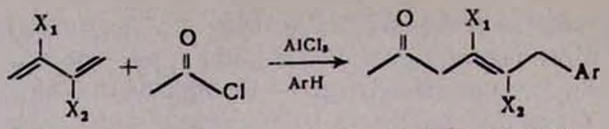
Отметим, что алкилхлордиеновые кетоны, являясь винилогами β-хлорвинилкетонов [32], обладают высокой активностью по отношению к нуклеофильным реагентам, что показано в работах [9, 124].

Ацилирование хлоропрена хлорангидридами кротоновой и метакриловой кислот позволило разработать также доступный метод синтеза хлортриеновых кетонов [128].



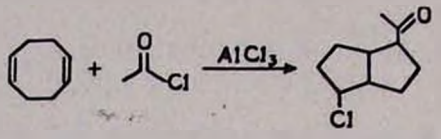
R, R_1 = H, CH_3; CH_3, H

Отдельный интерес представляют реакции сопряженного 1,4-ацилирилирования хлорсодержащих бутадиенов при проведении реакций в ароматических растворителях [9]. Продуктами реакций являются арилсодержащие несопряженные алкеноны.



X_1, X_2 = Cl, H; Cl, Cl; ArH = C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5OCH_3$

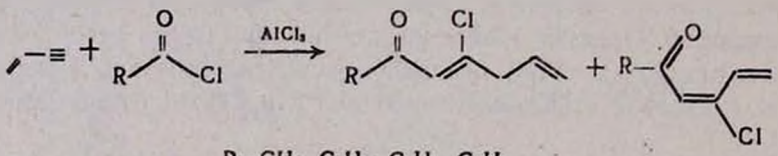
Описано также ацилирование 1,5-циклооктадиена, при котором в результате скелетных изомеризаций образуется бициклическое соединение—2-ацетил-6-хлоро-*цис*-бицикло(3,3,0)октан [83].



Множественными скелетными изомеризациями сопровождается также ацилирование циклооктатетраена, приводящее к алкилзамещенному коричному альдегиду [131].

Ацилирование алкенинов

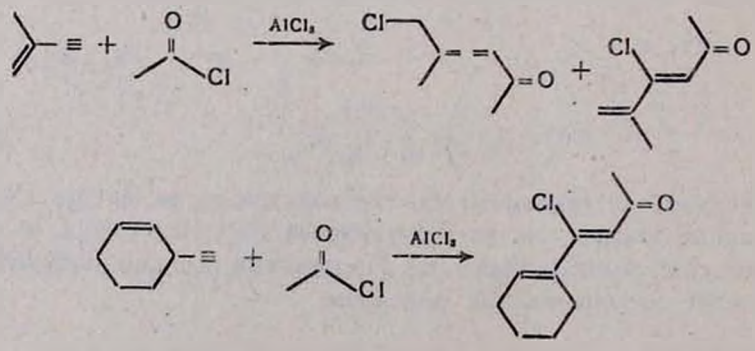
Реакции ацилирования алкенинов также не остались вне поля зрения исследователей [116, 129, 130, 132]. Было установлено, что взаимодействие винилацетилена с хлорангидридами карбоновых кислот при —20° приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров алкил-β-хлорбутадиенилкетонов [129, 132] в результате региоселективного 1,2-присоединения фрагментов ацилирующего агента по тройной связи.



R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9

Соотношение *цис-транс*-изомеров при R = CH_3 составляет 1 : 1,5, при R = C_4H_9—1,3 : 1.

Ацилирование изопропенил- и циклогексенилацетиленов в аналогичных условиях приводит к *транс*-алкил-β-хлордиеновым кетонам [132, 116, 133].



Для *цис*-изомеров последних построением молекулярных моделей была показана их стерическая невыгодность [133].

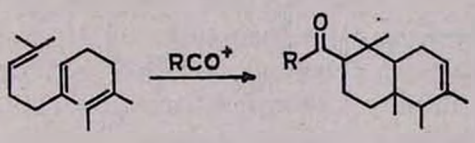
При ацилировании изопропенилацетилена при —80° образуется смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в соотношении 1 : 4 [133]. При перегонке соотношение изменяется в пользу диенона, а полностью провести изомеризацию удается кратковременным нагревом смеси изомеров с хлористым литием в диметилформамиде.

Следует отметить, что фенилацетилен реагирует с хлористым ацетилом аналогично циклогексенилацетилену, т. е. ацилируется по тройной связи [116].

8. Циклизации в реакциях ацилирования

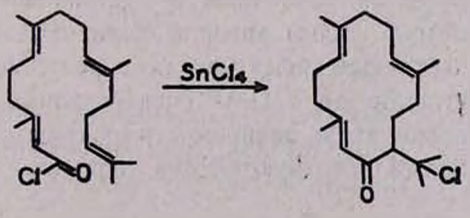
Рассмотренный экспериментальный материал включает многочисленные примеры протекания циклизации в процессе ацилирования. Структурным фактором, способствующим этому, является наличие непредельных фрагментов в молекуле, способных воспринимать атаку карбкатионных интермедиатов, образовавшихся на первой стадии реакции. В синтетическом отношении результатом подобных превращений явилась разработка методов получения производных циклопентенона [94—97, 100], инданона [52], декалона [47], флуоренона [52], фенантрена [53], а также карбоксониевых солей [79] и некоторых бициклических соединений [47, 107].

Проведение циклизации посредством ацилирования явилось также объектом специального изучения [134—139]. С целью моделирования биогенеза циклических терпенов осуществлена циклизация 1,5-полиеновых изопреноидов под действием ацилирующего агента [134].

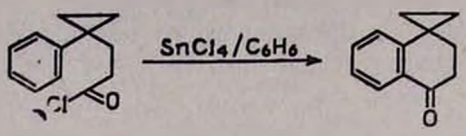


Аналогичная реакция, инициируемая ацилий-катионом, была применена для синтеза трициклических структур [135].

Качественно иной тип циклизации может быть реализован при совместном нахождении в молекуле непредельного фрагмента и хлоркарбонильной группы. Подобная реакция внутримолекулярного ацилирования, сопровождающегося циклизацией, проведена на примере 1,5-полиенового изопреноида при действии четыреххлористого олова [136].

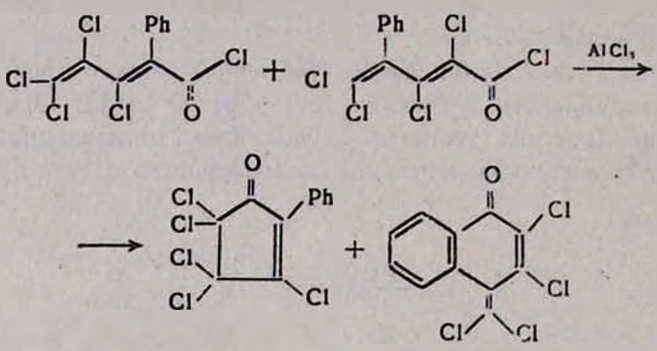


Недавно описана аналогичная реакция хлорангидрида γ-фенил-γ-циклопропилмасляной кислоты, при которой структура образующихся циклических продуктов зависит от применяемой кислоты Льюиса и растворителя [137]. Так, при действии четыреххлористого олова в бензоле, а также треххлористого алюминия в ацетонитриле происходит ацилирование ароматического ядра.



В то же время при применении хлористого метилена или бензола в качестве растворителей реакция протекает с раскрытием трехчленного кольца и образованием производных нафтола, а также арилированных циклогептанонов [137].

Хлорангидриды изомерных α,β,γ,δ-непредельных кислот при наличии фенильного ядра также претерпевают внутримолекулярное ацилирование при действии треххлористого алюминия [138]. Причем в случае α-фенильной группы происходит ацилирование γ,δ-двойной связи с образованием производного циклопентенона. При наличии фенильной группы в γ-положении происходит ацилирование ароматического ядра.

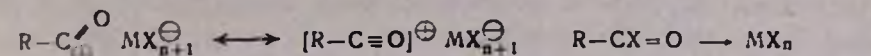


Подобная реакция имеет место при действии треххлористого алюминия на хлорангидриды 4-циклогептенил- и 4-циклооктенилкарбоновых кислот [139].

9. Строение ацилирующих комплексов

При взаимодействии кислот Льюиса с галоидангидридами карбоновых кислот образуются различные по устойчивости ацилирующие комплексы, для которых рядом авторов были предложены возможные структуры [7]. В настоящее время методами рентгеноструктурного анализа [144—148], а также ИК и ПМР спектроскопии [74, 75, 140—143] достоверно установлено, что в зависимости от природы кислоты Льюиса и ацилирующего агента реализуются два типа ацилирующих комплек-

сов: ионные, включающие образование оксокарбениевых ионов, и молекулярные с донорно-акцепторной связью.



В ИК спектрах обнаруживаются полосы в области 2200—2300 $см^{-1}$, характерные для ионных комплексов, и в области 1550—1600 $см^{-1}$, относящиеся к молекулярным комплексам [74, 75, 140—143]. Следует отметить, что для большинства изученных ацилирующих комплексов характерно наличие двух полос в ИК спектре, свидетельствующих о сосуществовании обеих форм [141]. Вместе с тем в случае фторангидридов карбоновых кислот и пятифтористой сурьмы обнаруживается только ионная форма [142], а в случае галоидангидридов бензойной кислоты и треххлористого алюминия—молекулярная форма [143].

Два типа ацилирующих комплексов различаются также по данным ПМР спектров [74, 75, 142]. Наличие избыточного положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы приводит к слабопольному смещению α-водородов в различной степени для обеих форм [175]. Для ряда ацилирующих комплексов наряду со спектрами ПМР изучены также спектры ЯМР ^{13}C, позволившие определить локализацию положительного заряда в случае различных заместителей в ацильном остатке [74, 142].

Наличие ионных и молекулярных комплексов недавно было однозначно показано методом рентгеноструктурного анализа, причем какая-либо третья форма обнаружена не была [144—148]. Для большого числа ацилирующих комплексов определены строение и параметры кристаллических структур. В частности, в случае оксокарбениевых солей показано наличие квазитройной связи углерод—кислород, причем угол С—С—О равен $\sim 180°$ [145, 146, 148].

Методами ИК и ПМР спектроскопии было обнаружено, что данный ацилирующий комплекс может существовать в растворах в виде ионной и молекулярной форм, соотношение которых зависит от растворителя: в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью концентрация ионной формы возрастает [141]. Особенно четко это удалось показать на примере пары пятихлористая сурьма—*п*-толуоил хлористый, для которой обе формы были выделены в кристаллическом состоянии из растворов в хлороформе и четыреххлористом углероде [147]. Следует особо отметить, что ионная форма может быть получена из хлороформного раствора молекулярной формы и, наоборот, молекулярная форма может быть получена из раствора ионной формы в четыреххлористом углероде. Последнее свидетельствует о наличии равновесия между обеими формами [147].

* * *

С точки зрения синтетической органической химии изучение реакций электрофильного ацилирования непредельных соединений оказалось исключительно плодотворным. Доступные методы синтеза были разра-

ботаны для многих классов органических соединений, таких как α,β- и β,γ-непредельные кетоны, β-хлор-, β-хлорвинил-, β-хлордивинилкетоны, β-дикетоны, дивинил- и арилвинилкетоны, винил-β-хлорбутадиенилкетоны, полихлорсодержащие алкилбутадиенилкетоны, производные циклопентенона, инданона, декалона, флуоренона, фенантрена, би- и трициклические системы.

Со времен оригинальных работ по ацилированию, выполненных в конце прошлого столетия, развитие данной области происходило в направлении варьирования всех четырех составных частей реакции: непредельной и ацилирующей компонент, кислоты Льюиса и растворителя. Определены границы применимости реакции, накоплен обширный экспериментальный материал. В качестве непредельной компоненты с успехом изучены многие классы органических соединений (алкены, алкины, циклоалкены и др.). Напротив, только ангидриды и галоидангидриды карбоновых кислот оказалось возможным применить в качестве ацилирующих агентов. В дальнейшем следует ожидать расширения границ данной реакции в результате изучения новых классов непредельных и ацилирующих соединений, в том числе функционально замещенных. Отдельный интерес представляет исследование непредельных элементоорганических соединений. В области химии природных соединений, прежде всего терпенов, реакции ацилирования могут найти более широкое применение, в частности, в направленных синтезах и для получения полициклических систем. Перспективным направлением является дальнейшее изучение реакции ацилирования с применением ионных ацилирующих агентов.

Вместе с этим особое внимание, по-видимому, будет уделено более углубленному изучению реакций, прежде всего, исследованию вопросов кинетики, оптической активности, стерео- и региохимии реакций.

Следует ожидать, что дальнейшее развитие области электрофильного ацилирования непредельных соединений окажется плодотворным как для синтетической, так и для теоретической органической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Л. Кондаков*, ЖРВХО, 24, 309 (1892); 26, 229 (1894).
2. *C. Friedel, J. M. Crafts*, C. r., 84, 1392, 1450 (1877).
3. *С. Г. Крапивин*, Бюлл. общ-ва естествоиспытателей природы, М., 1908, стр. 1.
4. *G. Darzens*, C. r., 150, 707 (1910).
5. Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley-Interescience, N. Y.—London, v. 1—4, 1963—1965.
6. *J. K. Groves*, Quart. Rev., 1, 73 (1972).
7. *B. Chevrier, R. Weiss*, Angew. Chem., 13, 1 (1974).
8. *В. А. Смит*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 22, 300 (1977).
9. *Ш. О. Бадоянян, С К Вардапетян*, в кн. «Химия непредельных соединений», вып. 1, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1979, стр. 7.
10. *P. Beak, K. R. Berger*, J. Am. Chem. Soc., 102, 3848 (1980).
11. *N. Jones, H. T. Taylor*, J. Chem. Soc., 1959, 4017.
12. *А. Д. Петров, Е. П. Каплан*, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 295.

13. *R. N. Carroll, G. B. L. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 55, 370 (1933).
14. Пат. США № 1737203; [C. A., 24, 626 (1930)].
15. *J. Kenner, F. Statham*. Ber., 69, 16 (1936).
16. *M. McMahon*, J. Am. Chem. Soc., 70, 2971 (1948).
17. *Д. П. Широков, Т. В. Смирнова*. Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 61, 1969, стр. 54.
18. *K. Bowden, P. N. Green*, J. Chem. Soc., 1952, 1164.
19. *N. Jones, H. T. Taylor*, J. Chem. Soc., 1961, 1345.
20. *J. F. Norris, H. B. Couch*, J. Am. Chem. Soc., 42, 2329 (1920).
21. *C. F. H. Allen, H. W. J. Cressman, A. C. Bell*, Can. J. Research, 8, 440 (1933).
22. *A. C. Byrns, T. F. Doumani*, Ind. Eng. Chem., 35, 349 (1943).
23. *Л. П. Мещеряков, Л. В. Петрова*, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 576; 1955, 1057.
24. *А. П. Мещеряков, Л. В. Петрова, А. Д. Петров*, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 98.
25. *J. J. Colonge, K. Mostafavi*, Bull. soc. chim. France, 6, 335 (1939).
26. Пат. США № 2. 463. 742; [C. A., 43, 4685i (1949)].
27. *Л. П. Петренко*, ЖОХ, 33, 1641 (1963).
28. Пат. США № 2. 411. 823; [C. A., 41, 1234d (1947)].
29. Пат. США № 2. 457. 696; [C. A., 43, 3442a (1949)].
30. *F. Bergman. Sh. Israelashvili, D. Gottlieb*. J. Chem. Soc., 1952, 2522.
31. *Б. А. Розенберг, Н. В. Джигирей, Г. Н. Дорофеенко, Е. П. Бабин*, ЖОХ, 32, 3417 (1962).
32. *М. И. Рыбинская, А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков*, Усп. хим., 38, 961 (1969).
33. Пат. США № 2. 137. 664; [C. A., 33, 1758 (1939)].
34. *А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская*, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 741.
35. *P. R. Hills, F. J. McQuillin*, J. Chem. Soc., 1953, 4060.
36. *J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey, E. R. H. Jones*, J. Chem. Soc., 1948, 278.
37. *M. M. Julia*, Ann. chim., 5, 595 (1950).
38. *Н. Н. Мушкало, Н. К. Мушкало*, Укр. хим. ж., 36, 915 (1970).
39. *G. Oulevey. B. P. Susz*, Helv. Chim. Acta, 48, 630 (1965).
40. *J.-P. Pillot, Dunques, C. R. Jacques*, Synth. Commun., 9, 395 (1979).
41. *H. Wetter, P. Shchrerer, W. B. Schweizer*, Helv. Chim. Acta, 62, 1985 (1979).
42. *Л. М. Козлов, Е. А. Маркович, Б. Г. Лиорбер*, ЖОХ, 30, 1937 (1960).
43. *G. Blance*, Bull. soc. chim. France, 19, 699 (1898).
44. *C. D. Nenitzescu, E. Cioranescu*, Ber., 69B, 1820 (1936).
45. *R. C. Fuson, R. Johnson, W. Cole*, J. Am. Chem. Soc., 60, 1594 (1938).
46. *N. D. Zelinskii, E. M. Tarassova*, Ann., 508, 115 (1934).
47. *Z. Bounkhala, S. Hacini, R. Pardo, M. Santelli*, Chem. Commun., 1979, 263.
48. *W. T. Brady, R. Roe, E. F. Hoff, F. H. Parry*, J. Am. Chem. Soc., 92, 146 (1970).
49. *R. E. Christ, R. C. Fuson*, J. Am. Chem. Soc., 59, 893 (1937).
50. *C. D. Nenitzescu, J. Cavat*, Ber., 70, 1883 (1937).
51. *N. C. Deno, H. Chafetz*, J. Am. Chem. Soc., 74, 3940 (1952).
52. *G. Baddeley, H. T. Taylor, W. Pickles*, J. Chem. Soc., 1953, 124.
53. *C. D. Gutsche, W. S. Johnson*, J. Am. Chem. Soc., 68, 2239 (1946).
54. *W. S. Johnson, R. D. Offenhauer*, J. Am. Chem. Soc., 67, 1045 (1945).
55. *E. E. Rogals, C. M. Hendry*, J. Org. Chem., 15, 1147 (1950).
56. *C. D. Nenitzescu, J. P. Cantuniari*, Ann., 510, 269 (1934).
57. *S. L. Friess, R. Pinson*, J. Am. Chem. Soc., 73, 3512 (1951).
58. *V. Vesta*, Lietuvos TSR Moskiu Akad. Darbai. Ser. B 1962, No. 3, 115.
59. *R. Jacquier, C. Petrus, F. Petrus, M. Valentin*, Bull. soc. chim. France. 1970, 2629.
60. *J. Colonge, E. Duroux*, Bull. soc. chim. France, 7, 459 (1940).
61. *M. Mouseron, R. Richaud. R. Cranger*, Bull. soc. chim. France, 1946, 218.
62. *N. Dufort, H. Lafontaine*, Can. J. Chem., 46, 1065 (1968).
63. *J. Allard, N. Dufort*, Can. J. Chem., 47, 2403 (1969).
64. *F. Ebel, M. W. Goldberg*, Helv. Chim. Acta, 10, 677 (1927).

65. *A. L. Henne, J. M. Tedder*, J. Chem. Soc., 1953, 3628.
66. *G. Cauquil. H. Barrera, M. R. Barrera*, Bull. soc. chim. France, 1933, 1111.
67. *L. Ruzicka, H. A. Bockenhoogen*, Helv. Chim. Acta, 14, 1319 (1931).
68. *W. Taub, J. Szmuszkovicz*, J. Am. Chem. Soc., 74, 2117 (1952).
69. *N. Jones, H. T. Taylor. E. Rudd*, J. Chem. Soc., 1961, 1342.
70. *T. S. Cantrell*, J. Org. Chem. Soc., 32, 1669 (1967).
71. *J. K. Groves, N. Jones*, J. Chem. Soc., C 1969, 1718.
72. *M. Muhlstadt, P. Richter*, Ber., 100, 1892 (1967),
73 *G. A. Olah, H. Quinn. S. Kuhn*, J. Am. Chem. Soc., 82, 426 (1930).
74. *G. A Olah, W. Tolgiesl, S. J. Kuhn, M. E. Moffatt, J. J. Bastien, E. B. Baker*, J. Am. Chem. Soc., 85, 1328 (1963).
75. *G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Togliesl*, J. Am. Chem. Soc., 84, 2733 (1962).
76. *В. А. Смит, А. В. Семеновский, В. Ф. Кучеров, М. З. Кример, О. В. Любинская, Т. Н. Чернова*, Изв. АН СССР, сер. хим, 1970, 1681.
77. *В. А. Смит, А. В. Семеновский, О. В. Любинская, В. Ф. Кучеров*, ДАН СССР, 203, 604 (1972).
78. *О. В. Любинская, В. А. Смит, А. В. Семеновский, В. Ф. Кучеров*, ДАН СССР„ 203, 829 (1972).
79. *O. V. Lubinskaya, A. S. Shashkov, V. A. Chertkov, W. A. Smit*, Synth., 1976, 742·
80. *О. В. Любинская, В. А. Смит, А. В. Семеновский, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1803.
81. *О. В. Любинская, В. А. Смит, А. С. Шашков, В. А. Чертков, М. И. Канищев, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 397.
82. *Е. С. Баленкова, Е. Б. Фролов, С. Н. Анфилогова*, ЖОрХ, 14, 1109 (1978).
83. *С. Н. Анфилогова, М. И. Кенгерли, Е. С. Баленкова*, ЖОрХ, 14, 1627 (1978).
84. *H. M. R. Hoffmann, T. Tsushima*, J. Am. Chem. Soc., 99, 6008 (1977).
85. *N. D. Zelinskii, E. M. Tarassova*, Ann., 508, 115 (1934).
86. *А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская*, Изв АН СССР, ОХН, 1950, 350.
87. Пат. Япония № 6463; [C. A., 47, 11226f (1953)].
88. *H. P. Kaufmann, W. Stamm*, Anstrichmittel, 59, 945 (1957).
89. *W. R. Benson, A. E. Pohland*, J. Org. Chem., 29, 385 (1964).
90. *В. Н. Белов, Г. З. Шехтман*, ЖОХ, 23, 1501 (1953).
91. *Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, М. Я. Карпейский*, ЖОХ, 26, 595 (1956).
92. *В. Е. Сибирцева, В. Н. Белов*, Тр. ВНИИ синтетических и натуральных душистых веществ, № 5, 42 (1961).
93. *Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, Б. П. Готтих, А. Н. Несмеянов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1053.
94. *G. J. Martin, G. Duvlaud*, Bull. soc. chim. France, 1970, 3098.
95. *C. J. Martin, C. Rabiller, R. Guldin*, Bull. soc. chim. France, 1971, 4554.
96. *G. J. Martin, C. Rabiller, G. Mabon*, Tetrah., 28, 4027 (1972).
97. *C. Rabiller, G. Mabon, G. J. Martin*, Bull. soc. chim. France, 1973, 3462.
98. *R. Broekema, S. Van der Werf, J. F. Arens*, Rec. trav. chim., 77, 258 (1958).
99. *Г. В. Ройтбург, В. А. Смит, А. В. Семеновский*, ДАН СССР, 203, 1086 (1972).
100. *A. A. Schegolev, W. A. Smit, G. A. Roitburd, V. F. Kucherov*, Tetrah. Lett., 1974, 3373.
101. *A. A. Schegolev, W. A. Smit, V. F. Kucherov, R. Caple*, J. Am. Chem. Soc., 97, 6604 (1975).
102. *А. А. Щеголев, Р. Кэпл, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2382.
103. *М. И. Канищев, В. А. Смит, А. А. Щеголев, Р. Кэпл*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 511.
104. *M. I. Kanischev, M. A Smit, A. A. Schegolev, R. Caple*, Tetrah. Lett., 1978, 1421.
105. *М. И. Канищев, В А. Смит, А. А. Щеголев, А. П. Родионов, Р. Кэпл*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 835.
106. *M. I. Kanischev, A. A. Schegolev, W. A. Smit, R. Caple, M. J. Kelner*, J. Am. Chem. Soc., 101, 5660 (1979).

107. *О. В. Любинская, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров, А. А. Щеголев, Р. Кэпл*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 1776.
108. *С. А. Хуршудян, А. А. Щеголев, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1203.
109. *С. А.Хуршудян, А. А. Щеголев, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1203.
110. *С. А. Хуршудян, А. А. Щеголев, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров, А. П. Родионов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1559.
111. *A. A. Schegolev, W. A. Smit, S. A. Khurshudian, V. A. Chertkov, V. F. Kucherov* Synth., 1977, 324
112 *А. А. Щеголев, В. А. Смит, С. А. Хуршудян, В. А. Чертков, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1093.
113. *С. А. Хуршудян, А. А. Щеголев, В. А. Смит, В. А. Чертков, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2754.
114. *В. А. Смит, А. А. Щеголев, В. Ф. Кучеров*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2377.
115. Пат. США № 2. 971. 983; [С. А., 55, 24567 (1961)].
116. *К. Л. Саркисян, Т. Т. Минасян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 27, 848 (1974).
117. *H. Alper, J. K. Gurrie, H. D. Abbayes*, Chem. Commun., 1978, 311.
118. Пат. США № 3. 149. 135; [С. А., 62, 4054e (1965)].
119. *К. Н. Анисимов, Г. К. Магомедов, Н. Е. Колобова, А. Г. Труфанов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2533.
120. *R. F. Heck*. J. Am. Chem. Soc., 85, 3383 (1963).
121. *I. Fleming, J. Coldhill, I. Peterson*, Tetrah. Lett., 1979, 3209.
122. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян, А. А. Геворкян*, ЖОрХ, 7, 622 (1971).
123. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян, Л. А. Геворкян*, Авт. свид СССР № 338519 (1970), Бюлл. изобр. № 16 (1972).
124. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян*, Арм. хим. ж., 26, 817 (1973).
125. *Ш. О. Баданян, К. Л.. Саркисян*, Арм. хим. ж., 26, 925 (1973).
126. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян*, Авт. свид. СССР № 395356 (1971), Бюлл. изобр. № 35, (1973).
127. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян, Т. Т. Минасян*, ЖОрХ, 11, 512 (1975).
128. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян, Т. Т. Минасян*, Авт. свид. СССР № 426994 (1972), Бюлл. изобр. № 17 (1974).
129. *Г. Г. Меликян, К. А. Атанесян, Ш. О. Баданян*, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, в печати (1981).
130. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян, А. А. Геворкян*, ЖОрХ, 7, 662 (1971).
131. *A. C. Cope, T. A. Liss, D. S. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 79, 240 (1957).
132. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян*, Арм. хим. ж., 26, 733 (1973).
133. *Г. Г. Меликян, Э. В. Бабаян, Ш. О Баданян*, Арм. хим. ж., в печати.
134. *W. A. Smit, A. V. Semenovsky, V. F. Kucherov*, Tetrah. Lett., 1964, 2299.
135. *F. J. Corey, R. Balanson*, Tetrah. Lett., 1973, 3153.
136. *T. Kato, T. Kobayashi, Y. Kitahara*, Tetrah. Lett., 1975, 3299.
137. *M. P. Doyle, R. C. Elliott, J. F. Dellaria*, J. Org. Chem., 43, 4459 (1978).
138. *A. Roedig, P. Geist, H. Gopfert, H. Jarosch*, Chem. Ber., 112, 2730 (1979).
139. *A. Heamann, W. Kraus*, Tetrah., 34, 405 (1978).
140. *B. P. Susz, J. J. Wuhrmann*, Helv. Chim. Acta, 40, 722, 1971 (1957).
141. *D. Cook*, Can. J. Chem., 37, 48 (1959).
142. *G. A. Olan, M. B. Comisarov*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3313, 4442 (1966); 89, 2694 (1967).
143. *B. P. Susz, D. Gassimatis*, Helv. Chim. Acta, 44, 395 (1961).
144. *S. E. Rasmussen, N. C Broch*, Acta Chem. Scand., 20, 1351 (1966).
145. *J. M. Carpentier, R. Weiss*, Acta Cryst., B28, 1437, 1421, 1430, 1442 (1972).
146. *B. Chevrier, J. M. Carpentier, R. Weiss*, Acta Cryst., B28, 2659, 2667 (1972).
147. *B. Chevrier, J. M. Carpentier, R. Weiss*, J. Am. Chem. Soc., 94, 5718 (1972).
148. *F. D. Boer*, J. Am. Chem. Soc., 90, 6706 (1968).