

platinum have been found. A stekhiometric ratio of 1 : 2 between platinum (IV) and tetramethylthionine has been found.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Захаров, Н. Ф. Гавва, О. А. Сонгина, ЖАХ, 31, 746 (1976).
2. Н. Ф. Гавва, О. А. Сонгина, В. А. Захаров, ЖАХ, 30, 1780 (1975).
3. Н. Ф. Гавва, В. А. Захаров, О. А. Сонгина, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., № 1, 67 (1976).
4. Н. Ф. Гавва, В. А. Захаров, О. А. Сонгина, ЖАХ, 31, 1334 (1976).
5. A. Hulanicki, W. Jedral, S. Rubel, Analyst, 97, 340 (1972).
6. A. Hulanicki, W. Jedral, Chlm. Anal., 19, 765 (1974).
7. Н. Ф. Гавва, О. А. Сонгина, В. А. Захаров, Зав. лаб., 42, 1040 (1976).
8. Е. Н. Овсепян, Л. А. Мехакян, Арм. хим. ж., 29, 18 (1976).

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 31—

#### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.381+547.391+547.398.

### ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП, СОПРЯЖЕННЫХ С С=C СВЯЗЬЮ ГИДРИДАМИ АЛЮМИНИЯ И БОРА

Э. А. МАРКАРЯН и Г. К. АИРАПЕТЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VIII 1981

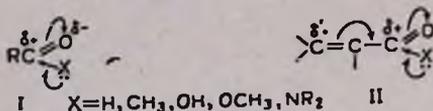
#### В в е д е н и е

Результаты, выводы и обобщения экспериментальных работ относительно получения, условий проведения эксперимента, реакционной способности и др. касательно алюмогидрида лития (АГЛ), натрия боргидрида (НБ), а также гидридов алюминия и бора (ГА и ГБ) в достаточной степени отражены в литературных обзорах [1—4] и книгах [5, 6]. Однако сведения, имеющиеся в литературе относительно восстановления различных функциональных групп, сопряженных с углерод-углеродной двойной связью, весьма противоречивы и нигде не обобщены.

В настоящем обзоре обобщены результаты ряда работ по избирательному восстановлению функциональных групп, сопряженных с двойной связью.

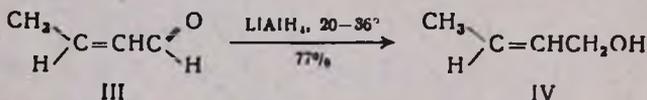
## Восстановление $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений

Для карбонильных соединений I в ряду  $X=H, CH_3, OH, OCH_3, NR_2$ ,  $NR_2$  способность подвергаться восстановлению нуклеофильными реагентами  $LiAlH_4, NaBH_4$  уменьшается, и сравнительно мягкий восстанавливающий реагент НБ восстанавливает только альдегиды и кетоны (II,  $X=H, CH_3$ ), в то время как АГЛ успешно восстанавливает все перечисленные функциональные группы. При наличии  $C=C$  связи в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе (II) в результате сопряжения уменьшается положительный заряд на карбонильном углероде, что делает его менее реакционноспособным при атаке гидрид-ионом, к тому же увеличивается вероятность восстановления кратной углерод-углеродной связи, обычно инертной в отношении АГЛ и НБ.

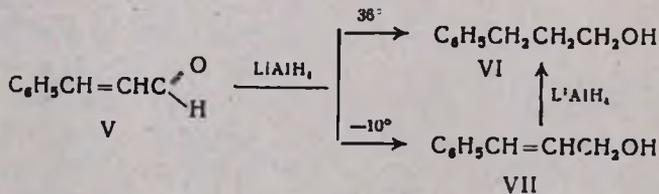


В основном избирательность восстановления карбонильной группы, сопряженной с кратной углерод-углеродной связью, достигается проведением реакции при низких температурах и соблюдением соответствующего порядка прибавления реагентов [7].

*Альдегиды.* Первые сообщения о восстановлении алифатических, алициклических и ароматических альдегидов были опубликованы еще в первоначальных работах по изучению восстанавливающих свойств АГЛ [1, 8—10]. Тогда же было отмечено, что кротоновый альдегид (III) при комнатной температуре восстанавливается до кротилового спирта (IV) [11—13].

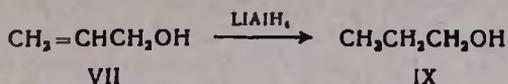


Однако в дальнейшем ряд исследований показал, что АГЛ в некоторых сопряженных системах одновременно с карбонильной группой восстанавливает также  $C=C$  связь. Например, в кипящем эфире из коричного альдегида (V) получается гидрокоричный спирт (VI) с выходом 90% [14], а при температуре  $-10^\circ$  почти количественно (93%) получается коричный спирт (VII) [15].

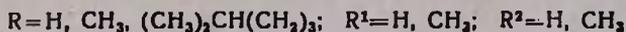


Здесь, очевидно, имеет значительное влияние наличие бензольного кольца у  $C=C$  связи, т. к. сам коричный спирт (VII) тоже легко восстанавливается АГЛ до гидрокоричного (VI), в то время как аллило-

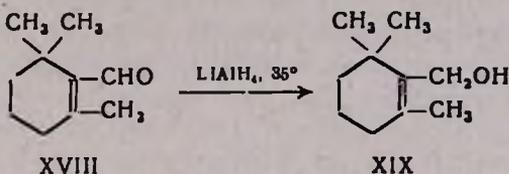
вый спирт (VIII) частично восстанавливается до пропанола (IX) в довольно-таки жестких условиях (100°, 6-кратный избыток АГЛ) [15].



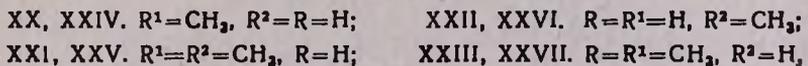
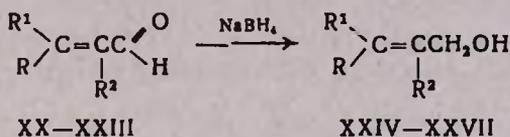
Выбором соответствующего температурного режима можно осуществить также избирательное восстановление галогенсодержащих  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов X—XIII, при этом не затрагивается ни ненасыщенная связь, ни галоген [14].



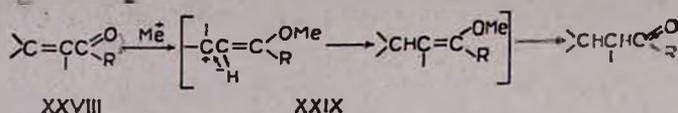
Из 1,3,3-триметилциклогексен-2-альдегида (XVIII) соответствующий ненасыщенный спирт XIX получается при проведении реакции в кипящем эфире [16].



По сравнению с АГЛ в отношении альдегидной группы, сопряженной с С=С связью, НБ действует более селективно. Так, акриловый альдегид (XX) и его замещенные аналоги (XXI—XXIII) восстанавливаются НБ до соответствующих ненасыщенных аллиловых спиртов XXIV—XXVII [17, 18].



**Кетоны.** Множество авторов считает, что для АГЛ и НБ характерно избирательное восстановление карбонильной группы кетонов [19—23], однако имеются данные, говорящие об одновременном восстановлении карбонильной группы и углерод-углеродной двойной связи [24—29]. При этом в ряде работ значительная роль отводится катионам металлов (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> и т. д.), присутствие которых в реакционной смеси способствует енолизации сопряженной системы XXVIII и возникновению карбокатиона XXIX, что увеличивает возможность атаки гидрид-ионом  $\beta$ -углеродного атома [24].



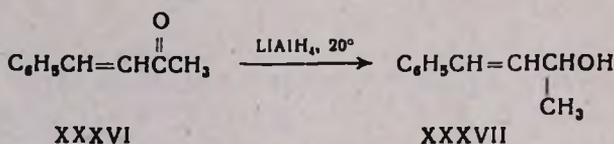
Однако здесь так же, как и для альдегидов, выбором соответствующих условий можно достичь избирательности восстановления карбонильной группы.

В случае высших алифатических ненасыщенных кетонов XXX—XXXII при комнатной температуре АГЛ избирательно восстанавливает карбонильную группу независимо от величины заместителей у двойной связи и карбонильной группы [19, 20].

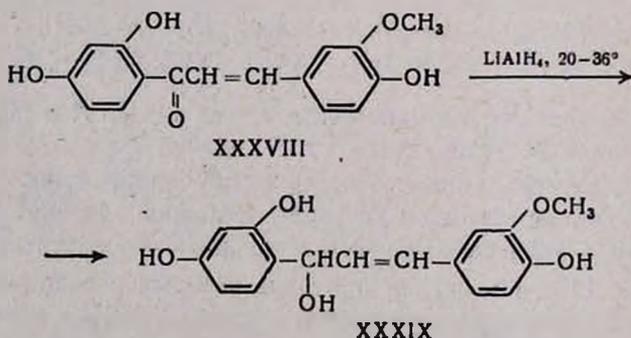


XXX, XXXIII. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H [19];  
 XXXI, XXXIV. R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, R<sup>3</sup>=H [20];  
 XXXII, XXXV. R=R<sup>1</sup>=C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>18</sub>H<sub>31</sub> [20].

Если у β-углеродного атома α,β-ненасыщенных кетонов имеется незамещенное бензольное кольцо (XXXVI), то избирательное восстановление удается осуществить даже без специального охлаждения [21].

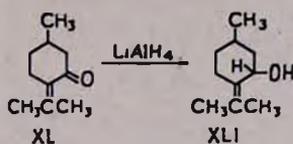


При наличии электроакцепторных заместителей в бензольном кольце (особенно в *para*-положении) АГЛ наряду с карбонильной группой гидрирует также С=С связь. Наоборот, присутствие электронодонорных заместителей в бензольном кольце (ОН, ОСН<sub>3</sub>) позволяет проводить избирательное восстановление АГЛ кетонной группы в халконе XXXVIII [22].



В случае алициклических кетонов, где карбонильная группа сопряжена с экзоциклической двойной связью, при наличии у двойной свя-

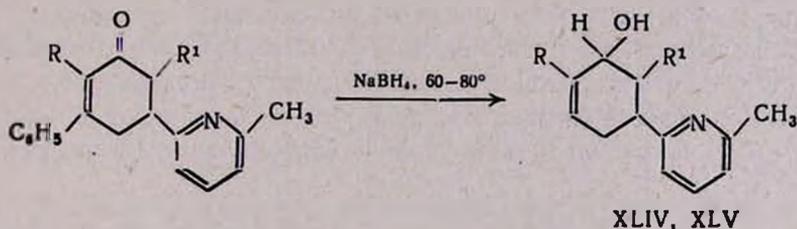
зи как ароматического заместителя, так и алкильных групп избирательное восстановление карбонильной группы протекает без соблюдения специальных условий и с высокими выходами. Так, бензилиденциклогексанон и бензилиденциклогептанон восстанавливаются АГЛ в кипящем эфире до соответствующих 2-бензилиденциклогексанола и 2-бензилиденциклогептанола [23, 30]. Также восстанавливается 5-метил-2-пропилиденциклогексанонпилегон (XL) с образованием пилегола (XLI) [31].



Для производных циклогексенона АГЛ позволяет проводить избирательное восстановление карбонильной группы со сравнительно высокими выходами, особенно при наличии метильного заместителя у С=С связи, в β-, и еще лучше в α-положении к карбонильной группе [32—36].

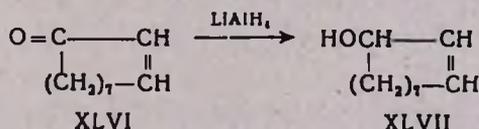
Аналогично ведет себя НБ, применение которого для восстановления 3-метил-2-циклогексенона в диглиме приводит к ненасыщенному спирту. Однако в присутствии аминов (пиперидин, триэтиламин) образуется значительное количество продукта восстановления С=С связи [37].

При восстановлении же НБ 2-метил-(или 2,6-диметил)-3-фенил-5-(3-метил-2-пиридил)-2-циклогексенонов XLII, XLIII в сравнительно жестких условиях (60—80°) получают соответствующие ненасыщенные спирты XLIV, XLV [38].



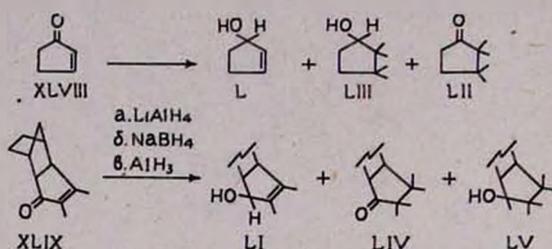
XLII. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H; XLIII. R=R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>.

Однако, если у С=С связи циклической системы, как и для линейных структур [18, 19], отсутствует метильная группа, избирательное восстановление АГЛ 1-циклодекен-3-она (XLVI) удастся осуществить только при значительно низких температурах (—5°, —10°) [39].

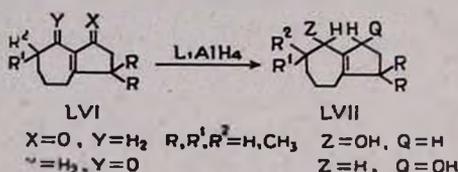


Изучение восстановления циклопентенона (XLVIII) и конденсированных полициклических систем, содержащих циклопентеновое кольцо (XLIX) с помощью NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, AlH<sub>3</sub>, показало, что наиболее избирательное

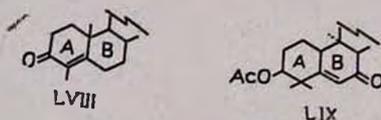
рательно действующим реагентом является ГА. Боргидрид же натрия приводит к насыщенным спиртам L, III, LV почти количественно. Следует отметить, что в данном случае действие АГЛ также зависит от температуры проведения реакции и растворителя: в диэтиловом эфире при 0° в основном получаются ненасыщенные спирты L, LI, а в ТГФ—продукты восстановления по C=C связи LII—LV [40].



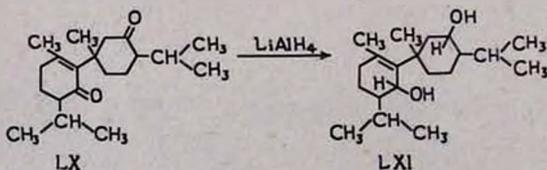
Помимо электронодонорных свойств алкильных заместителей у C=C связи, значительное влияние оказывают и пространственные факторы: бициклические соединения—замещенные кетоазулены LVI при комнатной температуре восстанавливаются АГЛ до ненасыщенных спиртов LVII [41—43].



Возможность избирательного восстановления карбонильной группы АГЛ широко используется при изучении строения природных соединений—алкалоидов, и в особенности стероидов. Так, при восстановлении АГЛ стероидов, содержащих кетонную группу, сопряженную с углерод-углеродной двойной связью, находящуюся в кольцах А и В соединений LVIII и LIX, восстанавливается только карбонильная группа [44, 45].

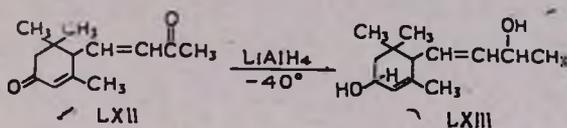


При восстановлении α-дипиперитона (LX), имеющего наряду с сопряженной карбонильной группой еще одну изолированную кетонную группу благодаря наличию у C=C связи метильного заместителя, даже при длительном кипячении (24 ч) в эфирном растворе восстанавливаются только кетонные функциональные группы [46].



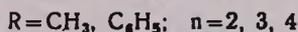
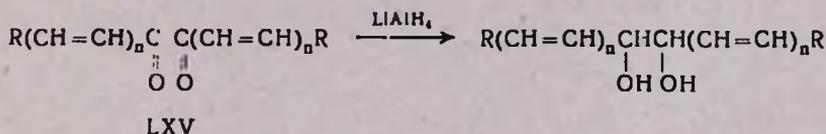
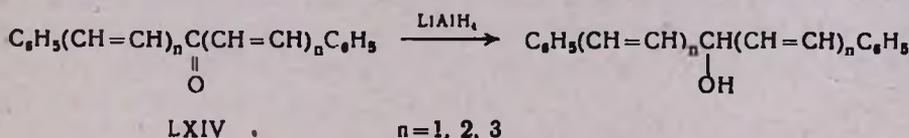
Если кольцо циклогексенона находится в такой сложной молекуле как 14-гидрокси Кодеинон, то С=С связь бывает менее доступной для гидрид-ионов при восстановлении АГЛ и НБ, и основным продуктом реакции является 14-гидрокси Кодеин, который в дальнейшем каталитически был восстановлен до 14-гидрокси Дигидро Кодеина [47].

В то же время при наличии в одной молекуле (LXII) двух сопряженных С=С—С=О систем, хоть и изолированных друг от друга, избирательное восстановление АГЛ требуется вести при сильном охлаждении [48].



Аналогичная картина наблюдается для соединений, где С=С связь находится в цикле, а карбонильная группа—вне цикла, т. е. избирательное восстановление карбонильной группы относительно затруднено, восстанавливается также С=С связь, для чего восстановление 1-циклогексен-1-илметилкетона АГЛ проводят при температуре—15° [49].

Наличие же электронодонорных метильных групп у С=С связи в цикле в подобных структурах способствует избирательному восстановлению кетонной группы 2-ацетил-1,3,3-триметил-1-циклогексена без специального охлаждения [50]. Симметричные же полиеновые кетоны LXIV и α-дикетоны LXV в обычных условиях восстанавливаются АГЛ только по карбонильной группе [51, 52].

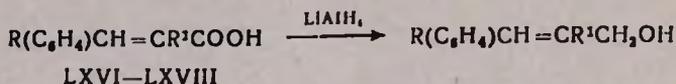


**Карбоновые кислоты.** Карбоксильная группа взаимодействует с АГЛ и НБ с образованием гидридов алюминия и бора [3, 53, 54], а ГБ присоединяется по углерод-углеродной двойной связи [55], поэтому не может быть применен в качестве избирательного восстанавливающего реагента для α,β-ненасыщенных карбоновых кислот. Гидрид же алюминия при сравнительно невысоких температурах инертен по отношению к углерод-углеродной двойной связи и может быть применен для избирательного восстановления ненасыщенных карбоновых кислот.

Акриловая кислота при комнатной температуре восстанавливается АГЛ в аллиловый спирт, а одновременное восстановление карбоксиль-

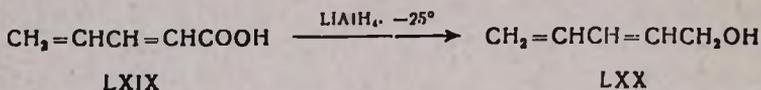
ной группы и C=C связи, приводящее к Н-пропанолу, происходит только при 100° [56]. В аналогичных условиях избирательно восстанавливаются карбонильные группы 2-гексеновой [56] и 2-октеновой кислот до соответствующих ненасыщенных спиртов [57].

Коричная кислота (LXVI), а также замещенные коричные кислоты LXVII, LXVIII в кипящем эфире АГЛ подвергаются полному восстановлению с образованием насыщенных спиртов [15], а избирательное восстановление карбоксильной группы достигается при температуре 0, —5° [58—60].

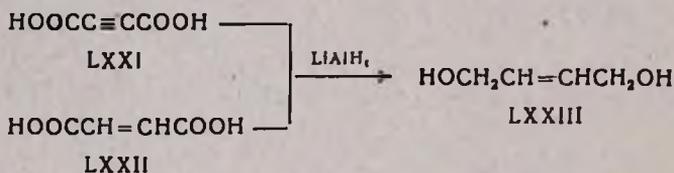


LXVI. R=R<sup>1</sup>=H [58]; LXVII. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H [59]; LXVIII. R=H, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> [60].

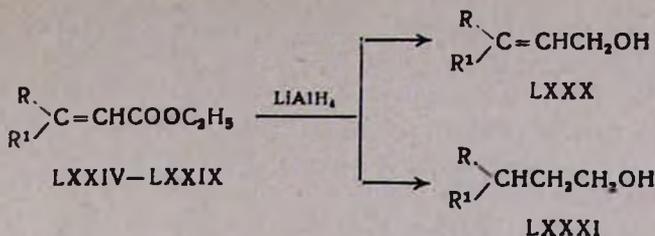
При наличии в структуре нескольких сопряженных кратных связей—1,3-пентендиеновая кислота (LXIX), избирательное восстановление карбоксильной группы достигается только при —25°, и то ненасыщенный спирт LXX в смеси составляет всего 35% [61].



В соответствии с большей электроотрицательностью тройной связи пропиоловая кислота восстанавливается АГЛ до аллилового спирта [62]. Избирательное восстановление не удается осуществить также в случае ацетилендикарбоновой кислоты (LXXI), тогда как фумаровая кислота (LXXII) в аналогичных условиях АГЛ избирательно восстанавливается до 2-бутен-1,4-диола (LXXIII) с выходом 80% [62].



*Сложные эфиры.* Сложноэфирная группа восстанавливается НВ только при особо жестких условиях [63—65], что исключает его применение в качестве избирательно восстанавливающего агента. АГЛ удается осуществлять избирательное восстановление эфиров β-замещенных акриловых кислот LXXIV—LXXIX при охлаждении реакционной среды до —20°. В обычных же условиях (20—36°) получают соответствующие насыщенные спирты LXXXI [66—69].

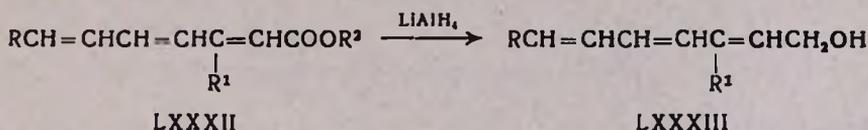


LXXIV. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H [66]; LXXV. R=C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, R<sup>1</sup>=H [66];  
 LXXVI. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=ГФ-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> [67]; LXXVII. R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R<sup>1</sup>=H [68];  
 LXXVIII. R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, R<sup>1</sup>=H [68]; LXXIX. R=*iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> [69].

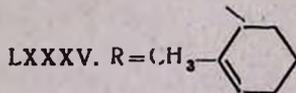
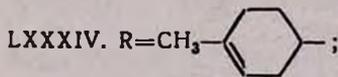
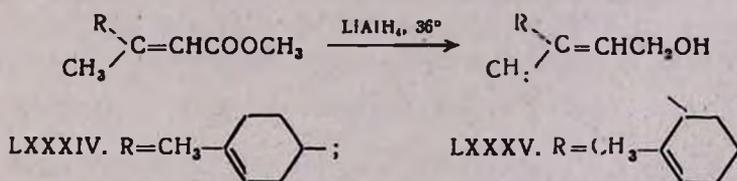
Однако при наличии более объемистых заместителей восстановление удается осуществить также при сравнительно высоких температурах [68, 69].

Сложноэфирную группу диеновых кислот, в которых С=С связи изолированы (например, метиловый эфир 6,7-диметил-2,6-октадиенкарбоновой кислоты), удается избирательно восстанавливать АГЛ в кипящем эфире, без каких-либо осложнений [70].

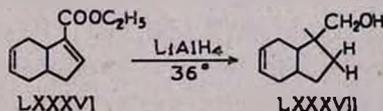
Однако при синтезе витамина А и его аналогов LXXXIII сложные эфиры полиеновых кислот LXXXII подвергаются избирательному восстановлению АГЛ только при -60, 0-10° [71, 72].



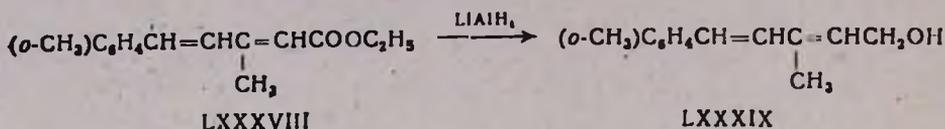
Как и следовало ожидать, при наличии в β-положении эфиров акриловой кислоты циклогексенового заместителя (LXXXIV, LXXXV) АГЛ осуществляется избирательное восстановление сложноэфирной группы даже в кипящем эфире [73, 74].



Эфиры циклогексенкарбоновой кислоты, как и производные циклогексенона, при восстановлении АГЛ в кипящем эфире приводят к соответствующим ненасыщенным спиртам [75, 76]. Но когда С=С связь находится в кольце циклопентена, конденсированном с циклогексеновым кольцом, в результате восстановления LXXXVI получается насыщенный спирт LXXXVII [77].

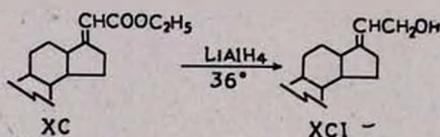


Эфиры замещенных коричных кислот очень чувствительны к действию АГЛ и в основном уже при комнатной температуре восстанавливается С=С связь, сопряженная с карбоксильной группой [78—80], поэтому для избирательного восстановления эфиров коричных кислот АГЛ реакцию проводят в основном при температуре —18, —10° [81—83], а в некоторых случаях, например для синтеза ароматизированных аналогов витамина А (LXXXVIII), даже при —60° [84].



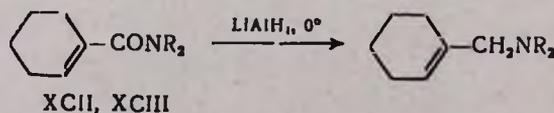
Обычно боргидриды инертны по отношению к сложноэфирной группе [64], однако боргидридом калия в присутствии хлорида лития удается восстановить как сложноэфирную группу этилового эфира коричной кислоты, так и С=С связь, а выход коричневого спирта VII составляет всего 10% [78].

В стероидах ХС, в которых С=С связь находится в эндо-положении (β-углеродный атом находится в цикле), АГЛ избирательно восстанавливает только сложноэфирную группу даже в кипящем эфире, и количественно получают соответствующие ненасыщенные спирты ХСI [85—87].



Аналогичная картина наблюдается также для циклической системы индолохинолизидина, в частности индольного алкалоида тетрагидроальстонина [88].

**Амиды.** Хорошим восстанавливающим реагентом для амидного карбонилла является АГЛ [8, 9], который, хотя и обладает достаточной инертностью по отношению к С=С связи, в некоторых сопряженных системах  $\left(\text{>C}=\text{CCON}<\right)$  восстанавливает ее. Так, замещенные акрил-амиды при восстановлении АГЛ дают сложную смесь, в которой соотношение полученных соединений зависит от природы и величины заместителей, а содержание ненасыщенного амина в этой смеси составляет всего 15—30% [89—91]. Как в этих работах, так и в дальнейшем пытались понижением температуры проведения реакции, а также изменением молярных концентраций реагентов увеличить выход ненасыщенного амина. Желаемый результат был получен только при гидрировании амидов циклогексенкарбоновой кислоты ХСII, ХСIII [92].

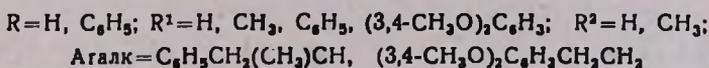


XСII. R=H, выход 50%; XСIII. R=CH<sub>3</sub>, выход 70%.

В проведенных ранее работах было отмечено также, что при взаимодействии АГЛ с амидами коричной кислоты во всех случаях образуются гидрированные по С=С связи продукты и полимерные амиды [89, 91, 93].

Изучение избирательного восстановления N-арилалкилзамещенных амидов различных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот АГЛ в интервале температур  $-2 \div +20^\circ$ , изменением соотношения реагентов и порядка их прибавления показало, что образуется сложная смесь продуктов, состоящая из ненасыщенного и насыщенного аминов, насыщенного амида и димера исходного амида, представляющего собой диамид циклобутан-1,3-дикарбоновой кислоты [94, 95].

При использовании ГА для тех же соединений и подобных им структур ХСIV показано, что в мягких условиях с высоким выходом получают ненасыщенные амины ХСV [96].

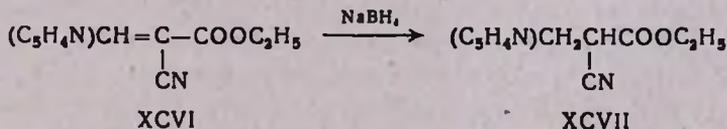


Это позволяет рекомендовать ГА для избирательного восстановления амидов ненасыщенных карбоновых кислот.

### Восстановление азот-углеродных кратных связей

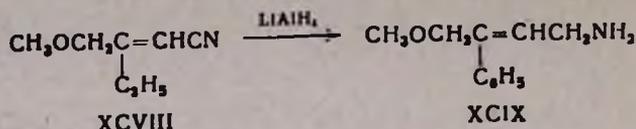
В ненасыщенных нитрилах, в которых  $C \equiv N$  группа остается неизменной при восстановлении НБ, АГЛ одновременно восстанавливает как кето-, так и нитрильную группы [97].

Однако несмотря на инертность НБ к нитрильной и карбэтоксильной группам, при их одновременном нахождении у С=С связи, как например, в этиловом эфире  $\alpha$ -циано- $\beta$ -(4-пиперидил)акриловой кислоты (ХСVI), С=С связь легко восстанавливается НБ, в то время как нитрильная и сложноэфирная группы не подвергаются восстановлению [98].

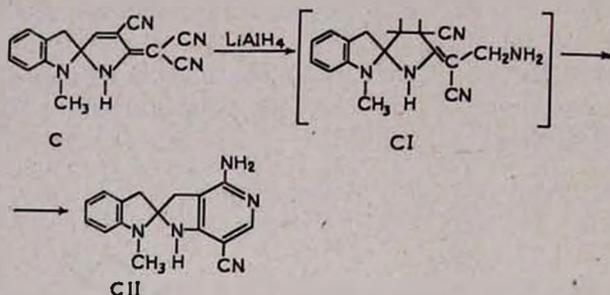


Производные  $\alpha$ -замещенных коричных эфиров даже при низких температурах действием АГЛ подвергаются полному восстановлению в соответствующие  $\gamma$ -аминоспирты [99, 100].

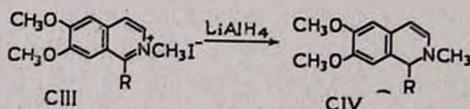
Наличие алкильных групп у  $\beta$ -углеродного атома акрилонитрила делает возможным избирательное восстановление АГЛ нитрильной группы в соединении ХСVIII даже при комнатной температуре [101], в то время как акрилонитрил в аналогичных условиях восстанавливается до N-пропиламина [102].



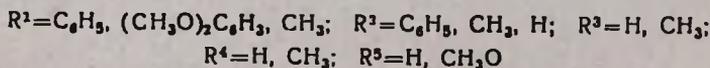
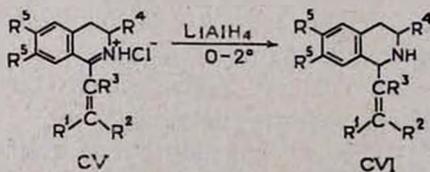
Ненасыщенный тринитрил С при восстановлении АГЛ в кипящем эфире переходит в енамиин CI, который в дальнейшем циклизуется до спироиндолина CII [103].



Восстановление азот-углеродных кратных связей часто применяется в синтезе гидрированных производных изохинолина, β-карболина и других гетероциклических систем, для чего практически наиболее удобным реагентом является НБ [104—109]. Однако он не применим для сопряженных систем—C=C—C=N—, т. к. восстанавливает углерод-углеродную кратную связь. В данном случае наиболее удобным реагентом является АГЛ. Так, если восстановлению подвергается не основание, а соль иминосоединения CIII, то тем самым создается благоприятная ситуация для атаки ионом гидрида алюминия (AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>) по положительно заряженному атому азота [104].



При наличии С=С связи в первом положении 3,4-дигидроизохинолина 1-арилалкенил-(или алкенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины CVI получают восстановлением соответствующих гидрохлоридов СУ АГЛ при 0, —2°. При этом наличие у С=С связи арильных и алкильных заместителей значительно повышает возможности избирательного восстановления С=N группы [108].



С помощью вышеописанной методики избирательное восстановление удалось осуществить в ряду производных  $\beta$ -карболина [109], но нужно отметить, что во всех этих случаях следует применять стехиометрические количества реагентов и вести процесс при температуре не выше 0°C.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. G. Brown, *Org. Reactious*, 6, 649 (1951).
2. H. Hörmann, *New. Meth. in Prepar. Org. Chem.*, 2, 213 (1963).
3. H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1464 (1966).
4. C. F. Lane, *Chem. Rev.*, 76, 773 (1976).
5. В. Минович, М. Михайлович, *Алюмогидрид лития и его применение в органической химии*, ИЛ, М., 1957, стр. 258.
6. А. Ф. Жугач, Д. С. Стасиневич, *Химия гидридов*, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 676.
7. M. R. Johnson, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 35, 1041 (1970).
8. R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2548 (1947).
9. R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3738 (1948).
10. H. C. Brown, E. J. Mead, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6209 (1955).
11. R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1197 (1947).
12. L. Cromble, A. J. B. Edgar, S. H. Harper, M. W. Lowe, D. Tompson, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3552.
13. L. F. Hatch, S. S. Nusbitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 727 (1950).
14. Y. Bessiere, D. N. Savary, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, 60, 1739 (1977).
15. F. A. Hochstein, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3484 (1948).
16. H. B. Henbest, B. L. Shaw, G. Woods, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1154.
17. M. R. Johnson, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 34, 2781 (1969).
18. A. Hassner, *J. Org. Chem.*, 33, 2684 (1968).
19. O. Grummltt, J. Splltter, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3924 (1952).
20. R. Toubiana, J. Assellneau, *Compt. rend.*, 247, 2054 (1958).
21. J. S. Meek, F. J. Lorenzi, S. J. Cristol, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1830 (1949).
22. J. C. Pew, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1678 (1951).
23. P. B. Russel, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1771.
24. В. М. Потапов, Г. В. Кирюшкина, *ХГС*, 1972, 1656.
25. Е. В. Рогинская, *Усп. хим.*, 21, 3 (1952).
26. R. E. Lutz, D. F. Hinkley, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4091 (1950).
27. C. S. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4509 (1951).
28. A. Vassova, J. Tomako, *Coll.*, 40, 695 (1975).
29. C. Djerassi, W. Pittel, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3528 (1957).
30. E. A. Braude, W. F. Forbes, E. A. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2202.
31. A. K. Maebeth, J. S. Shannon, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4748.
32. M. M. R. Jacquier, R. Zagdoun, *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, 792.
33. M. I. Bowman, C. C. Ketterer, G. Dinga, *J. Org. Chem.*, 17, 563 (1952).
34. A. K. Maebeth, J. S. Shannon, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2852.
35. R. H. Reitsema, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1996 (1953).
36. D. G. Leppard, P. W. Reynolds, Ch. B. Chapleo, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 59, 695 (1976).
37. W. R. Jackson, A. Zurquan, *J. Chem. Soc.*, 1965, 5280.
38. L. Chardonnens, P. S. Plassmann, Th. Stauner, *Helv. Chim. Acta*, 62, 657 (1979).
39. V. Prelog, K. Schenker, *Helv. Chim. Acta*, 35, 2044 (1952).
40. H. C. Brown, H. M. Hess, *J. Org. Chem.*, 34, 2206 (1969).
41. E. A. Braude, W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2208.
42. A. G. Anderson, J. A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 232 (1951).
43. A. Mondon, *Ann.*, 577, 181 (1952).
44. D. H. R. Barton, B. R. Tomas, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1842.
45. G. Brownlie, F. S. Spring, R. Stevenson, *J. Chem. Soc.*, 1959, 216.

46. L. H. Briggs, C. W. Harland, C. Ralph, H. A. Simmonds, J. Chem. Soc., 1953, 3788.
47. A. C. Currie, J. Gillon, J. T. Newbold, F. S. Spring, J. Chem. Soc., 1960, 773.
48. V. Prelog, M. Qsgan, Helv. Chim. Acta, 35, 986 (1952).
49. M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdoun, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 1042.
50. H. B. Henbest, G. Woods, J. Chem. Soc., 1952, 1150.
51. F. Bohlmann, Chem. Ber., 85, 1144 (1952).
52. F. Bohlmann, Chem. Ber., 85, 386 (1952).
53. J. A. Marshall, W. S. Jonson, J. Org. Chem., 28, 595 (1963).
54. З. Н. Парнес, М. И. Калинин, Хим. фарм. ж., 1979, № 8, 75.
55. H. C. Brown, B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 78, 5694 (1956).
56. R. W. Freedman, F. I. Becker, J. Am. Chem. Soc., 73, 2366 (1951).
57. M. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., 75, 2584 (1953).
58. R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., 69, 2548 (1947).
59. W. G. Brown, Org. React., 6, 469 (1951).
60. L. Li, W. H. Elliott, J. Am. Chem. Soc., 74, 4089 (1952).
61. A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc., 74, 5227 (1952).
62. G. E. Benedikt, R. R. Russel, J. Am. Chem. Soc., 73, 5444 (1951).
63. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, Изд. «Мир», М., 1970, т. 2, стр. 381.
64. E. Schenker, Angew. Chem., 73, 81 (1961).
65. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, J. Am. Chem. Soc., 75, 199 (1953).
66. E. F. Jenny, C. A. Grob, Helv. Chim. Acta, 36, 1936 (1953).
67. K. Hejno, F. Sorm, Coll., 41, 1225 (1976).
68. C. J. Martin, A. I. Schepartz, B. F. Daubert, J. Am. Chem. Soc., 70, 2601 (1948).
69. H. Wetter, P. Scherer, W. B. Schwelzer, Helv. Chim. Acta, 62, 1985 (1979).
70. H. Favre, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 35, 1627 (1952).
71. T. L. Cairns, V. A. Engelhardt, H. L. Jakson, G. H. Kalb, J. C. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 74, 5636 (1952).
72. K. R. Bharucha, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1953, 1578.
73. P. de Tribolet, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 37, 1798 (1954).
74. F. Delay, G. Ohloff, Helv. Chim. Acta, 62, 369 (1979).
75. R. Helg, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 35, 2406 (1952).
76. A. Caltezi, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 35, 1637 (1952).
77. F. Turecek, A. Vystrel, Collection, 41, 1591 (1976).
78. R. Paul, N. Joseph, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 550.
79. J. R. Catch, H. P. W. Huggill, A. R. Somerville, J. Chem. Soc., 1953, 3028.
80. K. Freudenberg, F. Bittner, Chem. Ber., 86, 155 (1953).
81. C. F. H. Allen, J. R. Byers, J. Am. Chem. Soc., 71, 2683 (1949).
82. K. Herrmann, Pharmazie, 8, 303 (1953).
83. K. Freudenberg, R. Dillenburg, Chem. Ber., 84, 67 (1951).
84. K. R. Bharycha, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1953, 1571.
85. D. Magrath, D. S. Morris, V. Petrow, R. Royer, J. Chem. Soc., 1950, 2393.
86. R. B. Wagner, J. A. Moore, J. Am. Chem. Soc., 72, 5301 (1950).
87. D. K. Patel, V. Petrow, R. Royer, I. A. Stuart-Webb, J. Chem. Soc., 1952, 161.
88. R. C. Elderfield, A. P. Gray, J. Org. Chem., 16, 506 (1951).
89. H. R. Snyder, R. E. Putman, J. Am. Chem. Soc., 76, 33 (1954).
90. A. Uffer, E. Schlitter, Helv. Chim. Acta, 31, 1397 (1948).
91. H. R. Snyder, R. E. Putman, J. Am. Chem. Soc., 76, 1893 (1954).
92. M. Mousseron, M. M. R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdoun, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 1042.
93. A. R. Katritzky, J. Chem. Soc., 1955, 2586.
94. Г. К. Айрапетян, Канд. дисс., Ереван, 1978.
95. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, А. С. Цатинян, О. М. Авакян, С. В. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 440 (1976).

96. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Хим. фарм. ж., 1978 (11), 59.
97. Н. Hörmann, Angew. Chem., 68, 601 (1956).
98. I. Kompis, P. Schönlholzer, Helv. Chem. Acta, 60, 618 (1977).
99. A. Dornow, G. Messwarb, H. H. Frey, Chem. Ber., 83, 445 (1950).
100. A. Dornow, K. J. Fust, Chem. Ber., 87, 985 (1954).
101. R. C. Elderfield, B. M. Pitt, I. W. Wempen, J. Am. Chem. Soc., 72, 1334 (1950).
102. L. M. Soffer, E. W. Parotta, J. Am. Chem. Soc., 76, 3580 (1954).
103. Ch. Hubschwerlen, J. P. Fleury, Helv. Chim. Acta, 60, 1312 (1977).
104. J. Knabe, H. D. Höltze, Arch. Pharm., 303, 404 (1970).
105. M. Shamma, M. J. Hillman, Tetrah., 27, 1363, (1971).
106. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
107. О. Кано, И. Кацуми, М. Акио, Т. Норио, Япон. заявка, № 52—139072 (1977).
108. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
109. Л. П. Соломина, А. Б. Саркисян, Э. М. Арзанунц, И. С. Саркисян, С. А. Ариста-кисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 956 (1979).

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 45—50

УДК 542.952.6+546.18+547.315.2

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ 3-МЕТИЛ- И 3-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Р. К. ЛУЛУКЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН  
и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1981

Изучены полимеризация и сополимеризация со стиролом бромистых солей трибутил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(I), трибутил(3-хлор-1,3-бутадиенил)-(II), трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(III) и трифенил(3-хлор-1,3-бутадиенил)фосфония (IV). Показано, что во всех случаях участвуют 3,4-звенья солей фосфония, только в случае бромистого трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)фосфония одновременно имеет место и 1,4-присоединение. Рассчитаны константы сополимеризации.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 4.

В литературе имеются ограниченные сведения о полимеризации и сополимеризации солей фосфония и полностью отсутствуют данные по полимеризации и сополимеризации четвертичных фосфониевых солей с сопряженной диеновой группировкой. Известны полимеризация и сополимеризация галондных солей трибутилвинилфосфония под действием  $\gamma$ -излучения. Пеллон [1] при 20° в этих условиях получил белый гигроскопический полимер.

Нами изучена полимеризация солей I—IV под действием перекиси бензоила и динитрила азобисизомаэляной кислоты (ДАК) при 75°. По-