

$$\lg K_{Zn} = -3 - \frac{603.55}{T}; \quad \lg K_{Al} = -2.85 - \frac{593.5}{T}$$

հաշվված են *նեաղցիտաների փորձնական ակտիվացման էներգիաները*

$$(E_{Zn} = 2761 \text{ կալ/մոլ} \text{ և } E_{Al} = 2715 \text{ կալ/մոլ})$$

THE KINETICS OF LEAD PRECIPITATION WITH ZINC AND ALUMINUM FROM CHLORIDE SOLUTIONS

M. L. YEPISKOPOSIAN, N. S. SARKISSIAN, O. N. SHAKHBAZIAN,
A. Ch. MELIKSETIAN and N. S. KARAPETIAN

It has been determined that the displacement of lead by zinc and aluminum from chloride solutions (saturated salt solutions) proceeds in a diffusion region. Reaction rate constants ($PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$, and $3PbCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Pb$) and their dependence on temperature have been determined

$$\lg K_{Zn} = -\frac{603.55}{T}; \quad \lg K_{Al} = -2.85 - \frac{593.5}{T}$$

The experimental activation energies for both reactions have been calculated and were found to be $E_{Zn} = 2761 \text{ cal/mole}$ and $E_{Al} = 2715 \text{ cal/mole}$ correspondingly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Епископосян, Н. С. Саркисян, А. К. Захарян, Пром. Армении, № 6, 45 (1979).
2. Н. С. Саркисян, М. Л. Епископосян, Пром. Армении, № 11, 34 (1978).
3. М. Л. Епископосян, Б. А. Багдасарян, Г. М. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 100 (1974).
4. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 15 (1965).
5. М. Л. Епископосян, И. Л. Каковский, Изв. вузов, Цветная металлургия, № 1, 34 (1966).
6. Л. М. Баутнер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, ГНТИХЛ, Л., 1955, стр. 481.
7. Ф. М. Лоскутов, Металлургия свинца, Изд. «Металлургия», М., 1965, стр. 528.
8. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, Изд. «Высшая школа», М., 1975, стр. 416.

УДК 547.1 : 541

АЛКИЛИРОВАНИЕ СН- И NH-КИСЛОТ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ

А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 VIII 1981

Применение сильноосновных агентов для металлизации (с последующим алкилированием) органических соединений позволило значительно расширить круг субстратов за счет привлечения относительно слабых органических кислот. Исследования по катализируемому ос-

новными агентами алкилированию СН- и NH-кислот ненасыщенными соединениями обобщены в обзорной статье [1]. В настоящем обзоре рассматриваются реакции С- и N-алкилирования алкилгалогенидами, карбонильными соединениями и сходными электрофильными агентами в присутствии оснований. Основное внимание уделено реакциям алкилирования в присутствии сильноосновных агентов (амиды, диалкиламида и нафталиниды щелочных металлов, алкиллитий и др.), поскольку алкилирование в присутствии менее основных катализаторов освещено подробно. Так, по данным работы [2], межфазному каталитическому методу алкилирования посвящено более 10 монографий и обзоров.

Карбоновые кислоты и их производные

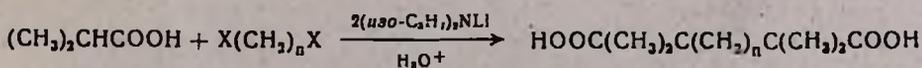
Карбоновые кислоты и их производные являются относительно слабыми СН-кислотами (например, pK_a CH_3COOH 24 [3]), поэтому их α -С-алкилирование проводится в присутствии сильноосновных агентов: диалкиламидов [4—24], нафталинидов [25—29] и амидов [30—43] щелочных металлов, алкиллития [11, 44—51] и др. Как и следовало ожидать, α -С-алкилирование карбоновых кислот осуществляется в присутствии двух молей основного агента, т. к. в первую очередь металлируется более кислый водород карбоксильной группы с образованием соли кислоты, которая и подвергается дальнейшему металлированию.

Анализ исследований по алкилированию карбоновых кислот показывает важную роль применения диполярных растворителей. Показано, что влияние растворителя на выход продукта алкилирования уменьшается в ряду [41]: гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) > тетраметилмочевина (ТММ) > диметилсульфоксид (ДМСО) > диметилформамид (ДМФА).

α -С-Алкилирование карбоновых кислот осуществлено алкилгалогенидами [4, 7, 52], карбонильными соединениями [6, 25, 27, 52], эпоксидными соединениями [26] и т. д. С теоретической точки зрения особый интерес представляют данные конкурентного α - и γ -алкилирования α,β -ненасыщенных карбоновых кислот и их производных [18—21, 27, 52, 53]. На основании анализа конечных продуктов присоединения получены доказательства влияния природы заместителя R в дианионе

$\left(RCH=CHCH=C \begin{matrix} O^- \\ O^- \end{matrix} \right) Li_2$ на относительную активность α - и γ -положений. В бутеноат-анионе электронные плотности в α - и γ -положениях приблизительно одинаковы, и выходы α - и γ -алкилированных продуктов соответственно составляют 40 и 60%, в то время как в гексеноат-анионе электронная плотность в α -положении повышена из-за присутствия электронодонорной этильной группы и выходы α - и γ -алкилированных продуктов составляют 96 и 4%, соответственно.

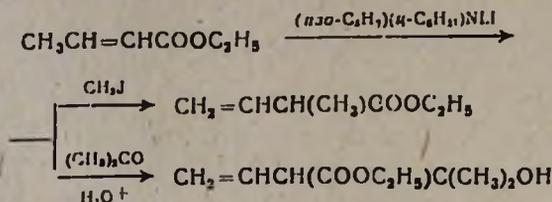
При использовании в этих реакциях дигалогеналканов получают производные двухосновных кислот [4].



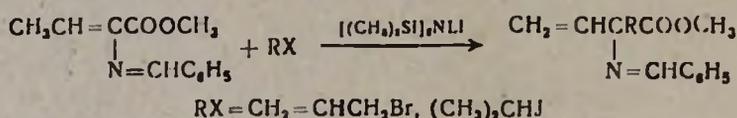
X = Cl, Br; n = 2, 3, 4

Более тщательно исследовано γ -С-алкилирование производных карбоновых кислот—сложных эфиров [8, 9, 30, 49, 50, 52—56], N,N-диалкиламинов [8, 10, 12, 31—36, 44, 54, 57] и нитрилов [14—17, 39—41, 43, 44, 47, 48, 53, 58—65]. При этом в качестве алкилирующих агентов чаще всего служили алкилгалогениды.

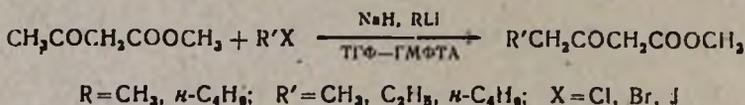
При изучении взаимодействия этилового эфира кротоновой кислоты с йодистым метилом и ацетоном показано, что в обоих случаях имеет место исключительное α -С-алкилирование [52].



Аналогично происходит реакция и в случае другого сложного эфира [66].



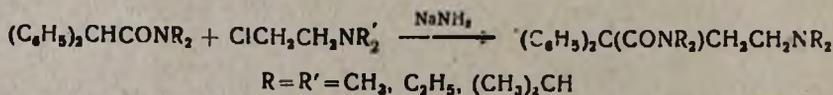
Следует отметить также данные по алкилированию γ -кетоефиров алкилгалогенидами [49, 50]. Так, из метилового эфира ацетоуксусной кислоты действием гидрида натрия сначала получается моноанион, который прибавлением алкиллития превращается в дианион [49], т. е. осуществлено ступенчатое металлизирование субстрата. Взаимодействие дианиона с алкилгалогенидами приводит исключительно к продуктам γ -алкилирования.



α -С-Алкилирование сложных эфиров с последующим гидролизом осуществлено в двухфазной каталитической системе [56].

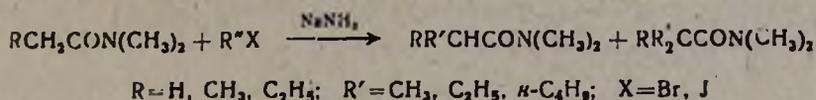
В последние 15 лет интенсивно развивается новое перспективное направление—органический синтез на поверхности неорганических носителей [67, 68]. Так, например, Брамом с сотр. предложен эффективный способ алкилирования малонового эфира [55] и нитрилов, эфиров ацетоуксусного эфира [56] алкилгалогенидами и алкилсульфатами на основных неорганических носителях.

N,N-Диалкиламины дифенилуксусной кислоты легко алкилируются хлористыми алкилами в присутствии амида натрия в толуоле [31].

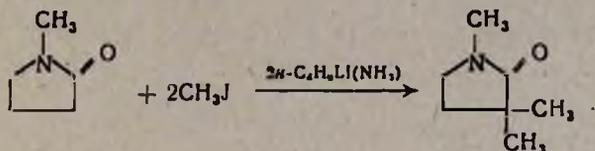


Аналогично протекает реакция и в случае N,N-диалкиламинов других арилукусных кислот [32, 33].

Изучение α -С-алкилирования N,N -диалкиламидов кислот алкилгалогенидами в присутствии этилата натрия, амидов лития и натрия [34] показало, что реакция осуществляется только в присутствии амида натрия.



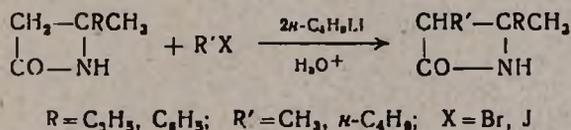
При металлизации 1-метил-2-пирролидона 2-кратным избытком n -бутиллития в жидком аммиаке с последующим взаимодействием с 2 молями йодистого метила получен продукт диалкилирования—1,3,3-триметил-2-пирролидон с выходом 45% [35].



Гладко происходит α -С-алкилирование N,N -диалкиламидов карбоновых кислот карбонильными соединениями [12, 32, 44, 54, 57] и окисью этилена [36].

В отличие от N,N -дизамещенных амидов карбоновых кислот в случае N -монозамещенных и незамещенных амидов и N -незамещенных лактамов алкилированию могут подвергаться как α -С-, так и N -атомы.

Установлено [45], что N -незамещенные β -лактам в присутствии 2-кратного избытка n -бутиллития образуют N - и α -С-металлированные лактамы, взаимодействие которых с алкилгалогенидами приводит к 3-замещенным β -лактамам, т. е. при этом происходит α -С-алкилирование.

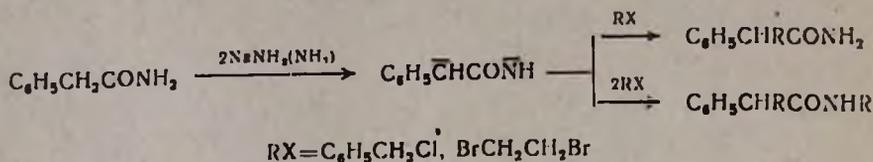


Исключительному С-алкилированию алкилгалогенидами подвергаются также фенилацетилмочевины (в присутствии 3-кратного молярного избытка амида щелочного металла) [37] и ацетанилид (под действием 2-кратного молярного избытка n -бутиллития) [46].

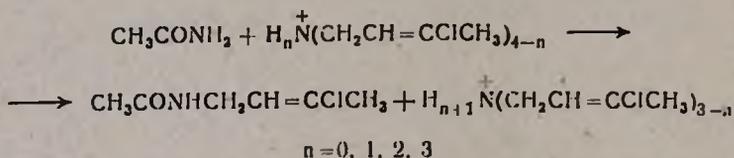
В присутствии эквимольного количества амида натрия ацетамид подвергается N -алкилированию хлористым бензилом с низким выходом [38]. В отличие от этого в случае ацетанилида продукт N -алкилирования получается с количественным выходом, что, по-видимому, связано с легкостью отщепления протона [38].

Действием алкилгалогенидов на ацетамид или ацетанилид в системе ДМСО—КОН образуются продукты N -алкилирования [69]. Аналогично происходит реакция и в случае амидов ароматических сульфокислот [70]. К продуктам N -алкилирования приводят также реакции N -замещенных амидов карбоновых [71—76] и сульфокислот [75, 77] алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе.

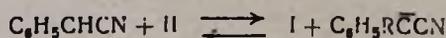
Интересно отметить, что, по данным работы [46], введение фенильной группы у α -углеродного атома в молекуле ацетамида меняет направление моноалкилирования. Оказалось, что при действии двух молей амида натрия на амид фенилуксусной кислоты получается дианцион, который с одним молекул алкилгалогенида образует продукт α -С-алкилирования, а с двумя молями—продукты α -С- и N-алкилирования.



Отметим также недавно опубликованную работу по алкилированию ацетамида четвертичными аммониевыми солями [78] по следующей схеме:

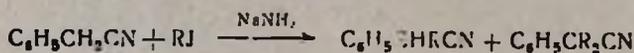


Из большого числа работ по алкилированию нитрилов алкилгалогенидами [14—16, 39—41, 47, 48, 53, 58—63] наибольший теоретический интерес представляет статья [39], где методом ГЖХ изучено конкурентное алкилирование $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ (I) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHRCN}$ (II) с помощью RX (III) в жидком аммиаке. В присутствии 1 моля амида натрия (метод А) состав продуктов определяется быстрым равновесием



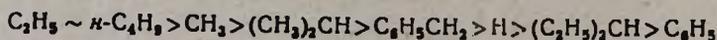
а в присутствии 2 молей амида натрия (метод Б)—сравнительной активностью IV и V по отношению к III. Электронодонорные группы ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-C}_3\text{H}_7$), уменьшая кислотность II, смещают равновесие влево и одновременно повышают реакционную способность V, поэтому по А алкилируется II, а по Б—I.

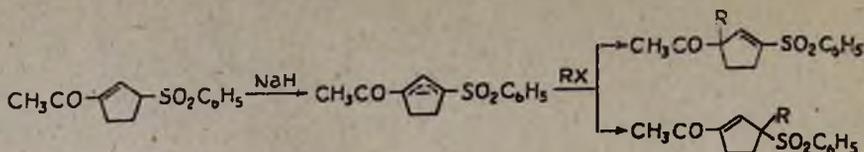
Изучено также конкурентное алкилирование фенилацетонитрила алкилиодидами [39].



При $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ и CH_3 выходы моноалкилированных продуктов составляют 33 и 50%, а диалкилированных—30 и 19%, соответственно. Эти данные полностью согласуются с вышеприведенными доводами об относительных активностях вторичных и третичных карбанионов.

Исследовано влияние природы заместителя на сравнительную нуклеофильную способность карбанионов, полученных из $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHRCN}$, в реакции алкилирования йодистым метилом в жидком аммиаке [40]. Показано, что влияние R уменьшается в ряду:



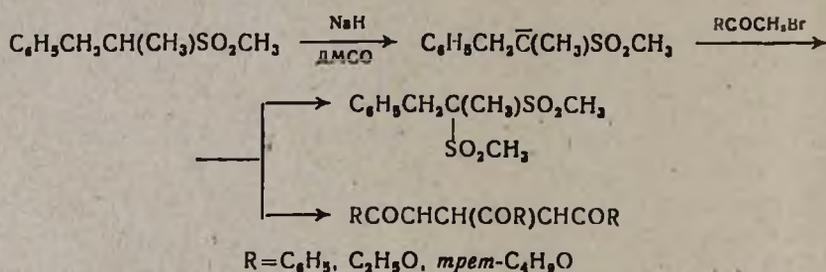


Установлено, что для всех алкилгалогенидов происходит преимущественное α -алкилирование, причем в зависимости от строения алкилгалогенидов соотношение α : γ -алкилирования меняется в ряду:

RX	α : γ
CH_3I	88:12 (ТГФ—ГМФТА)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	57:43 (ДМФА)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	68:33 (ДМФА)

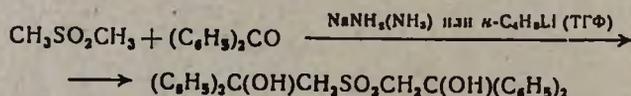
По-видимому, преимущественное α -алкилирование можно объяснить большим электроноакцепторным характером фенилсульфонильной группы по сравнению с ацетильной.

Интересные результаты получены при изучении реакции α -сульфонилкарбаниона из метил(2-фенилизопропил)сульфона с алкилгалогенидами общей формулы RCOCH_2Br [100]. Показано, что в зависимости от природы заместителя в присутствии гидрида натрия и в ДМСО взаимодействие приводит либо к продуктам α -С-алкилирования (электронодонорные заместители), либо к продуктам превращения алкилгалогенидов—1,2,3-триацилциклопропанам.

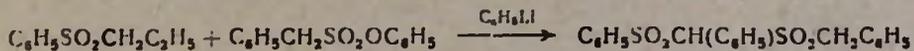


Кук и Магнус показали [101], что взаимодействие фенил(γ -фенил- β -кетопропил)сульфона с 1,3-дибромпропаном в присутствии диизопропиламида лития или смеси *n*-бутиллития и гидрида натрия приводит к ожидаемому фенил(γ -фенил- β -кето- ω -бромгексил)сульфону с выходом до 75%.

В присутствии основных агентов осуществлено алкилирование сульфонов карбонильными соединениями [90, 96, 108, 112]. Показано, что в присутствии амида натрия или *n*-бутиллития диметилсульфон легко алкилируется бензофеноном, образуя соответствующий гликоль с выходом до 80% [90].



При использовании в качестве электрофильного агента фенолового эфира бензилсульфонокислоты [92, 93] промежуточный карбанион стабилизируется отщеплением фенолят-иона.

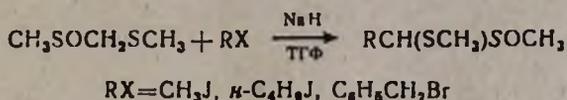


Алкилирование сульфонов в двухфазной каталитической системе исследовано на примерах взаимодействий ди(фенилсульфонил)метана с 1,3-дихлор-2-бутеном [103] и метилфенилсульфона с альдегидами [109], ряда ароматических сульфонов с алкилгалогенидами [106, 107].

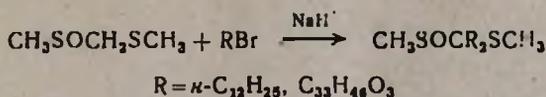
Несколько работ посвящено α -С-алкилированию N,N-диалкилсульфамидов [97, 104—107, 110—112].

Детально изучено также α -С-алкилирование сульфоксидов электрофильными агентами [113—121].

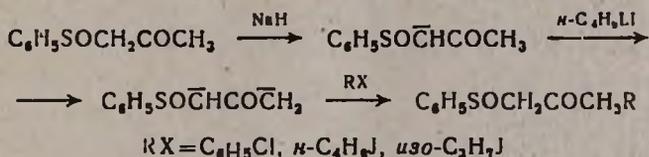
Согласно [113, 114], при алкилировании метил(метилтиометил)-сульфокоида алкилгалогенидами в присутствии гидрида натрия получают продукты моноалкилирования с высокими выходами.



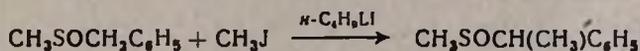
Впоследствии было установлено, что в аналогичных условиях получают исключительно диалкилированные продукты [115].



Проведено ступенчатое металлизирование и последующее алкилирование β -кетосульфоксидов [119]. Показано, что при этом алкилирование происходит по более нуклеофильному атому углерода.



В отличие от этого при взаимодействии метилбензилсульфокоида с йодистым метилом в присутствии эквимолярного количества *n*-бутиллития алкилированию подвергается метиленовый атом углерода [120].



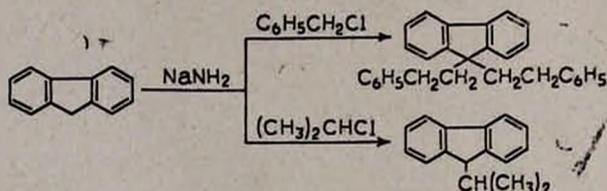
Указанное направление реакции можно объяснить тем, что под действием эквимолярного количества основного агента металлизированию подвергается более «кислая» связь С-Н метиленового атома углерода (из-за наличия двух соседних электроноакцепторных групп).

Инден, флуорен, фенилацетилен

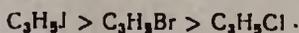
Инден (рКа 18,5 [3]) легко металлизруется с помощью щелочных металлов [122, 123], алкоголятов или амида натрия [123]. Установлено,

что моноалкилирование индена алкилгалогенидами приводит к образованию 1-алкилинденов [122, 124, 125], а диалкилирование — к смеси 1,3-диалкилинденов и 1,1-диалкилинденов с преобладанием первых [125]. При диалкилировании монозамещенных инденов наблюдается также изомеризация 1-алкилинденов с образованием 3-алкилинденов. На основании экспериментальных данных авторы предполагают, что индениллитиевые соединения присутствуют в виде ковалентных соединений или контактных ионных пар.

Гладко протекает также алкилирование флуорена (рКа 22,9 [3]) [126—129] и монозамещенных флуоренов [127, 128] алкилгалогенидами. В зависимости от строения электрофильного агента наблюдается образование моно- или диалкилированного продукта [126].



На примере алкилирования 9-алкилфлуоренов аллилгалогенидами в присутствии эквимольных количества натрия или едкого кали выведен ряд изменения эффективности алкилирующих агентов [127].



Готье с сотр. проведено алкилирование 9-алкил(арил)сульфонилфлуоренов алкилгалогенидами, например, бромистым пропаргилом в присутствии амида натрия в жидком аммиаке [128].

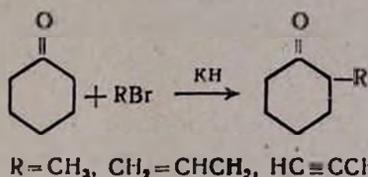
Осуществлено алкилирование флуорена алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе, причем лучшие результаты получаются при использовании небольшой добавки диметилсульфоксида [129].

Можно было ожидать, что из-за наличия в молекуле фенилацетилен достаточно «кислого» атома водорода (по шкале МСЭД, фенилацетилен обладает идентичной с инденом величиной рКа—18,5 [3]), его алкилирование электрофильными агентами должно протекать гладко. Тщательно изучено металлизирование фенилацетилена основными агентами [130—133]. Показано [131], что по своему влиянию на металлизирование растворители располагаются в ряд: ГМФТА > ДМСО > ДМФА > > ДМЭ > ТГФ, что согласуется с данными, полученными при α-С-металлизировании карбоновых кислот [41]. Однако следует отметить, что при наличии многочисленных работ по металлизированию фенилацетилена в литературе практически отсутствуют данные по его алкилированию, что, по-видимому, можно объяснить склонностью фенилацетилена подвергаться конденсации по механизмам реакций Глязера и Штрауса [134].

Альдегиды, кетоны, имины и четвертичные аммониевые соединения

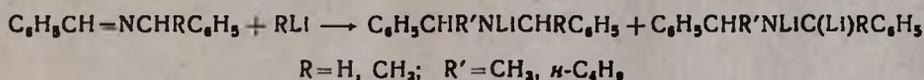
Известно, что альдегиды и кетоны, содержащие атомы водорода в α-положении, легко подвергаются различным превращениям, поэтому для

их алкилирования прибегают к блокированию карбонильной группы с последующим алкилированием через N-алкилимины или енамины. Однако в литературе имеется и ряд работ по прямому алкилированию карбонильных соединений алкилгалогенидами [31, 135—143] в присутствии основных агентов. Так, недавно было сообщено об α -C-алкилировании циклогексанона алкилбромидами [135].



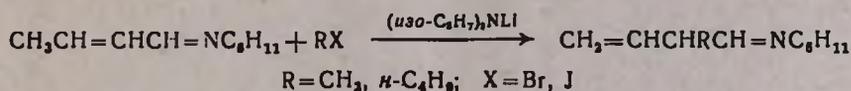
Предложены способы α -C-алкилирования альдегидов [140] и кетон [140—142] алкилгалогенидами в двухфазной каталитической системе.

Потаповым с сотр. установлено [144], что при взаимодействии альдиминов общей формулы C₆H₅CH=NCHRC₆H₅ с алкиллитием происходит присоединение последнего к металлированному и неметаллированному азометину.



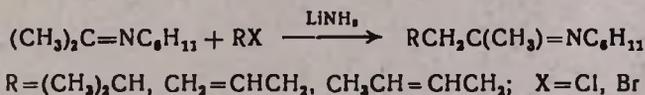
Детально исследовано α -C-алкилирование альдиминов [8, 145—148] и кетиминов [149—152] электрофильными агентами. Так, осуществлено α -C-алкилирование N-этилиденциклогексониламина алкилгалогенидами [145] и бензофеноном [8] в присутствии диэтиламида лития.

При моноалкилировании циклогексилкротонимина алкилгалогенидами [147] выделен продукт α -алкилирования.



Аналогично происходит реакция и в случае N-бензилиденбензиламина [153].

К продуктам α -C-алкилирования приводит также взаимодействие кетиминов с алкилгалогенидами в присутствии амида лития [149—151], например



Недавно Бабаян с сотр. было опубликовано интересное сообщение [154] об использовании в реакциях алкилирования четвертичных аммониевых соединений в качестве SH-кислот.

Ароматические амины, фенилгидразин

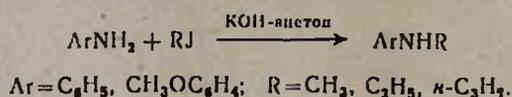
Общеизвестно, что в силу своей основности алифатические амины являются одновременно субстратами и катализаторами в реакциях с

алкилгалогенидами. Тем не менее, в литературе много примеров по применению различных основных агентов для N-алкилирования аминов. Это в особенности касается ароматических аминов.

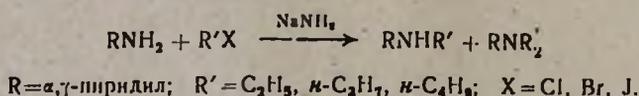
На примере реакций анилина, изомерных анизидинов, нафтиламинов и др. с 1,3-дихлор-2-бутеном и хлористым бензилом Бабаян и Григорян осуществили N-алкилирование ароматических аминов в двухфазной каталитической системе [71]. В аналогичных условиях проведено N-алкилирование метиланилина 1-хлор-3-метил-5-метокси-2-пентеном [155].

N-Алкилирование большого числа первичных и вторичных ароматических аминов алкилгалогенидами проведено в присутствии нафтиллития [156, 157], амидов лития [158] и натрия [159, 160].

Определенный интерес представляет метод алкилирования, предложенный Джонстоном [161]. Сущность метода заключается в кипячении смеси ароматического аммиака и алкилйодида в системе ацетон—едкое кали в течение 5 минут.



Соколов с сотр. изучили алкилирование N-анионов некоторых гетероароматических аминов алкилгалогенидами в присутствии свежеполученного амида натрия [159].



В качестве алкилирующего агента в реакции с анилином были предложены замещенные бензолсульфохлориды [162]. Выяснено, что введение метильной группы в орто-положение анилина приводит к существенному замедлению реакции алкилирования.

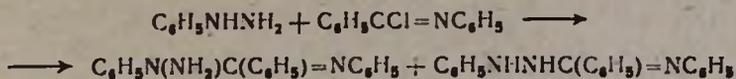
Описано также алкилирование анилина под действием диметил- и диэтиловых эфиров щавелевой кислоты [163].

Осуществлено N-алкилирование пидола алкилгалогенидами в системе ДМСО—KOH [164] или ГМФТА—NaNH₂ [160]. Позже эта реакция была проведена в двухфазной каталитической системе [165, 166]. Установлено благоприятное влияние каталитических добавок полиэфира [18]-краун-6 на алкилирование пидола и пиррола алкилгалогенидами в присутствии порошкообразного едкого кали [167].

Мацюаном с сотр. показано [168], что N-алкилирование фенилгидразина алкилгалогенидами протекает гладко в отсутствие катализаторов и приводит к продуктам α-N-алкилирования с высокими выходами. Аналогично проведено α-N-алкилирование других гидразинов [169—174].

По сообщению Пехмана [175], при алкилировании фенилгидразина α-хлорбензальанилином получают два изомера N¹,N³-дифенилбензамидразона—продукта алкилирования β-атома азота исходного гидразина. Однако позже было установлено, что продукт, принятый Пехманом за изомер, оказался N²,N³-дифенилбензамидразоном, т. е. было доказа-

но, что алкилирование происходит как по α -, так и по β -атому азота [176].



С этими данными согласуются результаты работы [177], где показано, что алкилирование фенилгидразина хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе приводит к продуктам α - и β -N-алкилирования.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартirosян, А. Ц. Малхагян, Л. В. Асратян, Э. М. Асатрян, Арм. хим. ж., 33, 370 (1980).
2. Г. О. Торосян, С. Л. Параян, Арм. хим. ж., 34, 351 (1981).
3. Д. Крам, Основы химии карбонильных соединений, Изд. «Мир», М., гл. 1, 1967.
4. P. L. Greger, J. Am. Chem. Soc., 89, 2500 (1967).
5. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, J. Org. Chem., 35, 262 (1970).
6. P. E. Pfeffer, E. Kinsel, L. S. Silbert, J. Org. Chem., 37, 1256 (1972).
7. P. L. Greger, J. Am. Chem. Soc., 92, 1395 (1970).
8. Th. Cuvigny, H. Normant, C. r., C268, 1380 (1969).
9. M. W. Rathke, A. Lindert, J. Am. Chem. Soc., 93, 2318 (1971).
10. Th. Cuvigny, P. Hullot, M. Larcheveque, H. Normant, C. r., C278, 1105 (1974).
11. R. E. Rudt, J. S. Griffiths, K. N. McGrath, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 38, 1668 (1973).
12. Th. Cuvigny, P. Hullot, M. Larcheveque, H. Normant, C. r., C279, 569 (1974).
13. L. Lochmann, D. Lim, J. Organometal. Chem., 50, 9 (1973).
14. D. S. Watt, Tetrah. Lett., 1974, 707.
15. C. Boçh, D. Martens, Angew. Chem., 94, 768 (1972).
16. S. S. Kulp, J. Molnar, P. J. Miller, S. T. Harman, J. Org. Chem., 36, 2203 (1971).
17. Th. Cuvigny, P. Hullot, M. Larcheveque, J. Organometal. Chem., 53, 36 (1973).
18. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, E. A. Kinsel, Tetrah. Lett., 1973, 1163.
19. R. J. Gregge, J. L. Herrmann, C. S. Ree, J. E. Richman, R. H. Schlessinger, Tetrah. Lett., 1973, 2425.
20. J. L. Herrmann, R. H. Schlessinger, Tetrah. Lett., 1973, 2429.
21. J. L. Herrmann, G. R. Kleczykowski, R. H. Schlessinger, Tetrah. Lett., 1973, 2433.
22. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, J. M. Chirinko, J. Org. Chem., 37, 451 (1972).
23. P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, Tetrah. Lett., 1970, 699.
24. P. Gefelln, L. Lochman, J. Stehlicek, Collect. Czech. Chem. Comm., 38, 1339 (1973).
25. B. Angelo, Bull. Soc. chim. Fr., 1970, 1848.
26. T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, Aust. J. Chem., 27, 2205 (1974).
27. K. Suga, S. Watanabe, T. Fujita, Aust. J. Chem., 25, 2393 (1972).
28. B. Angelo, H. Normant, Изв. хим. Бълг. АН, 8, 5 (1972).
29. M. D. Rausch, A. J. Sernelli, J. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 13, 684 (1972).
30. S. Kamata, S. Uyeo, N. Haga, W. Nagata, Synth. Commun., 3, 265 (1973).
31. R. B. Moffet, B. D. Aspergren, J. Am. Chem. Soc., 79, 4462 (1957).
32. O. Martensson, E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 14, 1129 (1960).
33. O. Martensson, E. Nilsson, Acta Chem. Scand., 15, 1026 (1961).
34. H. L. Needles, R. E. Whitfield, J. Org. Chem., 31, 989 (1966).
35. P. G. Gassman, B. L. Fox, J. Org. Chem., 31, 982 (1966).
36. W. Suerow, M. Slopianka, D. Winkler, Chem. Ber., 105, 1621 (1972).
37. J. D. Taylor, G. B. Trimitsis, T. Hudlicky, J. F. Wolfe, J. Org. Chem., 38, 1236 (1973).
38. H. Normant, Th. Cuvigny, Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1866.
39. M. Makosza, Tetrah., 24, 175 (1968).

40. N. A. Smith, R. L. Bissel, W. C. Kenyon, J. W. MacLlarence, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 36, 212 (1971).
41. H. Normant, Th. Cuvigny, Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1881.
42. M. Makosza, M. Jawdosluk, Chem. Comm., 1970, 648.
43. А. Г. Чугарев, Д. В. Иоффе, ЖОрХ, 3, 85 (1967).
44. D. N. Crouse, D. Seebach, Chem. Ber., 101, 3113 (1968).
45. T. Durst, R. Van Den Elzen, R. Legault, Can. J. Chem., 52, 3206 (1974).
46. R. L. Gay, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 89, 1647 (1967).
47. Th. Cuvigny, H. Normant, C. r., C285, 245 (1967).
48. S. Brenner, M. Bovete, Tetrah. Lett., 1974, 1377.
49. S. N. Huckin, L. Weller, J. Am. Chem. Soc., 96, 1082 (1974).
50. S. N. Huckin, L. Weller, Can. J. Chem., 52, 1343 (1974).
51. J. C. Deperay, Y. Le Merrer, Tetrah. Lett., 1974, 2751.
52. M. W. Rathke, D. Sullivan, Tetrah. Lett., 1972, 4249.
53. M. Sabbatini, E. Cesarotti, M. Pizzotti, Bull. Chim. farm., 117, 325 (1978).
54. А. Добрев, М. Христова, Ц. Чолакова, Х. Иванов, Годишн. Софиск. ун-т., Хим. фак., 70, 201 (1978); РЖХ, 1980, 13Ж283.
55. G. Bram, T. Fillebeen-Khan, Chem. Comm., 1979, 522.
56. G. Bram, T. Fillebeen-Khan, N. Geneghty, Synth. Comm., 10, 279 (1980).
57. D. M. Bailey, G. G. Degrazia, Tetrah. Lett., 1970, 633.
58. M. Makosza, M. Ludwikow, Angew. Chem., 86, 744 (1974).
59. M. Makosza, B. Serafinowa, Roszn. Chem., 33, 1805 (1965).
60. M. Makosza, Th. Goetzen, Roszn. Chem., 46, 1239 (1972).
61. M. Makosza, E. Bialecke, M. Ludwikow, Tetrah. Lett., 1972, 2391.
62. M. Makosza, B. Serafinowa, T. Boleslawska, Roszn. Chem., 42, 817 (1968).
63. Th. Cuvigny, H. Normant, Bull. Soc. chim. Fr., 1968, 4990.
64. H. J. Arpe, I. Reupold, Angew. Chem., 84, 767 (1972).
65. А. Г. Чугарев, Д. В. Иоффе, ЖОрХ, 4, 814 (1968).
66. W. J. Greenlee, D. Taub, A. A. Patchett, Tetrah. Lett., 1978, 3999.
67. G. H. Posner, Angew. Chem., 90, 527 (1978).
68. A. McKillop, D. W. Young, Synthesis, 1979, 481.
69. G. L. Isele, A. Lüttringhaus, Synthesis, 1971, 266.
70. W. J. Genster, F. J. Frank, S. K. Dheer, J. W. Luuher, J. Org. Chem., 36, 4102 (1971).
71. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 8, 81 (1955).
72. A. Kozłara, S. Zawadzki, A. Zwierzak, Synthesis, 1978, 527.
73. Ю. Н. Рожинский, В. Л. Лобенская, Авт. свид. СССР № 667547 (1978), Бюлл. изобр. № 22 (1979).
74. P. Vrehte, Synthesis, 1976, 113.
75. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Аспирян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
76. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Д. Г. Рафаэлян, Т. Р. Меликян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 772 (1980).
77. С. И. Бурмистров, Л. Г. Романовская, С. В. Винникова, Вопр. химии и хим. техн., Респ. межвед. научн. тех. сб., 1978, 44.
78. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 228 (1981).
79. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
80. L. A. Raguette, J. P. Freeman, M. J. Wyratt, J. Am. Chem. Soc., 93, 1261 (1971).
81. E. J. Corey, H. König, T. H. Lowry, Tetrah. Lett., 1962, 515.
82. D. J. Cram, T. A. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 89, 4651 (1967).
83. T. Durst, Tetrah. Lett., 1971, 4171.
84. Gr. Brit. Patent 1057664 (1967).
85. M. Prochazka, M. Palecek, Collect. Czech. Chem. Comm., 31, 3744 (1966).
86. R. C. Krug, J. A. Rigney, G. H. Tichelaar, J. Org. Chem., 27, 1305 (1962).
87. Е. В. Полукин, Н. Н. Закс, А. М. Мусеенков, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 641.
88. G. Yehiel, Tetrah. Lett., 1977, 4521.

89. *W. E. Truce, K. R. Buser*, J. Am. Chem. Soc., 76, 4651 (1954).
90. *E. M. Kaiser, C. R. Hauser*, Tetrah. Lett., 1967, 3341.
91. *W. E. Truce, C. R. Robbins, E. M. Krelde*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4027 (1966)
92. *Y. Shirota, T. Nagai, N. Tokura*, Tetrah. Lett., 1967, 3299.
93. *R. L. Shiner, H. C. Struck, W. J. Jorlson*, J. Am. Chem. Soc., 52, 2060 (1930).
94. *H. D. Becker, G. A. Russel*, J. Org. Chem., 28, 1896 (1963).
95. *H. D. Becker*, J. Org. Chem., 29, 2891 (1964).
96. *C. R. Hauser, T. M. Harris*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1154 (1959).
97. *E. J. Corey, M. Chaykovsky*, J. Am. Chem. Soc., 87, 1345 (1965).
98. *L. Field, J. W. Mcfarland*, J. Am. Chsm. Soc., 75, 5582 (1953).
99. *L. Field, E. T. Boyd*, J. Org. Chem., 29, 3273 (1964).
100. *B. Koutek, L. Pavlickova, M. Soucek*, Collect. Czech. Chem. Comm., 38, 3872 (1973).
101. *F. Cooke, P. Magnus*, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1976, 519.
102. *R. T. Landury, R. W. Erwin*, Tetrah. Lett., 1978, 2675.
103. *A. T. Бабаян, М. Г. Инджукян*, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).
104. *E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser*, J. Am. Chem. Soc., 93, 4237 (1971).
105. *F. H. Rash, S. Boatman, C. R. Hauser*, Chem. and Ind., 1966, 1267.
106. *J. Collnsl, A. Jonczyk, M. Makosza*, Synthesis, 1979, 461.
107. *A. Jonczyk, T. Pytlewski*, Synthesis, 1978, 883.
108. *M. Hanack, K. Laping*, Tetrah. Lett., 1977, 4493.
109. *M. Yamamoto*, Chem. and Ind. Chem., 1978, 771.
110. *L. W. Christensen, J. M. Seaman, W. E. Truce*, J. Org. Chem., 38, 2243 (1973).
111. *E. M. Kaiser, R. D. Beard, C. R. Hauser*, J. Organometal. Chem., 59, 53 (1973).
112. *W. Chodkewicz, P. Cadot, C. r., C243, 280* (1956).
113. *K. Ogura, G. I. Tsuchihashi*, Tetrah. Lett., 1971, 3151.
114. *G. I. Tsuchihashi, K. Ogura*, Int. J. Sulfur. Chem., 42, 224 (1972).
115. *G. Schill, P. R. Jones*, Synthesis, 1974, 117.
116. *K. Ogura, G. I. Tsuchihashi*, Tetrah. Lett., 1972, 1383.
117. *K. Ogura, G. I. Tsuchihashi*, Tetrah. Lett., 1972, 2681.
118. *G. I. Tsuchihashi, Sh. Irluchizima, M. Ishiboshi*, Tetrah. Lett., 1972, 4605.
119. *P. A. Grieco, C. S. Pogonowski*, J. Org. Chem., 39, 732 (1974).
120. *J. E. Biellmann, J. J. Vicent*, Tetrah. Lett., 1974, 2915.
121. *N. K. Sharma, E. Jung, T. Darst*, Tetrah. Lett., 1973, 2863.
122. *R. Weissgerber*, Ber., 44, 1436 (1911).
123. *R. Weissgerber*, Ber., 42, 569 (1909).
124. *П. Вацулик*, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 204.
125. *L. Meurling*, Acta Chem. Scand., 28, 295 (1974).
126. *Э. Мыттус, Т. Иломес*, Уч. зап. Тартус. ун-та, 1972, 82.
127. *О. Г. Акперов, Ш. Т. Ахмедов*, ЖОрХ, 7, 1938 (1971).
128. *J.-A. Cautuer, M. Mlocque, H. Moskowitz, J. Blanc-Quenne*, Ann. pharmac. Fr., 26, 505 (1968).
129. *M. Makosza*, Bull. Acad. Polon., sci., Ser. scf. chim., 15, 165 (1967).
130. *H. Gilman, R. V. Young*, J. Org. Chem., 1, 315 (1936).
131. *O. Yu. Okhlobystin, L. I. Zakharlan*, J. Organometal. Chem., 3, 257 (1965).
132. *O. F. Beumel, R. F. Harris*, J. Org. Chem., 30, 814 (1965).
133. *T. M. Panajotov, M. V. Vojilova*, J. Organometal. Chem., 105, 281 (1976).
134. *Г. Эллингтон, В. Макрае*, Успехи органической химии, Изд. «Мир», М., том 4, 1966, стр. 239.
135. *E. Negishi, M. J. Idacavage, F. DiPasquale, A. J. Silveira*, Tetrah. Lett., 1979, 1585.
136. *I. Kuwajima, E. Nakamura*, J. Am. Chem. Soc., 97, 3257 (1975).
137. *H. O. House, W. G. Liang, P. D. Weeks*, J. Org. Chem., 39, 3102 (1974).
138. *W. H. Puterbaugh, R. L. Readshaw*, J. Am. Chem. Soc., 82, 3635 (1960).
139. *M. Narislada, F. Watanabe*, J. Org. Chem., 38, 3887 (1973).
140. *E. Buschmann, B. Zeeh*, Ann. Chem., 1979, 1585.
141. *A. Jonczyk, B. Serafinowa, M. Makosza*, Tetrah. Lett., 1971, 1351.

142. *M. Makosza*, *Pure and Appl Chem.*, **43**, 439 (1975).
143. *M. Yoshimoto, N. Isida, T. Hiraoka*, *Tetrah. Lett.*, **1973**, 39.
144. *Л. Н. Сивова, Н. А. Сивов, Р. А. Грачева, В. М. Потанов*, *ЖОрХ*, **14**, 791 (1978).
145. *Th. Cuvigny, H. Normant*, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **1970**, 3976.
146. *Th. Cuvigny, J. F. Le Borgne, M. Larcheveque, H. Normant*, *J. Organometal. Chem.*, **70**, 5 (1974).
147. *G. R. Kleczykowski, R. H. Schlessinger, R. B. Sulshy*, *Tetrah. Lett.*, **1976**, 597.
148. *J. E. Arrowsmith, M. J. Cook, D. J. Hardstone*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1979**, Part 1, 2364.
149. *Th. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant*, *С. г.*, **C277**, 511 (1973).
150. *Th. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant*, *Ann. Chem.*, **1975**, 719.
151. *M. Larcheveque, A. Debal, Th. Cuvigny*, *С. г.*, **C280**, 889 (1975).
152. *M. Larcheveque, G. Vallte, Th. Cuvigny, H. Normant*, *Synthesis*, **1975**, 256.
153. *А. Ц. Малхсян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, **32**, 952 (1979).
154. *Г. Г. Гекчян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян*, *Арм. хим. ж.*, **34**, 34 (1981).
155. *А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Т. А. Азиян*, *ДАН Арм ССР*, **31**, 79 (1960).
156. *S. Kyochi, W. Shoji, Pan Tsu Pay, F. Tsutomu*, *Chem. and Ind.*, **1969**, 78.
157. *S. Kyochi, W. Shoji, F. Tsutomu, Pan Tsu Pal*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 3606 (1969).
158. *R. Jean, V. Jean*, *С. г. Acad. Sci.*, **C270**, 358 (1970).
159. *В. И. Соколов, А. Ф. Пожарский, Б. И. Ардашев*, *ХГС*, **1973**, 967.
160. *H. Normant, Th. Cuvigny*, *Bull. Soc. chim. Fr.*, **1965**, 1886.
161. *R. A. W. Johnstone, D. W. Payllng, C. Thomas*, *J. Chem. Soc.*, **1969C**, 2223.
162. *O. Rozne*, *Rept. Forsvar. forskningsinst*, **1973**, 62.
163. *S. Ioshiaki*, *Sci. Repts. Iokohama Nat. Univ.*, **1972**, Sec. I, 43.
164. *Н. Н. Суворов, Ю. И. Смушкевич, В. С. Вележеев, В. С. Рожков, С. В. Симаков*, *ХГС*, **1976**, 191.
165. *V. Bocchi, G. Gasnati, A. Dossena, P. Villani*, *Synthesis*, **1976**, 414.
166. *H. Heaney, S. V. Ley*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1973**, Part 1, 499.
167. *E. Santantello, S. Farachi, F. Ponti*, *Synthesis*, **1979**, 617.
168. *Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян*, *Арм. хим. ж.*, **23**, 61 (1970).
169. *С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элиазян, Э. В. Овакимян*, *Арм. хим. ж.*, **22**, 80 (1969).
170. *Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян*, *Арм. хим. ж.*, **23**, 180 (1970).
171. *Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, С. Г. Мацоян*, *Арм. хим. ж.*, **23**, 640 (1970).
172. *Э. Г. Дарбинян, Г. А. Элиазян, М. Г. Восканян, С. Г. Мацоян*, *Арм. хим. ж.*, **24**, 1027 (1971).
173. *Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Г. А. Элиазян, С. Г. Мацоян*, *Арм. хим. ж.*, **24**, 743 (1971).
174. *Э. Г. Дарбинян, А. С. Погосян, А. Х. Махмурян*, *Арм. хим. ж.*, **34**, 495 (1981).
175. *H. Reichtapp*, *Ber.*, **28**, 2362 (1895).
176. *R. R. Nellson, I. W. I. Heathlle, L. R. Newlands*, *Chem. Rev.*, **70**, 151 (1970).
177. *А. Ц. Малхсян, Ж. Л. Джанджулян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, **33**, 152 (1980).