

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ПРОПАРГИЛЬНЫХ И АЛЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛАМИ, ИХ СОЛЯМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ ГИДРИДАМИ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 VII 1991

Химия пропаргильных и алленовых систем является предметом неослабевавшего внимания исследователей. Ряд аспектов превращений указанных систем был обобщен в виде многочисленных обзорных статей, однако в них не рассмотрены вопросы восстановления функциональных групп пропаргильных и алленовых систем.

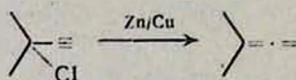
Настоящий обзор посвящен обобщению имеющихся в литературе данных по восстановлению указанных функциональных групп металлами, их солями и комплексными гидридами. Рассмотрены также возможные механизмы указанных реакций.

Библ. ссылок 71.

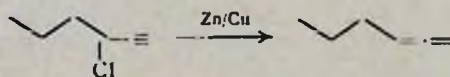
1.1. Восстановление галогенной функции

а) Цинк-медной парой

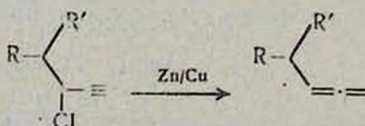
Впервые в 1940 г. Гинзбургом [1] было показано, что диметилэтинилхлорметан гладко взаимодействует с цинк-медной парой, образуя диметилаллен с приемлемым выходом.



В дальнейшем Генион и Шиган [2], а также Слободин [3] получили 1,2-гексадиен, применив метод Гинзбурга для восстановления 3-хлор-1-гексина.



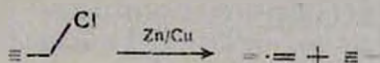
По данным Кромби, Дженкинса и Митчгарда, в реакции ряда пропаргильных хлоридов с цинк-медной парой аллены были единственными продуктами [4].



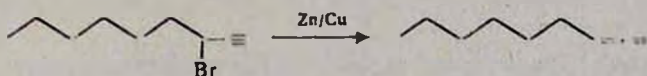
а) R=R'=изо-Bu; б) R=Me, R'=Et, в) R=Me, R'=изо-Bu.

Однако Джакобс, Тич и Вейс [5] сообщили, что пропаргилхлорид восстанавливается цинк-медной парой в абс. этиловом спирте с об-

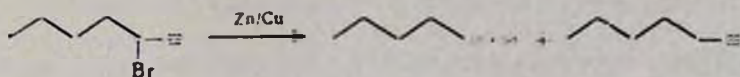
разованием смеси аллена и пропина в соотношении 2:1 с общим выходом 82%.



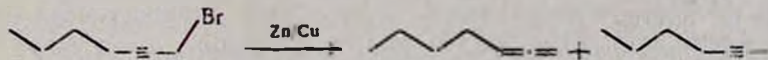
Было использовано действие цинк-медной пары на различные пропаргилбромиды. Так, например, Бертраном [6] показано, что при восстановлении 3-бром-1-нонипа единственным продуктом реакции является 1,2-нонадиен.



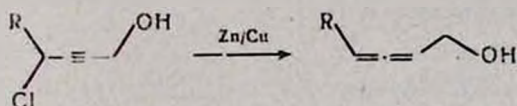
Этим же путем, исходя из соответствующих пропаргилбромидов, были разработаны методы синтеза 3-метил-1,2-гексан-, 3,4-диметил-1,2-пента-, 3,5-диметил-1,2-гекса- и 1,1-пентаметилен-1,2-пропадиенов. В отличие от этих авторов Уотиз [7] при восстановлении 3-бром-1-гептина установил, что наряду с алленовым углеродом получается также соответствующий ацетиленовый изомер.



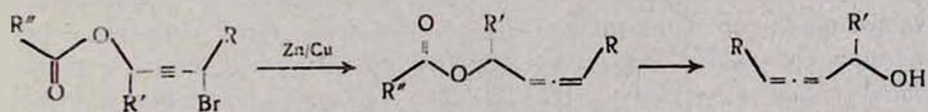
Сообщается, что при восстановлении 1-бром-2-гептина упомянутым способом [7] также образуется смесь 1,2-гептадиена и 2-гептина.



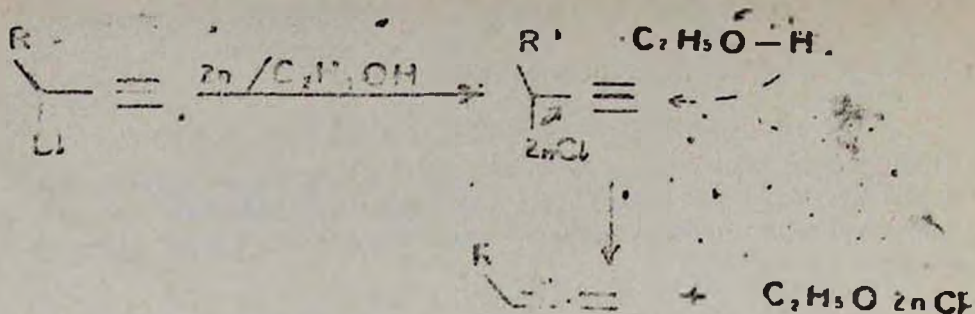
Вышеприведенный метод был использован для синтеза алленовых спиртов. При этом в качестве исходных субстратов были использованы галогенсодержащие ацетиленовые спирты [8].



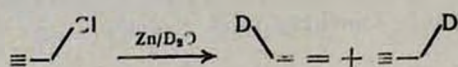
Другие авторы в синтезе α -алленовых спиртов исходили из эфиров бромалленовых спиртов. При этом продукты первоначального восстановления гидролизались до соответствующих α -алленовых спиртов [9].



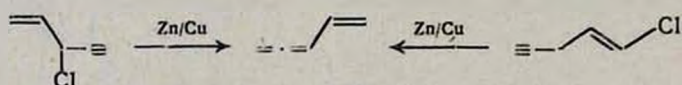
Вопрос о механизме реакции восстановления-перегруппировки обсуждается в работах Генниона и Шигана [2]. Ими предложена следующая схема взаимодействия пропаргилхлоридов с цинк-медной парой в спирте.



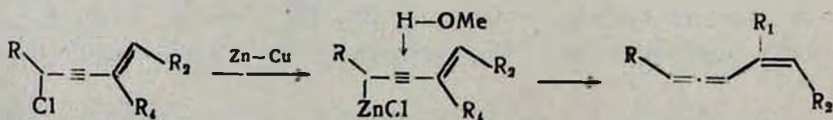
Как видно из приведенной схемы, авторы предполагают, что сначала образуются промежуточные интермедиаты—цинкорганические соединения, которые в дальнейшем, взаимодействуя со спиртом, превращаются в алленовые углеводороды. Это подтверждается фактом образования дейтеропроизводных при проведении реакции в тяжелой воде [10, 11].



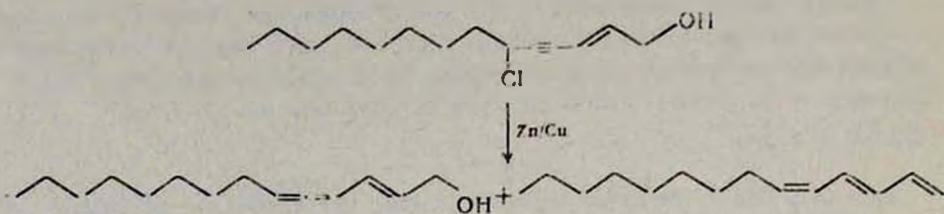
Родоначальник класса сопряженных еналленовых углеводородов—1,2,4-пентатриен впервые был синтезирован путем восстановления смеси винилпропаргилхлорида и пропаргилаллилхлорида цинк-медной парой [12]. При этом еналлен был выделен с 94% чистотой и 75% выходом. Использование в качестве субстрата транс-изомера-1-хлор-2-пентен-4-ина дает возможность получить еналлен с чистотой 97%. Предполагается, что в процессе восстановления ениновых хлоридов цинк-медной парой первоначально промежуточно образуются интермедиаты—цинкорганические соединения еналленового строения. Последние затем взаимодействуют с растворителем—донором протонов с образованием винилалленов [13].



С целью выявления влияния заместителей в различных положениях винилпропаргильной системы на региохимию реакции, а также разработки общего метода синтеза производных еналленов, Баданяном и Хримьяном систематически было исследовано восстановление 5-хлор-1-ен-3-инов цинк-медной парой [14—17]. Ими показано, что винилпропаргильные вторичные хлориды при взаимодействии с цинк-медной парой в метаноле при 25—30° образуют еналленовые углеводороды с выходом 50—70% [14].

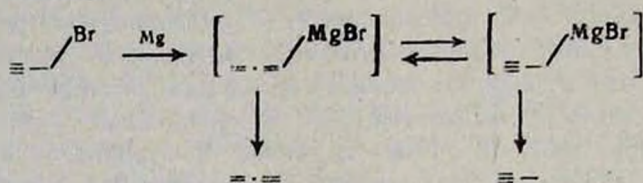


Баданян и Хримян попытались синтезировать тот же феромон исходя из соответствующего синенового оксихлорида по нижеприведенной схеме [18]. При этом транс-2,4,5-тетрадекатриен-1-ол—промежуточное соединение в синтезе еналлонового феромона—выделено с выходом 60%.



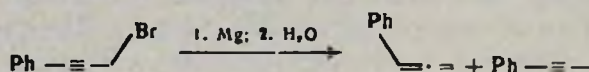
б) Магнием

Превращению пропаргильных галогенидов в непредельные углеводороды под действием магния предшествует их переход в реагенты Гриньяра [7]. Как показал Годема [19], наряду с нормальным замещением при этом имеет место и аномальное замещение с образованием смеси аллена и метилацетилена.

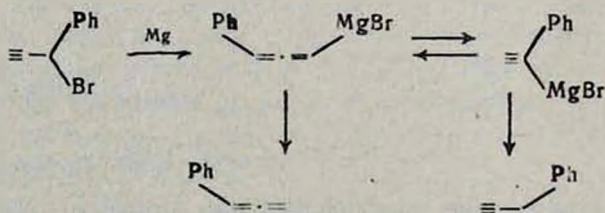


Следует отметить, что в данном случае аллен можно очистить от примеси пропина и выделить его с хорошим выходом, что может служить препаративным методом его получения.

Аналогичным образом восстанавливается 3-фенилпропаргилбромид в смесь фенилаллена и 1-фенил-1-пропина [20].



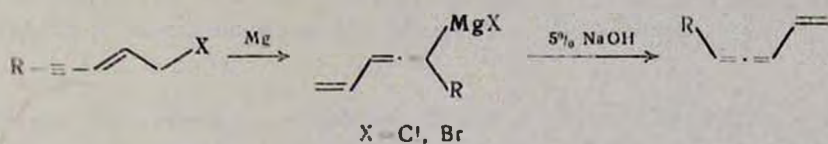
Годема [19, 21] указывает, что 1-фенилпропаргилбромид при этом приводит к смеси фенилаллена и бензилацетилена.



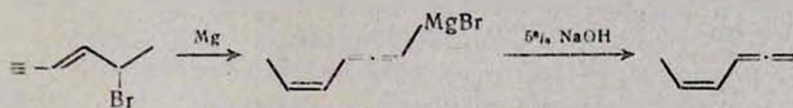
Форд, Томсон и Марвелл [22] наблюдали лишь аномальную реакцию при протонолизе комплекса Гриньяра, полученного из 2,2,6,6-тетрамethyl-3-фенил-3-бром-4-гептина.

На основе изучения ИК спектров промежуточных магниорганических комплексов, полученных из различных пропаргилгалогенидов, установлено, что из первичных галогенидов образуются комплексы с алленовой структурой, а из вторичных—смесь комплексов алленового и ацетиленового строения [23].

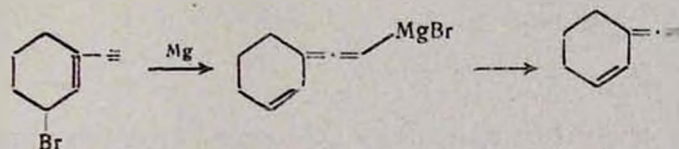
Сообщается, что восстановление пропаргилаллилгалогенидов посредством первоначального взаимодействия с магнием в эфире с последующим протонолизом протекает региоспецифично с образованием еналленов. Наиболее легко эта реакция идет с первичными галогенидами. Так, из аллилэтинилгалогенидов были получены еналлены с приемлемыми выходами.



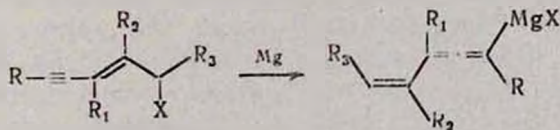
В отличие от первичных непредельных хлоридов, вторичные хлориды не реагируют с магнием ни в кипящем эфире, ни в ТГФ. Однако соответствующие бромиды легко образуют магниорганические соединения на холоду, в эфире, что продемонстрировано синтезом 1,2,4-гексатриена из 2-бром-3-гексен-5-ина.



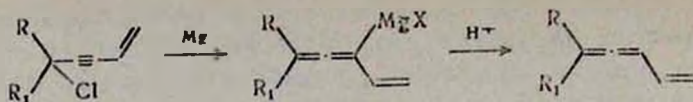
Аналогично протекает восстановление 1-бром-3-этинил-2-циклогексена..



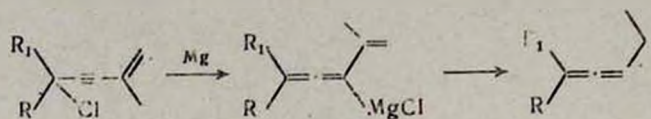
Установлено, что замещенные галогенпентенины в эфире при низкой температуре образуют с магнием производные, имеющие еналленовую структуру [24, 25].



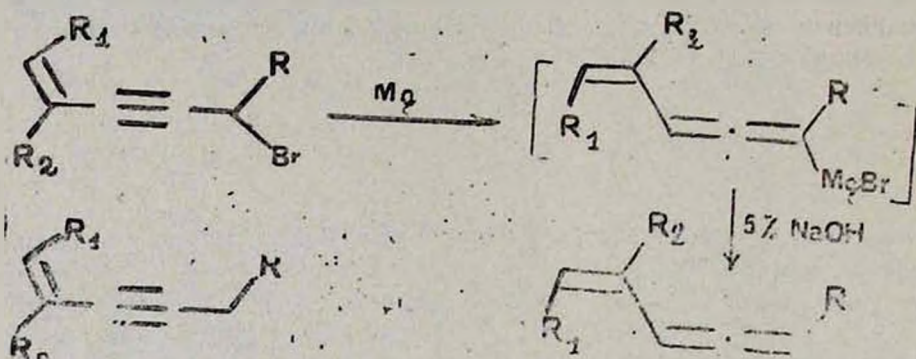
Серия работ посвящена выявлению возможности синтеза еналленовых углеводородов на основе третичных винилпропаргилгалогенидов [26—28]. Так, было показано, что комплексы Гриньяра, полученные на основе третичных винилпропаргильных хлоридов, при обработке водным раствором хлористого аммония образуют винилаллены с хорошими выходами. При этом наряду с основными продуктами выделены также димеры с углеродным скелетом исходных галогенидов.



Выходы эналленов в значительной мере зависят от характера заместителей R и R₁. Было установлено, что с увеличением размеров радикалов R и R₁ выходы винилалленов повышаются. Далее было показано, что протонолиз комплексов Гриньяра, полученных из изо-пропенилпропаргилгалогенидов, протекает региоспецифично с образованием эналленов с высокими выходами.



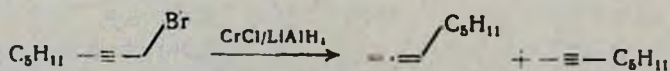
Иная картина наблюдается при протонолизе реактива Гриньяра, полученного из вторичных винилпропаргильных галогенидов, где имеет место региоселективное замещение с образованием эналленовых и ениновых углеводородов в соотношении 3,1:1 [29].



Аналогично протекает протонолиз реактивов Гриньяра, полученных из первичных винилпропаргильных галогенидов [29].

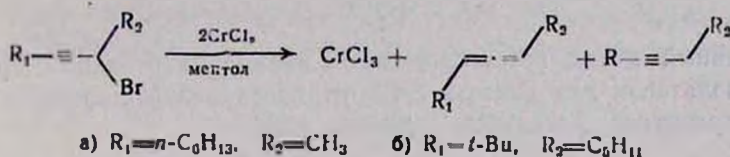
в) Низковалентными ионами хрома

Гори и сотрудники для восстановления пропаргильных бромидов использовали соли двухвалентного хрома [30]. Ими показано, что взаимодействие 1-бром-2-октина с реактивом Хиями (LiAlH₄/CrCl₃) приводит к смеси 1,2-октадиена и 2-октина, причем соотношение продуктов зависит от условий гидролиза. Количество алленового углеводорода достигает максимума (75%) при гидролизе 1,2 N раствором соляной кислоты, в то время как преимущественное образование ацетиленового углеводорода наблюдается при гидролизе водой.



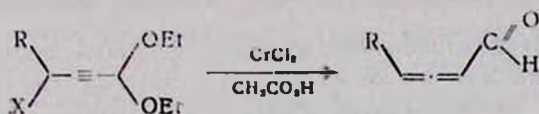
Было показано, что применение (+)-камфорной кислоты в качестве протонирующего агента приводит к образованию алленовых

углеводородов с низкой оптической чистотой, в то время как в случае (—)-ментола—со значительной чистотой [31, 33].



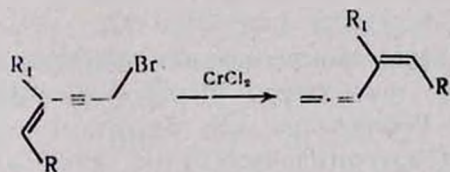
Предполагаемый путь реакции [32] сходен с механизмом восстановления пропаргильных галогенидов цинк-медной парой, предложенным Генионом [2].

Взаимодействие α -этинил- γ -галогенацеталей с хром(II)хлоридом было применено для синтеза α -алленовых альдегидов [34, 35].

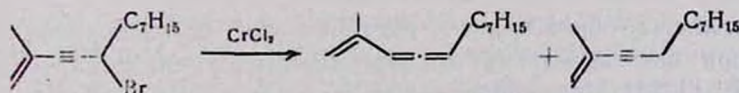


Последние получают с высокой селективностью при проведении реакции в смеси ТГФ—НМРТ в присутствии безводной уксусной кислоты [35]. Гидролиз реакционной смеси водой или соляной кислотой дает исключительно производные бутатриена.

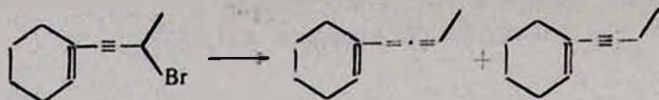
Более перспективным оказалось применение соединений хрома для восстановления винилпропаргильных бромидов. Так, изопропенил- и циклогексенилпропаргилбромиды реагируют региоспецифично с образованием еналленов с хорошими выходами [29].



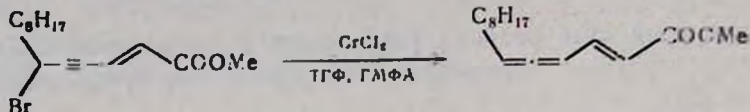
Региохимия восстановления меняется при переходе к вторичным винилпропаргильным бромидам, в случае которых продуктом взаимодействия является смесь еналлена и енина в соотношении 3:1 [29, 31, 32].



Введение в реакционную смесь ГМФА ведет к увеличению процентного содержания еналлена. Например, добавка 0,5, 1 и 2 мл ГМФА на 7,5 мл реакционной смеси, помимо возрастания общего выхода продуктов (до 97%), приводит и к увеличению количества еналлена в смеси до 80, 90 и 95%, соответственно. В аналогичных условиях действием реактива Хиями на нижеприведенный бромид получен продукт с 82% выходом, содержание еналлена в котором достигает 95% [31].



Приведенный метод восстановления винилпропаргильных бромидов был использован для синтеза 2,4,5-тетрадекадиеновой кислоты—феромона паразитной фасолевого зерновки [36].

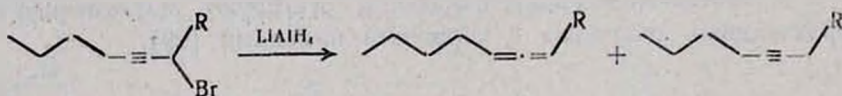


1.2. Восстановление различных функций пропаргильных систем с помощью комплексных гидридов металлов

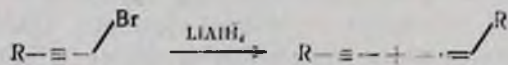
Среди восстанавливающих агентов функций пропаргильных систем наибольший интерес представляют комплексные гидриды металлов, поскольку их применение создает возможность выбора необходимых условий для региоселективного протекания реакции.

а) Восстановлении галогенированной функции

Еще в 50-х годах было показано, что при взаимодействии пропаргильных галогенидов с алюмогидридом лития получается смесь изомерных алленовых и ацетиленовых углеводородов [7].

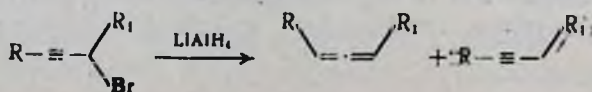


Впоследствии выяснено, что региохимия восстановления зависит от природы субстрата, температуры и характера восстанавливающих агентов [37—39]. Установлено, что первичные пропаргилбромиды при восстановлении алюмогидридом лития дают в основном ацетиленовые углеводороды [5, 7, 37, 44].

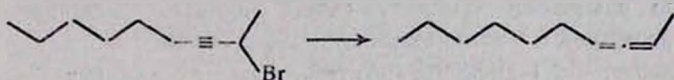


а) R=H; я) R=n-C₄H₉; в) R=C₈H₁₇

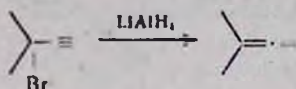
Исключительное образование ацетиленовых углеводородов наблюдается при восстановлении пропаргилбромидов триэтиллитийборгидридом (Et₃Li BH), при проведении процесса в присутствии триспалладийтрифенилфосфина [Pd(PPh₃)₃] [39]. Далее выявлено, что вторичные пропаргилбромиды при взаимодействии с алюмогидридом лития или триэтиллитийборгидридом также дают в основном ацетиленовые углеводороды [7, 39]. Примечательно, что при проведении восстановления в присутствии палладийтрифенилфосфина главным образом получают аллены [39, 46].



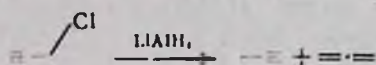
Любопытно, что вторичные пропаргилбромиды реагируют с высокой региоселективностью при использовании в качестве восстанавливающих агентов гидрида алюминия (AlH_3) или триметоксалиюмогидрида лития $[(\text{MeO})_3\text{LiAlH}]$ [38], приводя к алленовым продуктам.



Третичные пропаргилбромиды при взаимодействии с алюмогидридом лития образуют в основном алленовые углеводороды [40, 41].



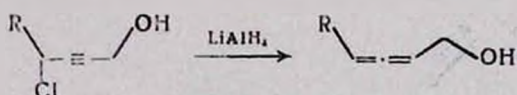
Алюмогидрид лития был применен и для восстановления ряда хлоридов пропаргильного типа [41—44]. Так, показано, что взаимодействие пропаргилхлорида с алюмогидридом лития в отличие от пропаргилбромидов приводит к образованию смеси пропина и аллена [44].



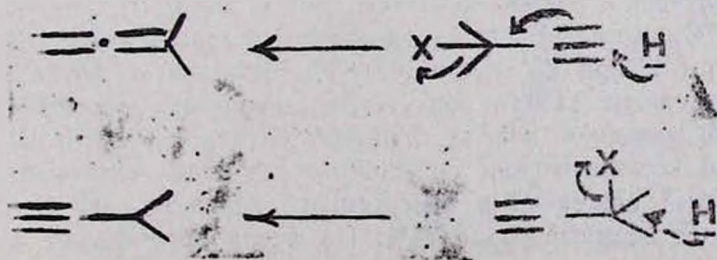
Вторичные пропаргилхлориды в аналогичных условиях также образуют смесь алленовых и ацетиленовых углеводородов [5, 41].



Следует отметить, что взаимодействие вторичных пропаргильных галогенидов нижеприведенного типа с алюмогидридом лития приводит к алленовым спиртам [4, 8, 45, 46].

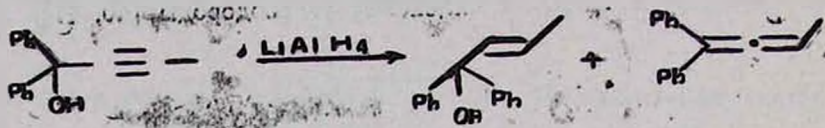


Преимущественное образование алленовых углеводородов наблюдается и при восстановлении третичных пропаргилхлоридов [41—44]. Однако аллены получаются со сравнительно низкими выходами. Образование алленовых и ацетиленовых углеводородов при взаимодействии пропаргильных галогенидов с алюмогидридом лития объясняется тем, что имеет место региоселективное или региоспецифичное нормальное или аномальное замещение [40].

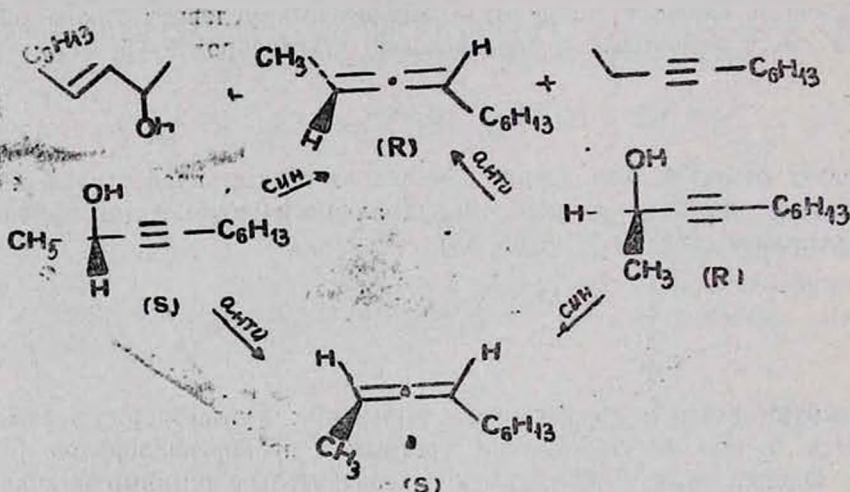


6) Восстановление гидроксильной, алкоксильной, аминной и других функций

Известно, что реакции пропаргильных спиртов с алюмогидридом лития являются удобным методом синтеза транс-алкеновых спиртов. Однако в некоторых случаях наряду с этим наблюдается также нуклеофильное замещение гидроксильной группы, приводящее к образованию алленовых углеводородов. Так, было показано, что при восстановлении 1,1-дифенил-2-бутин-1-ола с алюмогидридом лития ожидаемый алкенол образуется с примесью аллена [47].



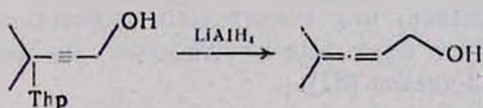
Региохимия реакции в основном зависит от природы восстанавливающего агента. Выяснено, что восстановление 2-децил-2-ола гидридом алюминия и смешанными гидридами [алюмогидрид лития-алюминий хлористый ($\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$) и алюмогидрид лития-хлористый алюминий-хлористый литий ($\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3/\text{LiCl}$)] протекает региоселективно с образованием смеси аллена (26—81%) и ацетилена (2—10%) [38]:



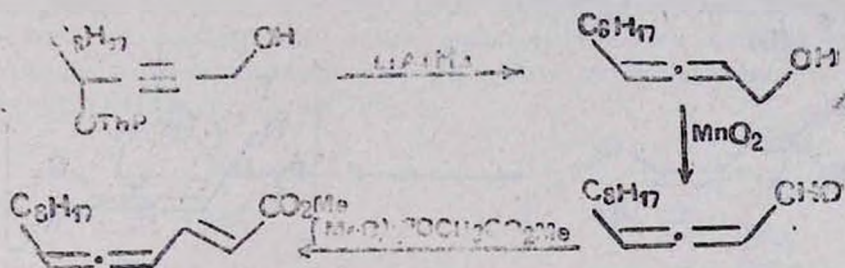
Для определения стереоселективности и механизма реакции восстановления использовано оптическое вращение выделенных алленов. Выяснено, что при восстановлении (*S*)-3-децин-2-ола гидридом алюминия получается (*R*)-2,3-декадиен, имеет место механизм син-замещения. Стереоселективность реакции возрастает с повышением температуры и при 65° достигает 80%. Реакция с алюмогидридом лития в кипящем ТГФ в присутствии хлористого алюминия протекает с образованием аллена с низкой оптической чистотой, а при проведении восстановления смешанным гидридом—алюмогидрид лития-хлористый алюминий в присутствии хлористого лития—оптическая частота повышается до 74%. Из факта образования алкенола

авторы заключают, что реакция протекает через металлоорганический интермедиат с транс-геометрией двойной связи. Они предполагают, что гидрид-ион атакует предпочтительно с той стороны пропаргильной системы, с которой отщепляется уходящая группа, т. е. доминирует син-отщепление. Наблюдаемые в некоторых случаях низкие выходы аллена являются следствием побочной реакции—частичного восстановления тройной связи исходных молекул до двойной [38].

В реакциях восстановления алкоксильные функции также являются хорошими уходящими группами. Так, например, Ландор и сотрудники [48], изучая взаимодействие эфиров ацетиленовых гликолей с алюмогидридом лития, обнаружили, что имеет место региоспецифичное аномальное замещение с образованием алленовых карбинолов с высокими выходами.

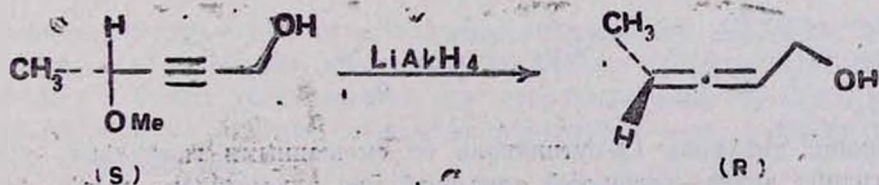


Этот метод конструирования алленовой группировки с успехом был применен в синтезе метилового эфира 2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты—феромона паразитной фасолевой зерновки по схеме [49]:



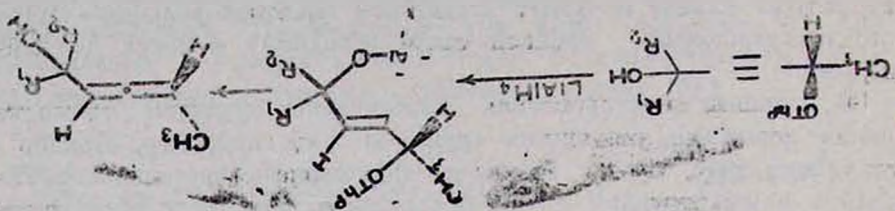
В реакцию с алюмогидридом лития были вовлечены также различные эфиры ацетиленовых карбинолов [50—60]. Показано, что во всех случаях получаются исключительно алленовые углеводороды.

Методом ПМР спектроскопии с использованием парамагнитного хирального сдвигающего реагента исследована стереоселективность восстановления ацетиленовых моноэфиров алюмогидридом лития [38, 56]. Энантиомерная чистота полученных алленовых спиртов составляет 90—94%, причем предполагается, что аллен образуется вследствие син-замещения.

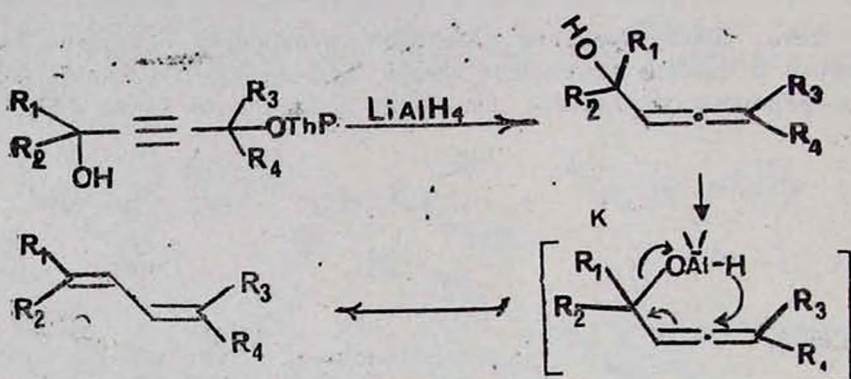


Аналогичный механизм замещения наблюдается в ряде других случаев [60]. Авторы полагают, что первоначально происходит транс-

присоединение алюмогидрида лития с образованием металлоорганического интермедата с транс-конфигурацией двойной связи, затем происходит 1,2-отщепление LiAlH₂O-фрагмента, которое вследствие сильного взаимодействия уходящей группы с атомом алюминия протекает почти исключительно по анти-механизму.

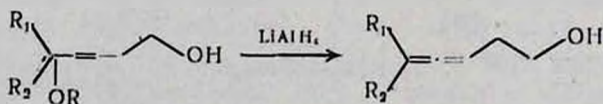


Интересно, что при восстановлении моноэфиров ацетиленовых спиртов в ТГФ наблюдается дальнейшее превращение алленолов до соответствующих диенов, что значительно снижает общий выход аллена [56—62]. Этот факт был использован для разработки нового метода синтеза 1,3-диенов [51].

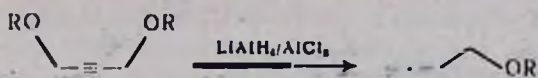


Различными спектроскопическими методами [56] (ИК, ПМР и масс-спектрометрии) исследованы реакции превращения 4-алкокси- и 4-(тетрагидро-2-пиранил-окси)-2-бутин-1-олов в сопряженные диены под действием алюмогидрида лития в ТГФ. Показано, что действительно, процессы протекают через образование промежуточных алленовых спиртов. Следует отметить, что большинство сопряженных диенов получается с низкой стереоселективностью.

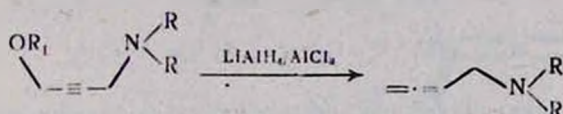
Установлено, что восстановление алюмогидридом лития моноэфиров ацетиленовых 1,5-гликолей с α -уходящими группами является удобным методом синтеза гомоалленовых спиртов [57, 59].



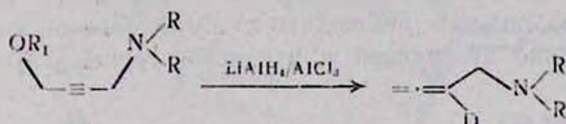
Реакция диэфиров 1,4-бутиндиола со смешанными гидридами—алюмогидрид лития—хлористый алюминий или алюмогидрид лития—бромистый алюминий—в кипящем эфире приводит к образованию эфиров алленовых спиртов с выходами 50—70% [58].



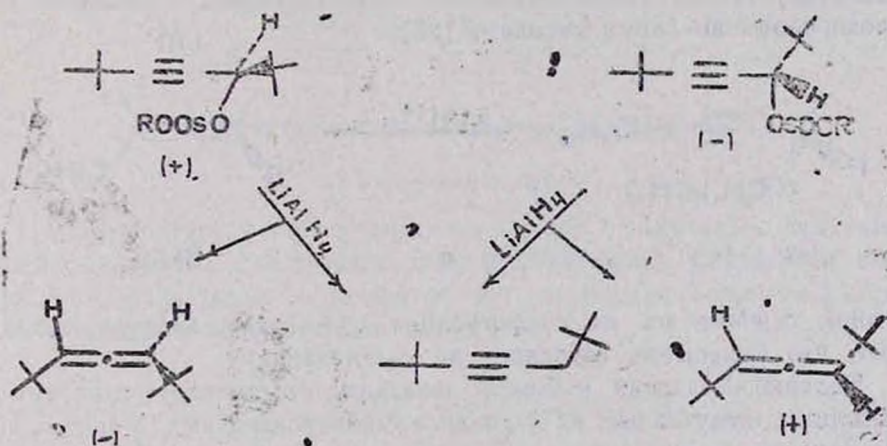
Ацетиленовые аминоэфиры в аналогичных условиях дают алленовые амины [54, 55, 58].



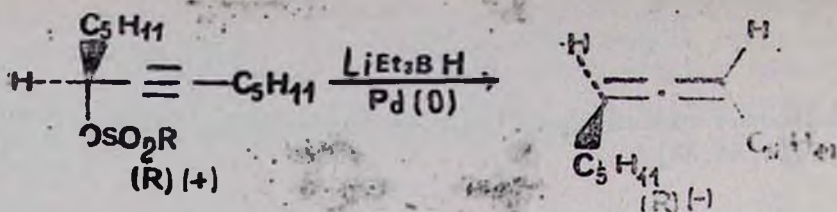
Сообщается, что применение комплекса дейтерийалюмогидрид лития-хлористый алюминий в качестве восстанавливающего агента позволяет получить дейтерированные производные алленоаминов [61].



Употребление алюмогидрида лития в качестве восстанавливающего агента сульфонатов ацетиленовых спиртов [63, 64] положило начало развитию нового направления синтеза оптически активных алленов. Было показано, что хиральные пропаргильные сульфонаты в реакции с алюмогидридом лития приводят к смеси алленового и ацетиленового углеводородов [64]. При этом оптическая чистота полученных алленов составляет 70%.

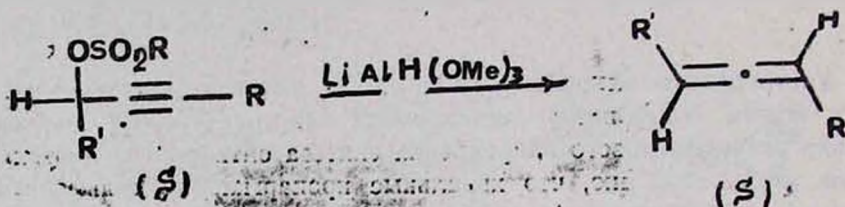


Реакции метилсульфонатов с алюмогидридом лития протекают аналогично с образованием в основном алленовых углеводородов [38]. Выход последних увеличивается при использовании в качестве восстанавливающих агентов смешанных комплексов типа: алюмогидрид лития-палладий [39].

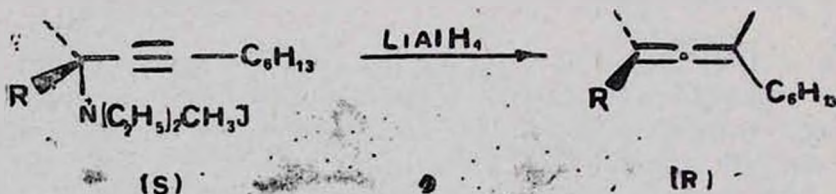


а) R - CH₃; R' = C₆H₁₃; б) R = R' = C₆H₅

Отметим, что взаимодействие (s)-метилсульфоната с тремя эквивалентами триметоксисиланоалюмогидрида лития в температурном интервале 20—65° приводит к образованию (S)-2,3-декадина по механизму анти-замещения. Разветленность реагента является причиной анти-стереохимии, поскольку в переходном состоянии, приводящем к син-замещению, должно наблюдаться значительное электростатическое отталкивание атакующей и уходящей групп [38].

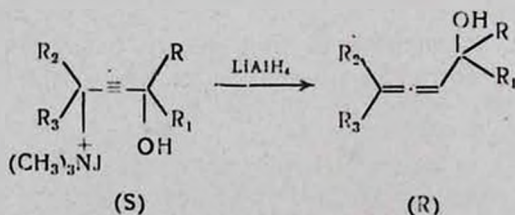


В последнее время было установлено, что ацетиленовые четвертичные аммониевые соли при взаимодействии с алюмогидридом лития восстанавливаются региоспецифично с образованием алленовых углеводородов с высокими выходами [38].

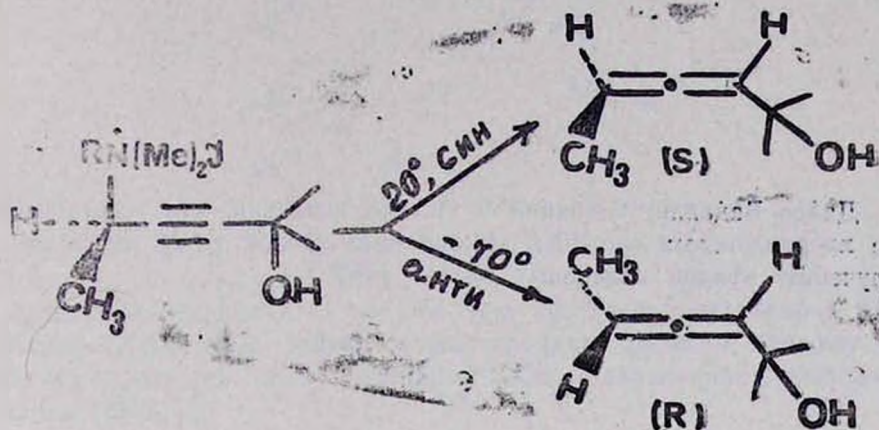


Авторы, основываясь на конфигурации полученных алленов, заключают, что замещение протекает по син-механизму.

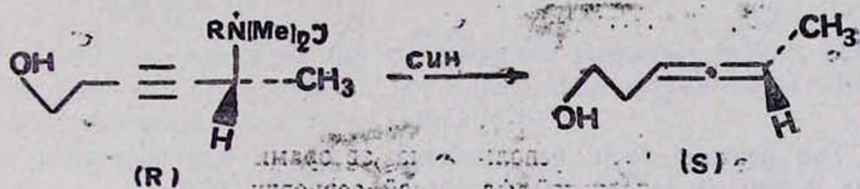
Недавно Келантай и Баксо показали, что четвертичные аммониййодиды, полученные из γ-диалкиламинопроизводных α-ацетиленовых спиртов, также гладко реагируют с алюмогидридом лития с образованием α-алленовых спиртов [61].



Исследование связи между стереохимией замещения и температурой реакции показало, что при 20° аллен образуется преимущественно по механизму син-замещения, тогда как при -70° в основном реализуется анти-механизм.



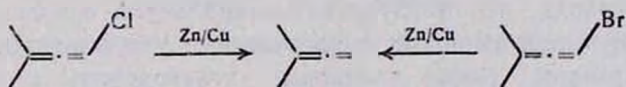
Сообщено также о том, что аммониевые производные с β-гидроксильной группой замещаются через син-механизм, при этом (S)-аллен образуется с низкой оптической чистотой.



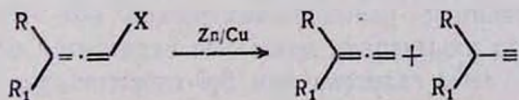
2. Восстановление алленовых галогенидов

а) Цинк-медной парой

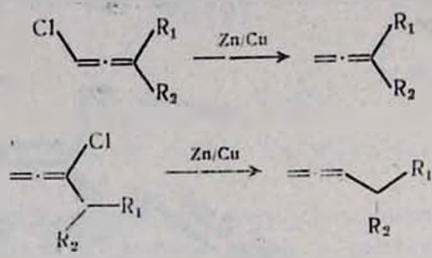
В литературе имеются скудные данные относительно восстановления алленовых галогенидов цинк-медной парой. Гинзбургом показано, что единственным продуктом восстановления 1-галоген-3-метил-1,2-бутадиена является диметилаллен [1].



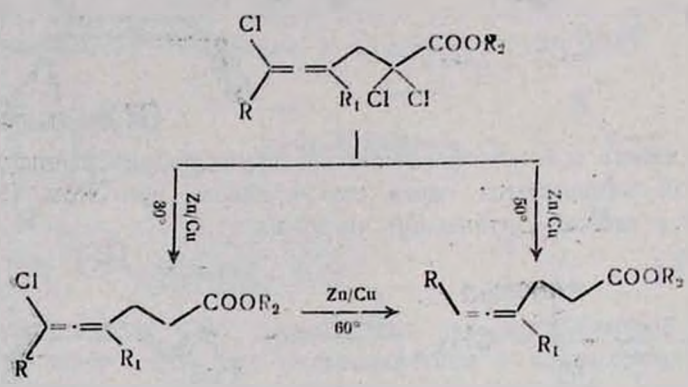
Аналогичный результат получен при восстановлении 1-бром-3-метил-1,2-бутадиена [65]. Однако Якобс, Тич и Вейс сообщили [5] о получении алленовых и ацетиленовых углеводородов при восстановлении замещенных галогенидов цинк-медной парой.



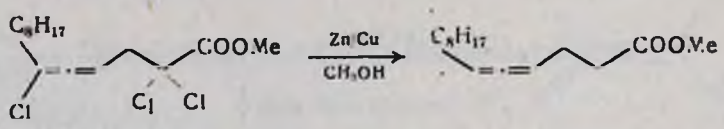
Образование алленов как единственных продуктов восстановления зафиксировано также Кромби, Дженкинсом и Митчгардом в реакции различных алленовых хлоридов с цинк-медной парой [4].



Далее Бадаян, Степаян и Оганян показали, что восстановление хлоралленовых сложных эфиров цинк-медной парой приводит к получению эфиров алленовых кислот [66].

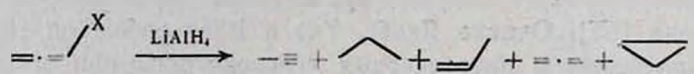


Эта реакция была использована авторами для получения синтона феромона паразитной фасоловой зерновки [66].



б) Алюмогидридом лития

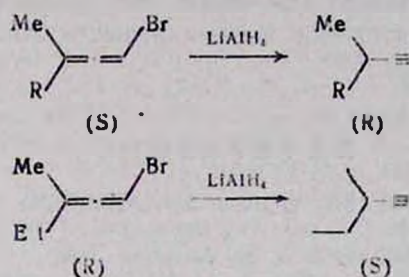
Интересные данные получены также при восстановлении алленовых галогенидов алюмогидридом лития [5, 40, 41, 44]. Якобс и сотрудники показали, что в случае 1-галогеналленов основными продуктами являются ацетиленовые и насыщенные углеводороды. При этом идентифицированы также алленовые углеводороды и циклопропан [5, 40, 44].



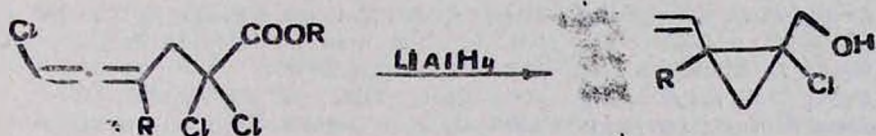
Такой исход взаимодействия авторами объясняется тем, что протекают две независимые реакции—замещение по SN2'-механизму и присоединение. По их мнению, последнее становится возможным благодаря тому, что атом галогена при Sp²-гибридизированном углероде

с трудом подвергается замещению и одновременно способствует присоединению алюмогидрида лития к алленовой системе [44].

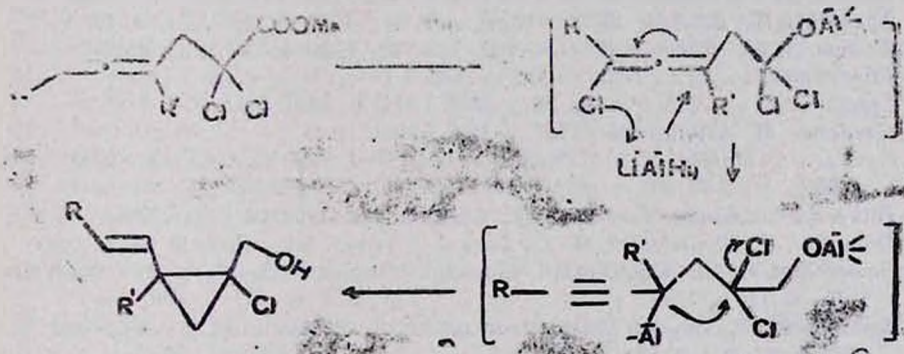
Капаруссо и сотрудники показали, что восстановление энантиомерно чистых 3,3-диметил-1-бромалленов алюмогидридом лития протекает с полной инверсией конфигурации [67, 68].



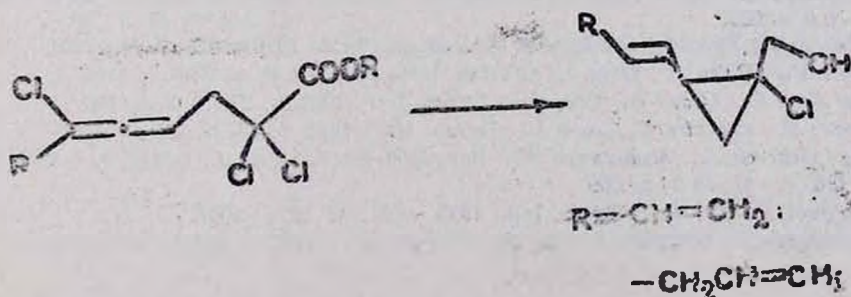
Сообщается также о том, что при восстановлении эфиров 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот алюмогидридом лития в качестве основных продуктов были выделены 1-хлор-3-алкенилциклопропилкарбинолы [69—71].



Такой, на первый взгляд неожиданный результат авторы объясняют тем, что промежуточно образовавшийся ацетиленовый интермедиат стабилизируется циклизацией [70].



Аналогичные результаты были получены и в случае еналлиеновых эфиров [71].



Из приведенного материала можно заключить, что металлы, их соли и комплексные гидриды могут быть успешно применены для восстановления функциональных групп в пропаргильных и алленовых соединениях, причем выбором реагентов и условий реакцию можно направить региоспецифично в сторону образования продуктов нормального или аномального замещения, что позволит разработать методы получения практически ценных веществ или ключевых соединений для их синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург Я. И. — ЖОХ, 1940, т. 10, с. 513; ЖОХ, 1945, т. 15, с. 442.
2. Hennion G. F., Sheehan J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 6, p. 1964.
3. Слободин Я. М. — ЖОХ, 1952, т. 22, № 11, с. 1958.
4. Gronble L., Jenkins P. A., Mitchard D. A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975, Part 1, № 12, p. 1031.
5. Jacobs T. L., Teach E. G., Welss D. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 23, p. 624.
6. Bertrand M. — Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, p. 461.
7. Woltz J. A. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 2, p. 698.
8. Landor P. D., Landor S. R., Pepper E. S. — J. Chem. Soc. (c), 1967, p. 185.
9. Perrot P., Gaudemar M. — Bull. soc. chim. France, 1974, № 11, Part. 2, p. 2603.
10. Taylor D. R. — Chem. Rev., 1967, v. 67, № 3, p. 317.
11. Morse A. T., Lettich L. C. — J. Org. Chem., 1958, v. 23, № 7, p. 990.
12. Jones E. R. H., Lee H. H., Whitting M. C. — J. Chem. Soc., 1961, p. 341.
13. Левина Р. Я., Викторова Е. А. — Усп. хим., 1958, т. 27, № 3, с. 162.
14. Хримян А. П., Карапетян А. В., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 306.
15. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 7, с. 495.
16. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 682.
17. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 1, с. 70.
18. Хримян А. П., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 254.
19. Gaudemar M. — С. г., 1951, v. 132, p. 1945.
20. Lappin G. K. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2619, 3966.
21. Gaudemar M. — Ann. chim., 1955, v. 1, p. 161.
22. Ford J. H., Marvel C. S., Thompson C. D. — J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 2619.
23. Favre E., Gaudemar M. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 9, p. 3724.
24. Dulcere J. P., Roumestant M. L., Gore J. — Tetrah. lett., 1972, № 43, p. 4465.
25. Roumestant M. L., Malacru M., Gore J., Grimaldi J., Bertrand M. — Synthesis, 1976, № 11, p. 755.
26. Баданян Ш. О., Пашаян А. А., Аракелян С. В., Восканян М. Г. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 53.
27. Восканян М. Г., Пашаян А. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 10, с. 750.
28. Восканян М. Г., Пашаян А. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 6, с. 623.
29. Delbecq F., Baudouy R., Gore J. — Nouv. J. Chim., 1973, v. 3, № 5, p. 321.
30. Place P., Delbecq F., Gore J. — Tetrah. lett., 1978, № 49, p. 3301.
31. Verniere C., Cazes B., Gore J. — Tetrah. lett., 1981, v. 22, № 2, p. 103.
32. Gazes B., Verniere C., Gore J. — Tetrah. lett., 1982, v. 23, № 34, p. 3511.
33. Munnshreck A., Munninger W., Bargemester T., Gore J., Cazes B. — Tetrah., 1985, v. 42, № 1, p. 399.
34. Gorgues A., Coq A. — Tetrah. lett., 1930, v. 21, № 52, p. 5007.
35. Ledoussal B., Gorgues A., Coq A. — Tetrah. lett., 1985, v. 26, № 1, p. 51.

36. *Doissal B., Coj A., Gorgues A., Mayer A.* — *Tetrah.*, 1983, v. 39, № 13, p. 2185.
37. *Sammul O. R., Hollingswort C. A., Woltz J. H.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, v. 75, № 7, p. 4856.
38. *Claesson A., Olsson J.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, № 24, p. 7502.
39. *Colas Y., Cazes B., Gore J.* — *Tetrah. lett.*, 1984, v. 25, № 8, p. 845.
40. *Jacobs T. L., Petty W. L.* — *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, № 5, p. 1360.
41. *Crandall J. K., Keytton D. J., Kohne J.* — *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, № 9, p. 2655.
42. *Bailey W. J., Pfeifer C. R.* — *J. Org. Chem.*, 1955, v. 20, № 1, p. 95.
43. *Morton A. A.* — *J. Org. Chem.*, 1956, v. 21, № 5, p. 593.
44. *Jacobs T. L., Wilcox R. D.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, № 12, p. 2240.
45. *Balley W. J., Pfeifer C. R.* — *J. Org. Chem.*, 1955, v. 20, № 10, p. 1337.
46. *Gorgues A., Coj A.* — *Tetrah. lett.*, 1979, № 50, p. 4925.
47. *Hartshorn M. P., Thompson R. S., Vaughan J.* — *Austral. J. Chem.*, 1977, v. 30, № 4, p. 865.
48. *Cowie J. S., Landor P. D., Lendor S. R.* — *Chem. Commun.*, 1969, № 10, p. 541.
49. *Landor P. D., Lendor S. R., Mukasa S.* — *Chem. Commun.*, 1971, № 24, p. 1638.
50. *Cowie J. S., Landor P. D., Lendor S. R.* — *J. Chem. Soc., Perkin. Trans 1*, 1973, p. 720.
51. *Claesson A., Bogentoft C.* — *Acta Chem. Scand.*, 1972, v. 26, p. 2540.
52. *Claesson A., Olsson L. J., Bogentoft C.* — *Acta Chem. Scand.*, 1973, v. 27, № 8, p. 2941.
53. *Claesson A., Bogentoft C., Danielsson B., Paulzow J.* — *Acta pharm. succ.*, 1975, v. 12, № 4, p. 305.
54. *Кругликова Р. Н., Бабаева Л. Г., Полтева Н. А., Упковский Б. В.* — *ЖОрХ*, 1974, т. 10, № 5, с. 956.
55. *Кругликова Р. Н., Упковский Б. В., Цой Е.* — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по химии ацетилену, Алма-Ата, 1972, с. 359.
56. *Olsson L. J., Claesson A.* — *Acta Chem. Scand.*, 1977, v. 31, № 7, p. 614.
57. *Olsson L. J., Claesson A., Bogentoft C.* — *Acta Chem. Scand.*, 1974, v. 28, № 7, p. 765.
58. *Barbot F., Dauphin B., Miglicac P.* — *Synthesis*, 1985, № 8, p. 768.
59. *Doutheau A., Gère J., Malacria M.* — *Tetrah.*, 1977, v. 33, № 18, p. 2393.
60. *Ertrand M., Gil Gerard, Katar A.* — *Nouv. J. Chim.*, 1980, v. 4, № 1, p. 69.
61. *Galantay E., Vasco J., Coombs R. V.* — *Synthesis*, 1974, № 5, p. 344.
62. *Claesson A.* — *Acta Chem. Scand.*, 1975, v. 29, № 5, p. 609.
63. *Thompson H. W.* — *J. Org. Chem.*, 1967, v. 32, № 11, p. 3712.
64. *Borden W. Th., Gore E. J.* — *Tetrah. lett.*, 1965, № 5, p. 313.
65. *Apparu M., Grandall J. K.* — *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, № 12, p. 2125.
66. *Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Бадянян Ш. О.* — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 2, с. 122.
67. *Caporusso A. M., Rosini C., Lardicci L., Pollzzi C., Salvadori P.* — *Gazz. chim. Ital.*, 1986, v. 116, № 8, p. 467.
68. *Caporusso A. M., Zoppi A., Settimo F., Lardicci L.* — *Gazz. chim. Ital.*, 1985, v. 115, № 5, p. 293.
69. *Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Паносян Г. А., Бадянян Ш. О.* — *ЖОрХ*, 1984, т. 20, № 6, с. 1335.
70. *Оганян Г. Б., Степанян А. Н., Паносян Г. А., Бадянян Ш. О.* — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 3, с. 177.
71. *Оганян Г. Б., Степанян А. Н., Бадянян Ш. О.* — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 9, с. 541.