

УДК 546,263

## НЕДОКИСЬ УГЛЕРОДА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

*Л. Б. Дашкевич и В. Г. Бейлин*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	947
II. Строение и физико-химические свойства недоокиси углерода . . . . .	948
III. Способы получения . . . . .	949
IV. Химические свойства недоокиси углерода . . . . .	951

## I. ВВЕДЕНИЕ

Недокись углерода  $C_3O_2$  (субокись углерода, диоксоаллен, диоксопропадиен), открытая Дильсом в 1906 г., — весьма своеобразное соединение с четырьмя кумулированными двойными связями. Первые исследования Дильса<sup>1</sup> с сотрудниками показали, что ее следует рассматривать как внутренний диангидрид малоновой кислоты.

Подобно карбометилену, недокись углерода принципиально должна быть отнесена к немногочисленным «ключевым соединениям», и изучение ее химических свойств несомненно позволит находить новые и специфические пути органического синтеза.

Недокись углерода, открытая даже раньше кетена, была изучена значительно меньше последнего. Между тем реакции малонирования занимают достаточно большое место в практической органической химии. Известно, что малонильный радикал входит во многие биологически активные соединения: барбитураты, пиразолидиндионы, замещенные эфиры и амиды малоновой кислоты и т. д.

В настоящее время на практике для малонирования используются малоновая кислота, диэтилмалонат и малонилдихлорид. Недокись углерода обладает по сравнению с ними рядом преимуществ, которые заключаются как в увеличении выходов целевых продуктов и сравнительной чистоте получаемых веществ, так и в специфичности реакций, протекающих только при использовании  $C_3O_2$ .

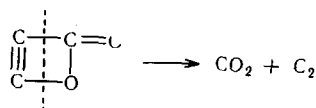
В литературе нет обобщенного материала, в котором бы систематически рассматривалась реакционная способность недоокиси углерода по отношению к различным классам химических соединений. Опубликованный в 1960 г. обзор Грауера<sup>2</sup> охватывает литературу до 1956 г. и является далеко не полным. Из более ранних работ можно назвать статью Волькенштейна<sup>3</sup>, который более 30 лет тому назад указывал на перспективность использования недоокиси углерода. Действительно, в последнее время недокись углерода все более привлекает внимание исследователей в нашей стране и за рубежом.

Целью настоящей статьи было освещение современного состояния химии недоокиси углерода, ознакомление с которым может оказаться интересным химикам, работающим в области органического синтеза.

## II. СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕДОКИСИ УГЛЕРОДА

Строение молекулы  $C_3O_2$  до сравнительно недавнего времени оставалось дискуссионным, что в большой степени зависело от трудности получения достаточно чистой недоокиси углерода.

Дильс предложил для недоокиси углерода линейную структуру 1,3-диоксопропадиена<sup>1</sup>. Большинство исследователей, работавших с недоокисью углерода, поддерживали эту точку зрения, основываясь, главным образом, на способах получения  $C_3O_2$  из малоновой кислоты и ее производных. Были высказаны также предположения о возможности существования  $C_3O_2$  в виде лактона  $\beta$ -оксипропиловой кислоты<sup>4</sup>. Такое строение пытались подтвердить якобы найденным дипольным моментом у  $C_3O_2$ <sup>5</sup>, а также термическим разложением ее на  $C_2$  и  $CO_2$ <sup>6</sup>:



Эти взгляды находятся в противоречии с молекулярной рефракцией и молекулярной дисперсией недоокиси углерода<sup>7,8</sup>.

В результате многочисленных электронографических<sup>9-12</sup> и спектроскопических исследований последних десятилетий была установлена ациклическая структура молекулы недоокиси углерода<sup>13</sup>. Были изучены инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния света<sup>13-22</sup>, а также ультрафиолетовые спектры<sup>23</sup> недоокиси углерода.

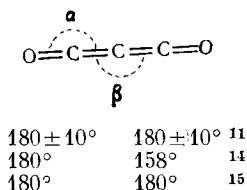
На основании этих данных были рассчитаны межатомные расстояния и валентные углы в молекуле недоокиси углерода:

$$\begin{array}{cc} C=C & C=O \\ 1,28 \pm 0,15 \text{ \AA} & 1,16 \pm 0,015 \text{ \AA} \end{array}$$

Таким образом, длина связи  $C=C$  в  $C_3O_2$  укорочена по сравнению с двойной связью алкенов (1,34 \AA) и кетена (1,32 \AA)<sup>24</sup>. Длина связи  $C=O$  близка к межатомному расстоянию в карбонильной группе кетена (1,17 \AA) и хлор-, фторкарбонильных соединений (1,18; 1,17 \AA)<sup>25,26</sup>, но существенно отличается от алифатических кетонов (1,22—1,24 \AA)<sup>26</sup>.

Объясняя такое укорочение межатомных расстояний сильным смещением электронного облака к атомам кислорода, Волькенштейн<sup>27</sup> предложил изображать молекулу  $C_3O_2$  следующим образом:  $O=C=C=C=O$ .

Если данные о межатомных расстояниях можно считать достаточно надежными, то вопрос о пространственном расположении атомов в недоокиси углерода оставался спорным до самого последнего времени. Для валентных углов были рассчитаны следующие значения:



Данные о наличии дипольного момента у  $C_3O_2$ <sup>5</sup>, а также расчеты силовых постоянных молекулы<sup>28,29</sup> говорили в пользу зигзагообразной структуры (группа симметрии  $C_{2h}$ ). Однако изучение ИК спектров  $C_3O_2$

в различных агрегатных состояниях<sup>18</sup>, а также исследование их тонкой структуры<sup>18, 20, 22</sup> свидетельствуют о линейной форме молекулы  $C_3O_2$  (точечная группа симметрии  $D_{\infty h}$ ). Более ранние данные<sup>5</sup> о дипольном моменте недокиси углерода, равном  $0,7 D$ , получены, вероятно, вследствие примеси кетена<sup>12, 30</sup>.

Приводим некоторые физико-химические характеристики недокиси углерода. При обычной температуре недокись углерода — газ с резким специфическим запахом.

$$\begin{aligned} \text{Т. кип.} &+6,8^\circ \text{ }^{31,32}; \quad \text{Т. пл.} & -107^\circ \text{ }^{33} \\ & & -108^\circ \text{ }^{34} \\ & & -111,3^\circ \text{ }^{35} \\ & & -112,5^\circ \text{ }^{36} \\ \text{Давление паров при } 0^\circ & 567\text{—}568 \text{ мм рт. ст. }^{31}; \\ n_D^0 &= 1,45538 \text{ }^7. \end{aligned}$$

Надежных данных по теплоте образования  $C_3O_2$  в литературе не имеется. Приводим следующие величины:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ f}(C_3O_2) & 47,7 \text{ ккал/моль }^{37} \\ & 55,0 \text{ ккал/моль }^{38,39} \\ & 18,0 \text{ ккал/моль }^4 \\ & 8 \pm 5 \text{ ккал/моль }^{40} \\ \text{Энергия диссоциации } D_0 &= 635,234 \text{ ккал/моль }^{40} \\ \text{Молекулярная теплота сгорания } C_3O_2 & 234,6 \text{ ккал/моль }^{37}; 300 \text{ ккал/моль }^6. \end{aligned}$$

Приводятся таблицы термодинамических функций  $C_3O_2$  для температур до  $2000^\circ K$ <sup>22</sup> и до  $6000^\circ K$ <sup>40</sup>.

Недокись углерода растворима в большинстве органических растворителей. На практике особенно часто в качестве растворителей используют диэтиловый эфир, тетрагидрофуран и диоксан.

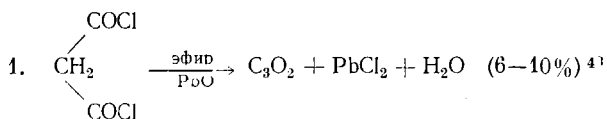
$C_3O_2$  — весьма токсичное соединение. Уже в небольших концентрациях недокись углерода действует как сильный лакриматор, а в больших — вызывает удушье. Было установлено, что  $C_3O_2$  является сильным кровяным ядом (действие на гемоглобин аналогично CO). Предельная допустимая концентрация недокиси углерода в сухой атмосфере  $0,2\text{—}0,4\%$ <sup>41</sup>.

### III. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

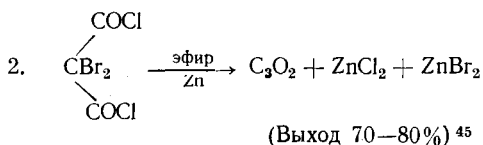
Известно довольно много реакций, при которых наблюдается образование недокиси углерода. Однако практическое значение имеют пока только некоторые из них. Все известные методы можно условно разделить на две основные группы: а) получение из малоновой кислоты и ее производных (при этом структура углеродного скелета сохраняется); б) пиролиз  $\beta$ -дикарбонильных соединений, протекающий с деструкцией углеродного скелета.

а. Дильс впервые получил недокись углерода при нагревании диэтилмалоната с  $P_2O_5$ <sup>1</sup>. В дальнейшем эфир был заменен малоновой кислотой. В последнем случае выход  $C_3O_2$  после ряда усовершенствований составил  $18\text{—}20\%$ <sup>7, 33, 42</sup>. Самый большой выход недокиси углерода из диэтилмалоната был получен Коршаком с сотрудниками ( $30\text{—}37\%$ )<sup>34</sup>.

Штаудингер предложил два способа получения  $C_3O_2$ :



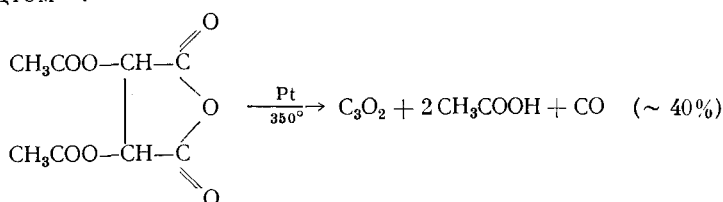
(при применении  $Cu_2O$  — выход  $10\%$ )<sup>44</sup>



Получить недоокись углерода с выходом 80% удалось пока только по второму способу. Однако существенный недостаток указанного метода заключается в том, что недоокись углерода получается не в свободном виде, а в эфирном растворе. Это ограничивает область применения метода. К тому же следует заметить, что синтез исходных продуктов сравнительно сложен и требует затраты большого количества времени.

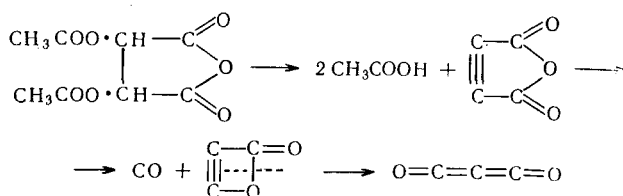
Недостаток всей этой группы методов получения недоокиси углерода — использование в качестве исходных продуктов малоновой кислоты и ее производных, которые сами по себе являются малонирующими средствами. Поэтому большой интерес представляет вторая группа реакций.

б. Наиболее практически приемлемым способом получения  $\text{C}_3\text{O}_2$  оказался пиролиз ангидрида диацетилвинной кислоты, предложенной Оттом и Шмидтом<sup>46</sup>:



В дальнейшем Херд и Пильгрим показали, что высокотемпературный некаталитический пиролиз ангидрида приводит примерно к тем же результатам (кварцевая трубка,  $750^\circ$ )<sup>47</sup>.

Для процесса образования  $\text{C}_3\text{O}_2$  из ангидрида диацетилвинной кислоты была предложена следующая схема:



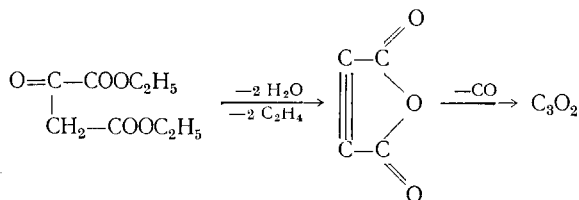
Вероятность такого пути пиролиза подтверждается образованием недоокиси углерода при пиролизе ацетилендикарбоновой кислоты в аналогичных условиях<sup>48</sup>, а также отсутствием радиоактивности у  $\text{C}_3\text{O}_2$ , полученной из ангидрида диацетилвинной кислоты, меченной  $^{14}\text{C}$  в ацетильных группах<sup>48, 49</sup>.

Техника проведения пиролиза подвергалась различным изменениям. Так, например, вместо ртути для выдавливания расплава ангидрида диацетилвинной кислоты из бюретки в трубку для пиролиза был предложен песок<sup>50</sup>. Позже было показано, что удобнее использовать растворы ангидрида диацетилвинной кислоты в уксусном ангидриде<sup>48</sup>. Различны и данные о температурных режимах пиролиза и выходах:  $625-650^\circ$  (40—49%)<sup>47</sup>;  $570-600^\circ$  (41%)<sup>51</sup>;  $700-725^\circ$  (40%)<sup>48</sup>,  $700-750^\circ$  (43—46%)<sup>52</sup>.

Для изучения новых реакций образования недоокиси углерода проводили пиролиз большого числа дикарбонильных соединений. Образование недоокиси углерода происходит при пиролизе лактоновых кислот, производных янтарной кислоты, ацетилендикарбоновой кислоты и ее эфиров, некоторых  $\beta$ -кетоэфиров и т. д.<sup>48, 53, 54</sup>. Из исследованных реакций прак-

тическое значение пока может иметь лишь пиролиз диэтилоксалилацетата (выход 48%)<sup>48</sup>.

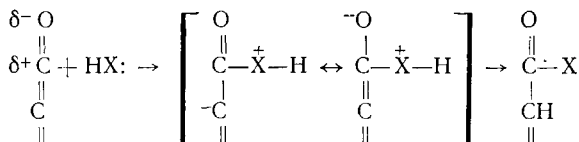
При пиролизе диэтилоксалилацетата (4-<sup>14</sup>C) удалось впервые получить C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, меченную углеродом <sup>14</sup>C. Молекулярная радиоактивность (МР) C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> оказалась в два раза меньшей, чем у исходного диэтилоксалилацетата. Это указывает на то, что углеродные атомы скелета щавелевоуксусной кислоты (1-<sup>12</sup>C) и (4-<sup>14</sup>C) в процессе декарбоксилирования участвуют в равной мере. Это обстоятельство позволяет предположить, что процесс идет аналогично пиролизу ангидрида диацетилвинной кислоты<sup>48</sup>:



Образование недоокиси углерода наблюдалось также при пропускании слабого электрического разряда через CO<sup>56</sup> или смесь CO + CO<sub>2</sub><sup>57</sup> в озонаторе (4CO → C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) и при УФ облучении смеси CO и CO<sub>2</sub><sup>57</sup>.

#### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕДОКИСИ УГЛЕРОДА

Уже первые исследователи недоокиси углерода отмечали ее ненасыщенный характер и склонность к реакциям присоединения. В настоящее время наиболее хорошо изучены реакции недоокиси углерода с различными нуклеофильными реагентами: аминами, спиртами, меркаптанами и т. д. Следует полагать, что в этом случае присоединение начинается с внедрения неподеленной пары электронов нуклеофильного реагента в электронный пробел крайнего углеродного атома C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>:



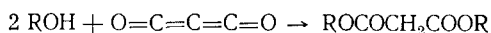
Присоединение протона может идти либо к кислороду, либо к углероду. В первом случае происходит изомеризация неустойчивого енола в карбонильную форму. То, что присоединение к кислороду возможно, подтверждается, например, участием недоокиси углерода в металлоорганическом синтезе<sup>60</sup>.

Если механизм присоединения к кетону в литературе обсуждали неоднократно<sup>58, 59</sup>, то в отношении недоокиси углерода этот вопрос почти не рассматривали<sup>60</sup>.

Вряд ли имеет смысл обсуждать вопрос о том, как происходит присоединение адденда — по карбонильной, или по этиленовой связи, так как крайний углеродный атом C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> является одновременно и карбонильным и этиленовым. В любом случае именно он подвергается первичной нуклеофильной атаке.

##### 1. Реакции с гидроксил- и сульфгидрилсодержащими соединениями

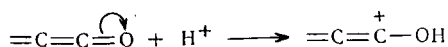
Недоокись углерода реагирует с водой и спиртами с образованием малоновой кислоты и соответственно ее эфиров:



При комнатной температуре реакция  $C_3O_2$  с водой идет довольно медленно. Для ускорения ее проводят при  $60-70^\circ$  в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. Выход малоновой кислоты количественный<sup>61</sup>. Эта реакция была использована для получения малоновой кислоты 4-D. При проведении реакции недоокиси углерода с  $D_2O$  в растворе бензола<sup>62</sup> или четыреххлористого углерода<sup>63</sup> получали дейтерированную малоновую кислоту. Если же реакцию проводили в среде  $D_2O$  при  $50^\circ$ , то конечным продуктом была только дейтерированная уксусная кислота<sup>64</sup>.

Метилловый и этиловый спирты реагируют с  $C_3O_2$  уже при комнатной температуре. Начиная с пропилового спирта, требуется нагревание и применение катализаторов<sup>61</sup>. Фенол реагирует только в присутствии катализаторов<sup>61, 65</sup>. Малонирование нитроспиртов с помощью недоокиси углерода удалось осуществить лишь с использованием в качестве катализатора  $AlCl_3$ <sup>50</sup>. Описаны реакции недоокиси углерода с гидроксиламином и оксимами, протекающие по общей для гидроксилсодержащих соединений схеме<sup>47, 66</sup>.

Для проведения реакций с гидроксилсодержащими соединениями применяли, главным образом, кислые катализаторы: серную кислоту, *p*-толуолсульфокислоту<sup>65</sup>, хлористый водород<sup>61</sup>, роль которых, вероятно, состоит в дополнительной поляризации карбонильной группы  $C_3O_2$  и, следовательно, в увеличении электрофильности карбонильного углерода:

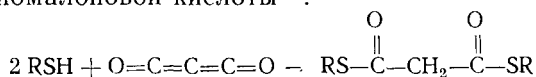


Влияние основного катализа на реакцию присоединения к  $C_3O_2$  не рассматривали, хотя некоторые работы в этом направлении были. Хегар<sup>51</sup> проводил реакцию недоокиси углерода с водными растворами фенола и бутанола в интервале рН 1—14 при  $0^\circ$ . В этих условиях он получал исключительно фениловый эфир малоновой кислоты, причем максимальный выход был при рН 11. Недавно было установлено, что при реакции недоокиси углерода со спиртами хорошими катализаторами являются одноименные алкоголяты. Выходы малоновых эфиров при этом близки к количественным<sup>67</sup>. Оба эти факта, на наш взгляд, являются подтверждением применимости основного катализа для тех реакций недоокиси углерода со слабыми нуклеофильными реагентами, в которых возможно образование аниона, обладающего значительно большей нуклеофильностью.

С диолами недоокись углерода образует полиэфиры, молекулярные веса которых составляют несколько тысяч единиц<sup>34, 52</sup>.

Недоокись углерода довольно легко реагирует с муравьиной и уксусной кислотами с образованием смешанных ангидридов малоновой кислоты<sup>42</sup>. Реакция  $C_3O_2$  с безводной щавелевой кислотой сопровождается выделением  $CO$  и  $CO_2$  и приводит к получению лактона  $\beta$ -оксипропилмалоновой кислоты, а с малоновой кислотой образуется твердый продукт, строение которого не установлено<sup>18, 66</sup>.

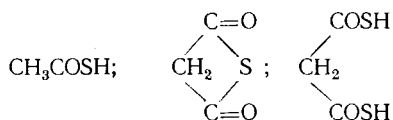
Меркаптаны реагируют с недоокисью углерода в несколько более жестких условиях, чем спирты. В результате получают соответствующие эфиры дитиомалоновой кислоты<sup>52</sup>:



Однако при малонировании недоокисью углерода диэтиламиноэтанола и диэтиламиноэтантиола реакция идет значительно легче с тиоспиртом<sup>69</sup>.

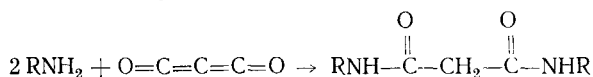
Эти данные хорошо согласуются с аналогичными работами в области химии кетена<sup>58</sup>, а также с работами по малонированию белков с помощью  $C_3O_2$ <sup>70</sup>, что, вероятно, можно объяснить большей нуклеофильностью SH-группы<sup>71</sup>.

Сероводород с  $C_3O_2$  в зависимости от соотношения реагентов дает ряд соединений<sup>68, 72</sup>:



## 2. Реакции с первичными аминами

Амины вследствие своей большой нуклеофильности весьма легко реагируют с недоокисью углерода по следующей схеме:



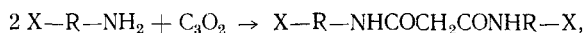
Эта группа реакций недоокиси углерода изучена лучше других, что дает возможность, хотя бы качественно проследить, как влияет изменение свойств амина на его реакционную способность по отношению к недоокиси углерода. Поскольку недоокись углерода является льюисовской кислотой, а амины — основаниями, то указанную реакцию можно рассматривать как кислотно-основную. Тогда критерием реакционной способности амина условно можно считать величину его основности. Это позволяет в какой-то мере оценивать влияние заместителей в амине на течение реакции<sup>73</sup>.

*Незамещенные первичные амины* реагируют с  $C_3O_2$  в мягких условиях и практически с количественными выходами. Реакцию, как правило, проводят в среде индифферентного растворителя при обычной или минусовой температуре. Изучена реакция недоокиси углерода с ациклическими, алициклическими и ароматическими аминами<sup>74, 75</sup>. Фенильный радикал, как и следовало ожидать, несколько снижает скорость взаимодействия, что все же не мешает использовать реакцию  $C_3O_2$  с анилином для количественного определения первой<sup>48</sup>.

*Замещенные первичные амины.* Паув<sup>74</sup> показал, что реакция недоокиси углерода с *o*-, *m*-, *p*-алкиланилинами, -галлоиданилинами и -алкоксианилинами приводит к хорошим выходам соответствующих диамидов малоновой кислоты<sup>76</sup>.

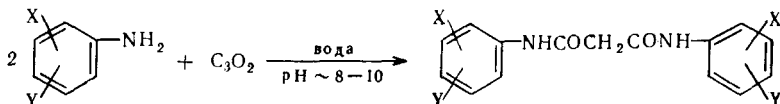
При введении в бензольное кольцо электрофильных заместителей снижение основности амина становится столь заметным, что, например, *o*-, *m*-, *p*-аминоацетофеноны и эфиры аминобензойных кислот без катализаторов практически не реагируют с  $C_3O_2$ <sup>75</sup>. Реакцию недоокиси углерода с *o*-, *p*-сульфо-, *o*-, *p*-нитроанилинами не удалось провести даже при продолжительном нагревании и использовании различных катализаторов<sup>74, 77</sup>.

В ряду *C*-замещенных аминов жирного ряда проводили реакции недоокиси углерода с  $\beta$ -замещенными этиламинами<sup>78</sup> и  $\beta$ - $\gamma$ -галлоидпропиламинами<sup>79</sup>, аминокислотами и их эфирами<sup>74, 78, 80, 81, 82</sup>:



где  $X=Cl, Br, OH, OR, SH, SR, ArC=O, COOR, COOH, C\equiv N, CH_2=$  (аллиламин).

Ацилирование аминов недоокисью углерода, как правило, проводят в среде органического растворителя. Однако показано, что вследствие различия в скоростях реакции аминов и воды в ряде случаев в качестве реакционной среды с успехом можно использовать воду<sup>77</sup>:

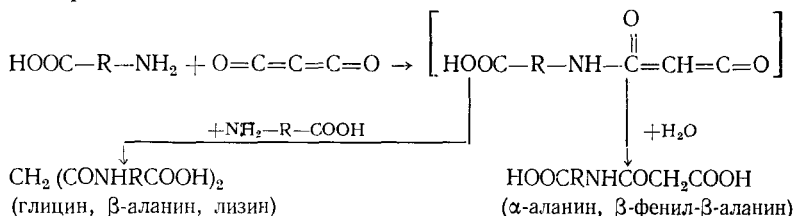


где

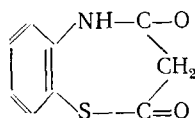
X		o-, m-, p-COOH		o-, m-, p-OH		m-, p-COOH
Y		H		H		p-, m-OH

Малонирование неустойчивых в виде основания галоидалкиламинов ( $\beta$ -хлорэтиламин и т. п.) протекает с высокими выходами при выделении основания из водного раствора его соли подщелачиванием в процессе реакции<sup>78</sup>.

Алифатические аминокислоты также хорошо реагируют с  $\text{C}_3\text{O}_2$  в водных средах при pH 8—10<sup>78, 80, 81, 82</sup>. Однако при малонировании  $\alpha$ -аланина и  $\beta$ -фенилаланина из реакционной среды удалось выделить лишь моноамиды малоновой кислоты<sup>73, 78</sup>. Необходимо отметить, что образование моноамидов наблюдали при ацилировании аминокислот, у которых аминогруппа связана с вторичным углеродным атомом. Такое течение реакции, возможно, связано с тем, что наличие радикала (метила или фенила) создает пространственные затруднения при реакции промежуточного альдокетона со второй молекулой аминокислоты. В результате этого скорость его реакции со второй молекулой аминокислоты и водой становится сравнимой:



В том случае, если С-заместитель у амина сам активен по отношению к недоокиси углерода (OH, SH), то можно ожидать несколько направлений реакции. Но если, как указывалось выше,  $\beta$ -этаноламин,  $\beta$ -меркаптоэтиламин, которые являются достаточно сильными основаниями, реагируют с  $\text{C}_3\text{O}_2$  по аминогруппе, то при малонировании *o*-аминотиофенола, в котором основность аминогруппы значительно понижена, получается продукт циклического присоединения (2,3-бенз-1-тиа-4-аза-циклогептадион-5,7)<sup>73, 83</sup>:



Вторичные амины ввиду своей высокой основности, казалось бы, должны реагировать с недоокисью углерода достаточно хорошо по общей схеме. Однако Пауву<sup>74</sup> не удалось идентифицировать продукты реакции недоокиси углерода с диметил- и диэтиламинем. В дальнейшем эта реакция не привлекала внимания исследователей.

Более широко была изучена реакция недоокиси углерода с вторичными циклическими аминами (циклическими имидами). Этиленимин реаги-



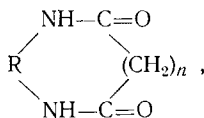
рует с  $C_3O_2$  с образованием  $N,N'$ -малонил-бис-этиленimina с хорошим выходом лишь в «абсолютном» диэтиловом эфире при  $-60-70^\circ$ <sup>64</sup>. При более высоких температурах возможно образование полимерных продуктов<sup>51</sup>. Нужно отметить, что попытка малонировать этиленimin обычным методом (малонилдихлорид в присутствии триэтиламина в бензоле) окончилась неудачно<sup>85</sup>. Высшие полиметиленимины, до гептаметиленimina включительно, также хорошо реагируют с недокисью углерода; выходы продуктов от 60% до количественных<sup>84, 86</sup>. При проведении реакции в присутствии воды возможно образование  $N$ -ацетильных производных. Так, при малонировании этиленimina наблюдали образование быстро разлагающегося продукта, возможно  $N$ -ацетилэтиленimina<sup>51, 73</sup>, а  $N$ -ацетилпиперидин был получен с выходом 82%<sup>86</sup>.

Аналогично реагируют с  $C_3O_2$  замещенные оксазолидины и тиазолидины<sup>83, 87</sup>. Выход продуктов от 50 до 80%, причем тиазолидин и 2,2-диметилтиазазолидин малонировались даже в водной среде. Все эти соединения — достаточно сильные основания ( $pK_b < 10$ ). При дальнейшем снижении основности амина (до  $pK_b > 10$ ), например, в бензоконденсированных гетероциклах реакцию проводят в присутствии катализаторов —  $H_2SO_4$ <sup>51</sup>,  $AlCl_3$ <sup>73, 84</sup>. 1,2,3,4-Тетрагидрохиолин реагирует с  $C_3O_2$  в этих условиях достаточно быстро с выходом продукта 72%<sup>84</sup>, в то время как без катализатора выход  $N,N'$ -малонил-бис-тетрагидрохиолина составил ~30%, а время реакции — несколько суток<sup>88</sup>. Диэтилмалоновый эфир реагирует также в присутствии  $AlCl_3$ , но в более жестких условиях. Продукт реакции — 1,8-малонил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин<sup>89</sup>.

*Третичные амины.* Как показали Дильс и Ганзен<sup>72</sup>, хиолин, кодеин, никотин и некоторые другие гетероциклические соединения с третичным атомом азота реагируют с  $C_3O_2$ , образуя окрашенные продукты неустойчивой структуры. Неоднократно отмечали также сильное каталитическое действие третичных аминов на реакцию полимеризации недокиси углерода (особенно пиридин и триэтиламин<sup>51</sup>). Аналогичное действие оказывают и четвертичные аммониевые основания<sup>51</sup>.

*Диамины,* в отличие от диолов, реагируют с  $C_3O_2$  с образованием либо линейных полиамидов, либо циклических диамидов, в зависимости от условий реакции.

При проведении реакции в эфирных растворах с постепенной подачей недокиси углерода в реакционную смесь были получены продукты циклического присоединения даже с гекса- и декаметиленаминами<sup>74, 90, 91</sup>:



где  $R = (\text{CH}_2)_n$ ,  $n = 2-6; 10$ .

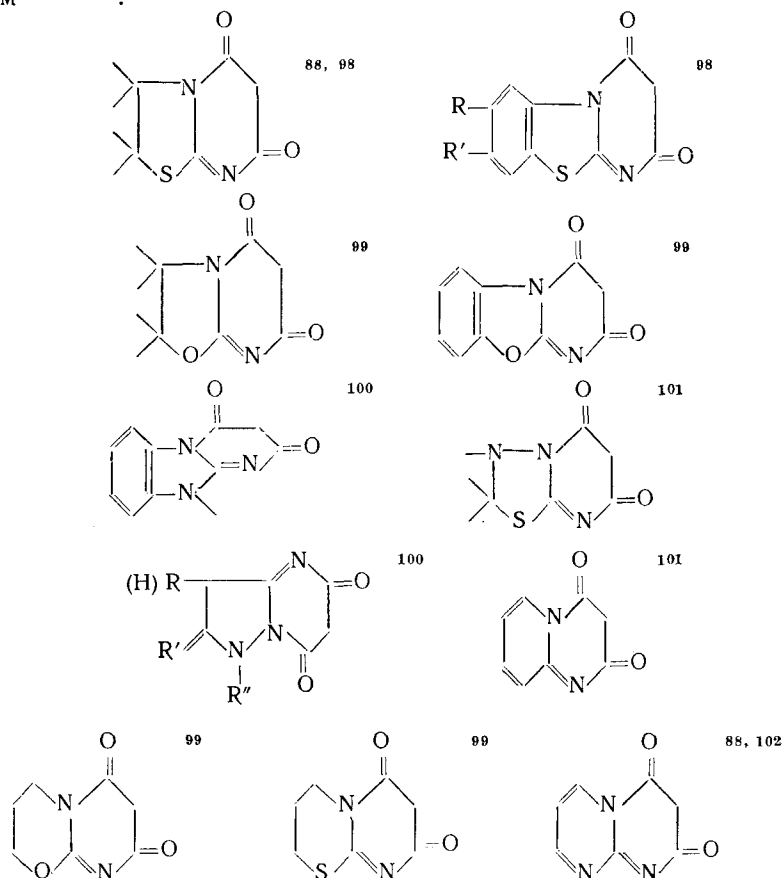
В более жестких условиях реакции (нагревание, давление), продуктами ее были полиамиды<sup>34, 51</sup>:



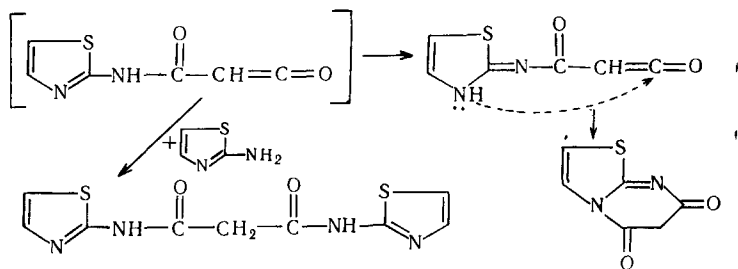
где  $R = (\text{CH}_2)_6; (\text{CH}_2)_{10}$ .

*Амино-иминные таутомеры.* В последнее время большое внимание привлекает способность недокиси углерода реагировать с соединениями, способными к амино-иминной таутомерии с образованием различных конденсированных с 2,4-диоксопиримидином гетероциклических систем. Описаны синтезы подобных гетероциклических систем с малоновым эфиром и малонилдихлоридом, однако реакции часто требуют жестких условий<sup>92-85</sup>. В некоторых случаях при малонировании диэтилмалонатом получены только линейные продукты ацилирования<sup>93</sup>, в то время как недокись углерода дает циклические продукты, например с 2-аминотиазо-

лом <sup>88, 96, 97</sup>. Изучение реакции недокиси углерода с рядом amino-иминных таутомеров привело к синтезу следующих гетероциклических систем <sup>88, 98-102</sup>:

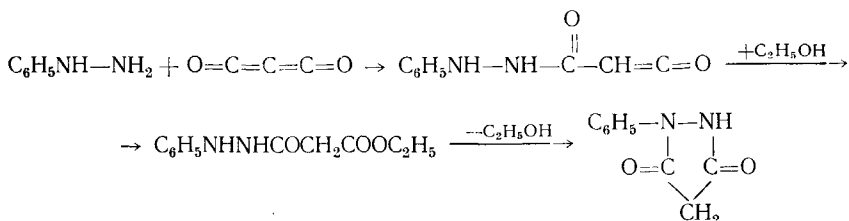


При малонировании недокисью углерода некоторых amino-иминных таутомеров было отмечено, что наряду с циклическими продуктами образуются и линейные диамиды малоновой кислоты. Так, при реакции недокиси углерода с 2-аминотиазолом выход циклического и ациклического продуктов составил соответственно 42,5 и 57,5% <sup>103</sup>. Только линейные диамиды были получены при реакции недокиси углерода с 3-аминопиразолами <sup>100</sup>. Подобное течение реакций хорошо объясняется различной степенью ароматичности исходных гетероциклов и, следовательно, их различной способностью к изомеризации и циклизации на стадии образования промежуточного альдокетена:



### 3. Реакции с гидразином и его производными

Первые работы по изучению реакции недокиси углерода с гидразинами принадлежат Ван Альфену<sup>90</sup>. Целью этих работ было получение пиразолидиндиона-3,5. Однако с самим гидразином был получен лишь полимерный продукт, вероятно, линейного строения. Продукт циклического присоединения сначала удалось получить лишь для N-фенилгидразина. Реакция проходит через стадию образования N-малонилфенилгидразина, при циклизации которого получается 1-фенил-3,5-диоксопиразолидин. Такой механизм реакции подтверждают и другие работы<sup>91</sup>:



Позднее Ван Альфен через недокись углерода получил также ряд 1,2-дирадикалзамещенных 3,5-диоксопиразолидинов<sup>104</sup>. Реакции, приводящие к получению 3,5-диоксопиразолидинов, известны и для других малонирующих агентов (малонилдихлорид, диэтилмалонат<sup>105, 106</sup>), но выход продуктов довольно низкий.

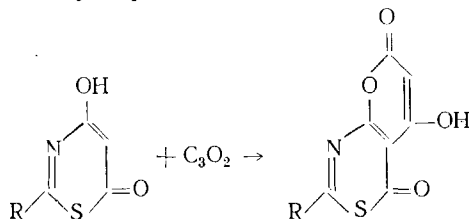
Сравнительно недавно описаны реакции недокиси углерода с замещенными гидразинами<sup>107, 108</sup> и гидразобензолом<sup>108</sup>. Указывают, что реакции могут протекать без катализатора при температурах, близких к 0°. При реакции недокиси углерода с незамещенным пиразолидином также происходит циклическое присоединение недокиси углерода с образованием 1,2-(3,5-диоксопиразолидино)-пиразолидина<sup>109</sup>.

### 4. Реакции с амидами и диамидами

Считалось, что ввиду сильно пониженной основности амиды неакционноспособны по отношению к недокиси углерода. Однако Циглер<sup>85</sup> показал, что при нагревании в течение нескольких часов при 60—80° в тетрагидрофуране бензамид и 3,4-диметилбензамид дают с недокисью углерода бис-малонильные производные с выходом 65%.

Иначе протекает реакция с амидами тиокислот. В отличие от обычных амидов они реагируют в тиольной форме с образованием 2-замещенных-4-окси-1,3-тиазинона-6<sup>88, 110</sup>.

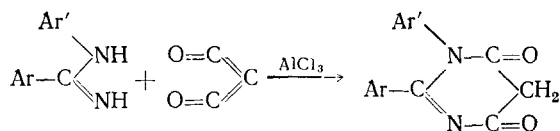
По данным Циглера, при нагревании с избытком недокиси углерода возможно и дальнейшее присоединение недокиси углерода с образованием окси-пироновых структур, которые, в свою очередь, могут дальше присоединять недокись углерода:



Диамиды (мочевина и тиомочевина) ацилируются недоокисью углерода с образованием барбитуровой и тиобарбитуровой кислот. Ван Альфену удалось обнаружить это только с помощью качественных реакций на барбитуровую кислоту<sup>90</sup>, но после усовершенствования метода выход достиг 75—85%<sup>91, 110</sup> и 56%<sup>91</sup>. N-Ацетилтиомочевина реагирует в тиольной форме с образованием 2-ацетил-4-окси-1,3-тиазиона-6 (выход 90%)<sup>110</sup>.

### 5. Реакции с амидинами

Взаимодействие недоокиси углерода с амидинами, у которых основность аминогрупп примерно равна (например, с N-арилароамидинами), приводит к получению с хорошими выходами 1,2-арил-4,6-диоксотетрагидропиримидинов<sup>111—114</sup>:



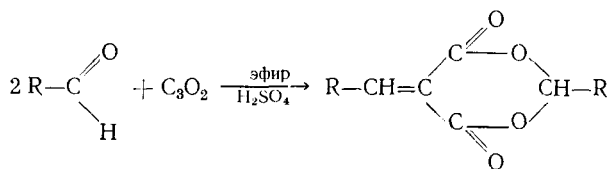
Незамещенные амидины могут реагировать с недоокисью углерода по различным схемам. Бензамидин реагирует с  $\text{C}_3\text{O}_2$  лишь по одной аминогруппе, образуя N,N'-малонил-бис-бензамидин, а *p*-толуамидин — аминной и иминной группами, давая 2-(*p*-толил)-1,6-диоксотетрагидропиримидин<sup>112</sup>. Использование в этих синтезах вместо  $\text{C}_3\text{O}_2$  малонилдихлорида<sup>115</sup> и диалкилмалонатов<sup>116, 117</sup> приводит к более низким выходам.

### 6. Реакции с основаниями Шиффа

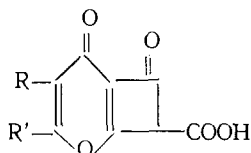
Изучение этой реакции было предпринято с целью получения азетидинов-2, содержащих активную кетеновую группировку, что позволило бы использовать их для синтеза биологически активных веществ с  $\beta$ -лактамными кольцами. Однако реакция недоокиси углерода с бензальанилином протекает только в жестких условиях (нагревание до 200°), что приводит к автоконденсации промежуточного альдокетена; образуется сложное соединение с циклобутановыми кольцами<sup>118</sup>.

### 7. Реакции с карбонильными соединениями

Если кетен легко реагирует с альдегидами с образованием  $\beta$ -лактонов<sup>120</sup>, то недоокись углерода ведет себя в реакции с альдегидами иначе<sup>51, 119</sup>. Реакцию проводили с бензальдегидом, *p*-толуилловым, *p*-хлорбензальдегидом и коричным альдегидом. Во всех случаях были получены с хорошими выходами арилиденовые эфиры замещенных малоновых кислот, строение которых было доказано встречным синтезом и с помощью ИК спектроскопии:

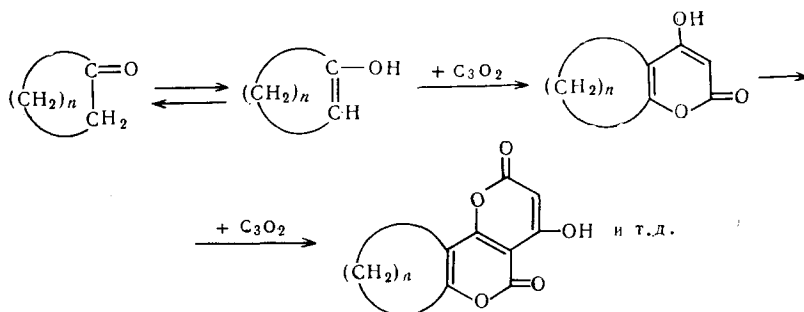


$\beta$ -Дикетоны и  $\beta$ -кетоэфиры образуют с недокисью углерода соединения общей формулы <sup>121</sup>:

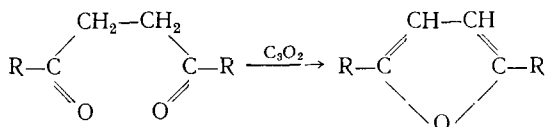


Вероятная схема этой реакции — взаимодействие недокиси углерода с енольной формой дикарбонильного соединения и последующее присоединение к оксипирановому соединению второй молекулы недокиси углерода.

Подобное присоединение недокиси углерода к циклическим кетонам, склонным к енолизации хотя бы в незначительной степени, описал Циглер <sup>85</sup>. Он, однако, приписывает продуктам дальнейшего присоединения  $C_3O_2$  также циклопирановую структуру:

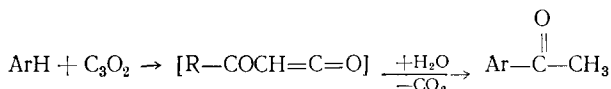


В реакциях с  $\gamma$ -дикетонами недокись углерода, аналогично кетену <sup>118</sup>, является дегидратирующим агентом, что приводит к замыканию фуранового кольца <sup>51</sup>:

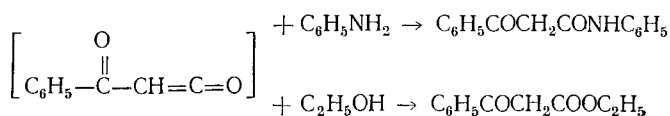


## 8. Недокись углерода в реакции Фриделя — Крафтса

В присутствии эквимолекулярных количеств безводного  $AlCl_3$  недокись углерода вступает в реакцию Фриделя — Крафтса с бензолом, нафталином и их гомологами <sup>122, 123</sup> с образованием арилметилкетонов:

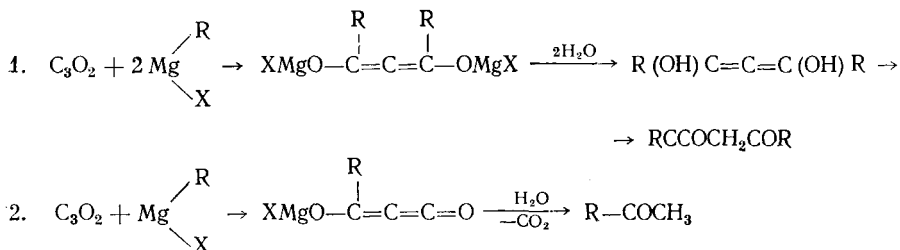


Несмотря на то, что выделить промежуточный альдокетен не удалось, были получены веские доказательства его существования. Реакционную смесь с бензолом без предварительной гидратации обрабатывали анилином или абсолютным спиртом. При этом были выделены соответственно бензоилацетанилид и этилбензоилацетат <sup>124</sup>:

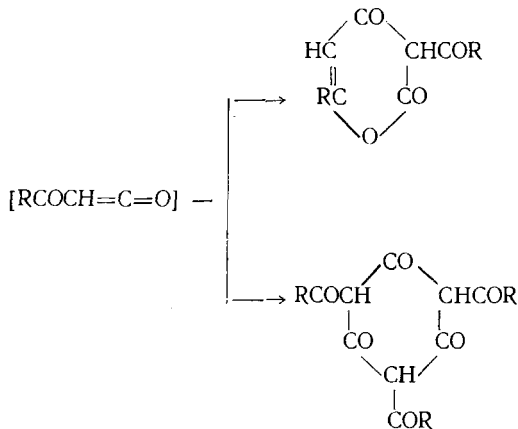


### 9. Реакции с металлоорганическими соединениями

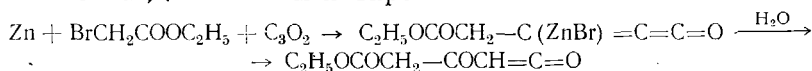
Описано участие недокси углерода в магнийорганическом<sup>125-128</sup> и литийорганическом синтезах<sup>129</sup>. При этом, в зависимости от условий проведения реакции и соотношения реагентов, могут быть получены β-дикетоны<sup>127, 129</sup> или метил-кетоны<sup>125, 126, 128</sup>:



В работах<sup>125, 126</sup> показано, что промежуточный альдокетен может реагировать дальше и по другой схеме с образованием циклических димеров и тримеров:



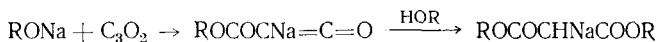
Способность недокси углерода вступать в реакцию Реформатского была показана Дашкевичем и Сирой<sup>130</sup>:



Так как выделить альдокетен не удалось, проводили его гидратацию, декарбоксилирование и последующее кетонное разложение полученного ацетоуксусного эфира:



Выше были приведены данные о реакции недокси углерода с натрий-алкоголятами в среде одноименного спирта<sup>67</sup>. Было показано, что по мере увеличения радикала спирта увеличивается и количество образовавшегося натриевого производного диалкилмалонатового эфира:



где R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

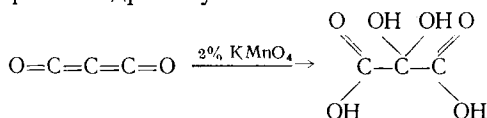
С метиловым и этиловым спиртами были получены исключительно диалкилмалонаты.

## 10. Реакции с галоидами, окисление и восстановление недоокиси углерода

Присоединение галоидоводородов к недоокиси углерода приводит к образованию галоидангидридов малоновой кислоты<sup>1</sup>. При проведении реакции с CBr<sub>4</sub> в растворе четыреххлористого углерода был выделен дихлорангидрид диброммалоновой кислоты<sup>124</sup>.

Реакции окисления и восстановления недоокиси углерода почти не изучены. При попытке восстановления C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> молекулярным водородом на Ni или Pd вместо ожидаемых продуктов восстановления — пропандиола-1,3 или пропана — получили смесь продуктов, состоящую главным образом из пропилена, наряду с уксусной кислотой и небольшим количеством пропана и воды<sup>131</sup>.

По свидетельству Штаудингера, изучавшего окисление кетенов, недоокись углерода с кислородом не реагирует<sup>132</sup>. При осторожном окислении недоокиси углерода 2%-ным раствором перманганата калия удалось выделить небольшое количество мезоксалевоы кислоты, идентифицированной по ее фенолгидразону<sup>73</sup>:



## 11. Полимеризация недоокиси углерода

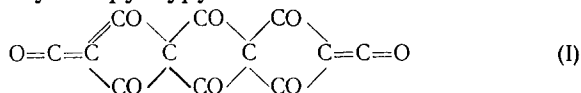
Впервые полимеризацию недоокиси углерода наблюдал Дильс<sup>1</sup>. Описанный им полимер представлял собой аморфный порошок от темно-красного до черного цвета, хорошо растворимый в воде.

Впоследствии неоднократно сообщали, что образование полимера недоокиси углерода в качестве побочного продукта сопутствует всем продолжительно идущим реакциям недоокиси углерода, особенно при повышенной температуре и использовании катализаторов.

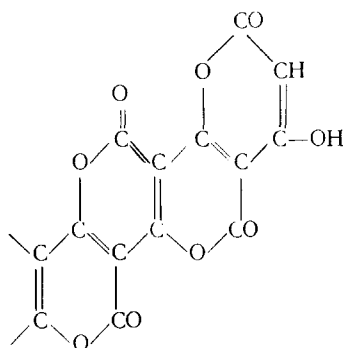
Проводили и специальные работы по полимеризации C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Было показано, что чистая недоокись углерода достаточно стабильна (не полимеризуется при 0° в течение нескольких недель<sup>51</sup>), в то время как недостаточно очищенная полимеризуется уже за несколько часов.

Изучено влияние различных катализаторов на скорость полимеризации. Были испытаны органические основания (пиридин, триэтиламин, *четв.*-аммониевые основания), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub><sup>51, 52</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>1, 66</sup>. При добавлении катализаторов к жидкой недоокиси углерода полимеризация проходит бурно, часто со взрывом; в растворителе реакция протекает спокойно и постепенно. Лучшими катализаторами оказались пиридин и триэтиламин<sup>51</sup>. С хорошим выходом (80%) получают полимер и при облучении растворов недоокиси углерода в галогенсодержащих растворителях γ-лучами<sup>133</sup>.

Вопрос о строении полимера недоокиси углерода является предметом оживленной дискуссии со времени ее открытия до настоящего времени. Дильс предполагал, что красный полимер недоокиси углерода имеет полициклубутандионовую структуру<sup>68</sup>:



Более поздними исследованиями Шмидта с сотрудниками установлено, что в молекулу полимера входят также 5- и 6-членные лактонные кольца<sup>134</sup>. Циглер предложил для полимера недоокиси углерода поли-α-пироновую структуру<sup>135</sup>:



(II)

На основании изучения ИК спектров полимера и его метилового эфира, Хегар<sup>51</sup> отвергает как **I**, так и **II** структуры, отмечая также, что ни один из полученных полимеров не соответствовал составу  $[C_3O_2]_x$ . Однако Блейк с сотрудниками<sup>136-138</sup>, изучавшие структуру полимера недоокиси углерода, вновь предложили структуру, аналогичную **II**.

При рассмотрении предложенных структур необходимо учитывать, что вряд ли авторы имели дело с идентичными соединениями, так как условия получения полимера неодинаковы. Если Дильс<sup>1, 68</sup> и Хегар<sup>51</sup> получали полимер недоокиси углерода при 0° в присутствии химических катализаторов, то Блейк с сотрудниками<sup>115</sup> и другие авторы<sup>136</sup> проводили полимеризацию при температурах порядка 100°. По-видимому, поэтому столь различны и свойства полимеров недоокиси углерода<sup>48</sup>. Возможно, что авторы имели дело со структурами, аналогичными как **I**, так и **II**. Не исключено также и образование каких-то смешанных структур, что может быть, например, при дальнейшем присоединении недоокиси углерода к продуктам ее взаимодействия с енолами, где, подобно полимеризации, отмечено образование двух структур — с карбоксильной группой, аналогичной **I**<sup>51</sup>, и полипироновой, аналогичной **II**<sup>88</sup>.

В заключение еще раз следует отметить, что дальнейшее развитие химии недоокиси углерода является весьма перспективным как с теоретической, так и с практической точки зрения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Diels, B. Wolf, Ber., **39**, 689 (1906).
2. R. Grauer, Chimia, **14**, 11 (1960).
3. М. В. Волькенштейн, Усп. химии, **4**, 610 (1935).
4. A. Michael, Ber., **41**, 925 (1908).
5. G. G. LeFevre, J. Chem. Soc., **1935**, 1696.
6. A. Klemenc, R. Wechsberg, G. Wagner, Ztschr. phys. Chem., **A170**, 97 (1934).
7. O. Diels, P. Blumberg, Ber., **41**, 82 (1908).
8. O. Diels, P. Blumberg, Ber., **41**, 1233 (1908).
9. L. O. Brockway, L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **19**, 860 (1933).
10. H. Boersch, Wiener Ber., **11b**, **144**, 1 (1935).
11. R. L. Livingston, C. W. Ramachandra Rao, J. Am. Chem. Soc., **81**, 285 (1950).
12. H. Mackle, L. F. Sutton, Trans. Faraday Soc., **47**, 937 (1951).
13. R. L. Lord, J. N. Wright, J. Chem. Phys., **5**, 642 (1937).
14. A. D. Rix, J. Chim. Phys., **22**, 4291 (1954).
15. R. A. Long, F. S. Murfin, R. L. Williams, Proc. Roy. Soc., A, **223**, 251 (1954).
16. W. Engler, K. Kohlrusch, Ztschr. phys. Chem., **B34**, 214 (1936).
17. W. J. Lafferty, A. G. Maki, F. K. Plyler, J. Chem. Phys., **40**, 224 (1964).
18. А. П. Александров, В. И. Тюлин, В. М. Татевский, Опт. и спектроск., **7**, 38 (1964).
19. A. O. Diallo, P. Barchewitz, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **61**, 1296 (1964).
20. W. J. Lafferty, A. G. Maki, Chemistry, **37**, 19 (1964).



21. K. S. Pitzer, S. J. Strickler, J. Chem. Phys., **41**, 730 (1964).
22. G. Nagarajan, Indian J. Pure Appl. Phys., **2**, 179 (1964).
23. R. M. Badger, R. C. Barton, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **20**, 166 (1934).
24. H. R. Johnson, M. W. Stranberg, J. Chem. Phys., **20**, 687 (1952).
25. T. T. Broun, R. L. Livingston, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6084 (1952).
26. L. F. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, London, 1958.
27. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1965 г., стр. 198.
28. K. Venkateswarlu, M. G. Krishna Pillai, Ztschr. phys. Chem. N. F., **18**, 391 (1958).
29. K. Venkateswarlu, T. Thanalakshmi, Current Sci., **31**, 186 (1962).
30. J. K. O'Loane, J. Chem. Phys., **21**, 672 (1953).
31. M. Edwards, J. Williams, J. Chem. Soc., **1927**, 855.
32. A. Klemens, R. Wechsberger, G. Wagner, Monatsh., **66**, 337 (1935).
33. O. Diels, G. Meyerheim, Ber., **40**, 357 (1907).
34. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков, Высокомолекулярное соединение, **1**, 804 (1959).
35. H. Stock, H. Stolzenberg, Ber., **50**, 498 (1917).
36. К. А. Кобе, J. Chem. Educ., **8**, 232 (1931).
37. H. Thompson, Trans. Faraday Soc., **27**, 249 (1941).
38. A. Klemens, R. Wechsberg, G. Wagner, Z. Elektrochem., **40**, 488 (1934).
39. A. Klemens, G. Wagner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **239**, 1 (1938).
40. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, под ред. В. П. Глушко, АН СССР, 1962, т. 1, стр. 474, 486.
41. Н. Крепелка, V. Vebersik, Chim. Listy, **43**, 25 (1949).
42. O. Diels, L. Lalin, Ber., **41**, 3420 (1908).
43. H. Staudinger, St. Beresa, Там же, **41**, 4461 (1908).
44. Л. Б. Дашкевич, И. Петерек, Тр. ЛХФИ, **5**, 27 (1958).
45. H. Staudinger, H. Klever, Ber., **41**, 907 (1908).
46. E. Ott, K. Schmidt, Ber., **55**, 2126 (1922).
47. C. D. Hurd, F. J. Pillgrimm, J. Am. Chem. Soc., **55**, 757 (1933).
48. Л. Б. Дашкевич, В. А. Бувевич, Б. Е. Куваев, ЖОХ, **30**, 1946 (1960).
49. V. Maxia, S. Meloni, G. Parenti, M. Rollier, M. Secci, La Ricerca scient., **2**, 273 (1962).
50. H. Feuer, R. Miller, J. Org. Chem., **24**, 118 (1959).
51. G. Hegar, Beitrag zur Chemie des Kohlensuboxids. Zürich, 1961.
52. G. Nagelloch, F. Fess, Ber., **84**, 730 (1951).
53. E. Ott, Lib. Ann., **401**, 159 (1914).
54. Л. Б. Дашкевич, Е. Н. Куваева, Материалы научной конференции ЛХФИ, 1960 г., стр. 41.
55. Л. Б. Дашкевич, Радиохимия, **2**, 129 (1960).
56. A. Klemens, H. Hinterberger, H. Hofer, Naturwiss., **25**, 249 (1937).
57. P. Harteck, W. Groht, K. Fallings, Ztschr. Electrochem., **44**, 621 (1938).
58. Т. Квадбек, Химия и хим. технол., **1957**, № 6, 52.
59. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 377.
60. Л. Б. Дашкевич, Тр. ЛФХИ, **16**, 39 (1962).
61. Л. Б. Дашкевич, ДАН, **132**, 1309 (1960).
62. C. L. Wilson, J. Chem. Soc., **1935**, 492.
63. A. F. Potter, H. L. Ritter, J. Phys. Chem., **58**, 1040 (1954).
64. Л. Б. Дашкевич, В. Г. Бейлин, В. М. Сирая, ЖОХ, **32**, 2747 (1962).
65. I. N. Billman, Proc. Indiana Acad. Sci., **61**, 120 (1952).
66. O. Diels, Angew. Chem., **39**, 1025 (1926).
67. Л. Б. Дашкевич, В. А. Печенюк, ЖОХ, **35**, 284 (1965).
68. O. Diels, R. Beckmann, G. Tönnies, Lieb. Ann., **439**, 76 (1924).
69. Л. Б. Дашкевич, Е. Н. Куваева, Тр. ЛХФИ, **16**, 59 (1962).
70. H. Fraenkel-Conrat, J. Biol. Chem., **146**, 345 (1942).
71. М. Бэндер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», 1964, стр. 33.
72. O. Dielg, K. Hansen, Ber., **59**, 2555 (1926).
73. В. Г. Бейлин, Автореф. канд. дисс., Л., 1965 г.
74. A. Rauw, Rec. trav. chim., **55**, 215 (1936).
75. Л. Б. Дашкевич, ЖОХ, **30**, 3840 (1960).
76. Л. Б. Дашкевич, Тр. ЛФХИ, **11**, 94 (1960).
77. Л. Б. Дашкевич, Е. Н. Куваева, ЖОХ, **31**, 1669 (1961).
78. Л. Б. Дашкевич, В. Г. Бейлин, ЖОХ, **31**, 1671 (1961).
79. Л. Б. Дашкевич, В. Г. Бейлин, ЖОХ, **34**, 2808 (1964).
80. W. F. Ross, H. N. Christensen, J. Biol. Chem., **137**, 89 (1941).

81. W. R. Ross, L. S. Green, Там же, **137**, 105 (1941).
82. А. А. Трасу, W. R. Ross, Там же, **146**, 63 (1942).
83. В. Г. Бейлин, Л. Б. Дашкевич, М. А. Стрелкова, Химия дикарбонильных соединений, Рига, 1966 г., стр. 11.
84. Л. Б. Дашкевич, В. Г. Бейлин, Авт. свид. СССР № 176285.
85. K. C. Tsou, K. Hoegerle, C. F. Suttelen, J. Med. Chem., **6**, 435 (1963).
86. Л. Б. Дашкевич, В. Г. Бейлин, ЖОХ, **32**, 2423 (1962).
87. Л. Б. Дашкевич, Ф. Г. Шепель, Авт. свид. СССР № 162146.
88. E. Ziegler, H. Biemann, Monatsh., **93**, 34 (1962).
89. W. Reuser, Ber., **25**, 1194 (1892).
90. J. Van Alphen, Rec. trav. chim., **43**, 823 (1924).
91. Л. Б. Дашкевич, В. М. Сирая, ЖОХ, **32**, 2330 (1962).
92. E. J. Masters, M. Bogert, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2712 (1942).
93. C. F. Allen, J. van Allan, C. W. Wilson, Там же, **66**, 1805 (1944).
94. M. Ohta, J. Pharm. Soc. Japan, **71**, 1428 (1951).
95. S. Checchi, Gazz. chim. ital., **88**, 591 (1958).
96. Л. Б. Дашкевич, ЖОХ, **31**, 3723 (1961).
97. М. А. Абрамович, Н. М. Гинзбург, Тр. ЛХФИ, **16**, 63 (1962).
98. Л. Б. Дашкевич, Е. Н. Куваева, ЖОХ, **32**, 3768 (1962).
99. Л. Б. Дашкевич, Э. С. Корбелайнен, ЖОХ, **34**, 3427 (1964).
100. Л. Б. Дашкевич, Э. С. Корбелайнен, Е. Н. Куваева, М. М. Самолетов, см.<sup>83</sup>, стр. 42.
101. Э. С. Корбелайнен, Материалы научн. конф. ЛХФИ, 1966 г., стр. 13.
102. П. Б. Дашкевич, Э. С. Корбелайнен, Химия гетероциклических соединений, 1965, 595.
103. А. Ф. Мохие Эльдин, Автореф. канд. дисс., Хим.-фарм. ин-т, Л., 1965.
104. Van Alphen, Rec. trav. chim., **44**, 838 (1925).
105. H. P. Kaufman, Angew. Chem., **40**, 73 (1927).
106. T. Tsunaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **6**, 1 (1931).
107. V. Segers, Бельг. пат. 508085 (1952); С. А., **52**, 9218 (1958).
108. J. M. Quintilla, Исп. пат. 211285 (1953); С. А., **49**, 14812 (1955).
109. Л. Б. Дашкевич, В. М. Сирая, Материалы Всес. конф. по пятичленным гетероциклам, Ростов-на-Дону, 1962 г., стр. 35.
110. E. Ziegler, R. Wolf, Monatsh., **95**, 1061 (1964).
111. Л. Б. Дашкевич, ДАН, **145**, 95 (1962).
112. Л. Б. Дашкевич, В. М. Сирая, Тр. ЛФХИ, **16**, 202 (1962).
113. Л. Б. Дашкевич, ЖОХ, **32**, 2346 (1962).
114. Л. Б. Дашкевич, В. М. Сирая, Авт. свид. СССР № 152465.
115. H. Freund, Lieb. Ann., **379**, 27 (1910).
116. L. P. Ferris II, A. R. Ronzio, J. Am. Chem. Soc., **62**, 606 (1940).
117. A. Dox, L. Yoder, J. Am. Chem. Soc., **44**, 361 (1922).
118. Л. Б. Дашкевич, Е. Н. Куваева, Тр. ЛХФИ, **16**, 55 (1962).
119. H. Hopff, G. Hegar, Helv. chim. acta, **44**, 2016 (1961).
120. Т. Э. Заугг, Органические реакции, ИЛ, М., **8**, 392 (1956).
121. C. D. Hurd, D. E. Edward, I. R. Roach, J. Am. Chem. Soc., **66**, 293 (1944).
122. J. Billmann, G. Thipp, R. Gash, Там же, **62**, 770 (1940).
123. Л. Б. Дашкевич, Л. Г. Израилев, ЖОХ, **30**, 3060 (1960).
124. Л. Б. Дашкевич, Автореф. докт. дисс., хим.-фарм. ин-т, Л., 1966.
125. D. J. Gram, R. J. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2646 (1952).
126. J. Billmann, G. M. Smith, Там же, **74**, 3174 (1952).
127. Л. Б. Дашкевич, Е. И. Боксинер, ЖОХ, **28**, 2845 (1958).
128. Л. Б. Дашкевич, Б. Е. Куваев, ЖОХ, **29**, 2368 (1959).
129. Л. Б. Дашкевич, Л. Н. Кузьменков, ЖОХ, **29**, 2367 (1959).
130. Л. Б. Дашкевич, В. М. Сирая, Тр. ЛХФИ, **16**, 51 (1962).
131. K. Kobe, L. Reyerson, J. phys. Chem., **35**, 3025 (1931).
132. H. Staudinger, Die Ketene, Stuttgart, 1912, стр. 139.
133. P. Gosselain, P. Dufour, A. Vrancken, Бельг. пат. 632558 (1963).
134. L. Schmidt, H. P. Voch, U. Hoffmann, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **296**, 246 (1958).
135. E. Ziegler, H. Junen, H. Biemann, Monatsh., **92**, 926 (1961).
136. A. R. Blake, W. T. Eeles, P. P. Jenings, Trans. Faraday Soc., **60**, 691 (1964).
137. A. R. Blake, A. F. Hyde, Там же, **60**, 1775 (1964).
138. A. R. Blake, J. Chem. Soc., **1965**, 3866.
139. A. W. Lunt, L. S. Mumford, Там же, **1929**, 1711.