

54
А 81

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. А. А. ЖДАНОВА

На правах рукописи

Химический факультет

С. А. ПОРОШИНА

К ПРОБЛЕМЕ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ В ЦИКЛЕ

(Органическая химия 02.072)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Ленинград

1971

СК

Работа выполнена на кафедре Физической Органической химии химического факультета Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Государственного университета им. А. А. Жданова.

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор Т. А. Фаворская

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Я. М. Слободин

кандидат химических наук, ст. научный сотрудник

Л. А. Ремизова

Ведущее предприятие

Ленинградский Технологический институт им. Ленсовета

Автореферат разослан "5" апреля 1971 г.

Защита диссертации состоится 6 мая 1971 г. на заседании Ученого Совета химического факультета Ленинградского Государственного университета им. А. А. Жданова (Ленинград, Средний пр. д. 41/43)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. Горького Ленинградского Государственного университета им. А. А. Жданова (Ленинград, Университетская наб., д. 7/9)

Центральная научная
библиотека
Академии наук Кыргызской ССР

54

А 81

Гетероциклические соединения, содержащие в цикле тройную связь, методы их синтеза, их устойчивость и способность к различным превращениям до настоящего времени все еще мало изучены.

Рядом исследований отмечалось, что введение тройной связи в циклические соединения дает возможность получать дополнительную информацию как о тройной связи, так и о самой циклической структуре.

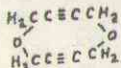
Существующие многочисленные методы синтеза циклических ацетиленовых соединений, содержащих тройную связь в цикле, можно разделить на две группы.

В основе первой, давно изучаемой группы, лежит введение тройной связи в готовый цикл. Жесткие условия проведения реакции (высокая температура, применение сильных оснований), а также склонность образующихся циклоалкинов в условиях реакции к ацетилен-аллендиеновой изомеризации и полимеризации ограничивает область применения этих методов.

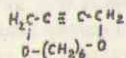
Принципиально отличная от нее вторая группа - внутримолекулярная циклизация открытых ацетиленовых соединений. Значение этого способа синтеза циклоалкинов, получившего развитие в последнее время, заключается не только в расширении возможностей синтеза напряженных ацетиленовых структур, но и в выяснении роли взаимного влияния тройной связи и остальной части молекулы на химическое поведение соединения.

Целью настоящего исследования является разработка методов получения ацетиленовых оксаоксикислот и изучение их способности к внутримолекулярной циклизации с образованием гетероциклических алкинов. Основные предпосылки осуществления условий, в которых эта циклизация была бы возможна, следующие.

Введение эфирного звена в исходное соединение позволило Леспио (1929г) и Зондгеймеру (1960г) получить ацетиленовый десятичленный гетероцикл с двумя тройными связями:



Метод внутримолекулярной циклизации был использован Требсом и Рестером (1960 г) при синтезе двенадцатичленного цикла с тройной связью:

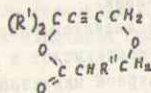


К настоящему времени уже получены восьмичленный карбоцикл с тройной и двумя двойными связями и десятичленный с двумя тройными и одной двойной связью, что свидетельствует о возможности введения в ацетиленовый цикл других планарных групп.

Рядом работ показано, что присутствие в структуре оксикислоты элемента жесткости, обеспечивающего сближенное расположение функциональных групп, позволяет получать лактоны любой величины.

Сравнение изменений в структуре цикла, вызванных включением двойной связи и лактонной группы, показывает, что введение последней более выгодно.

В качестве объектов нашего исследования мы выбрали девятичленные ацетиленовые лактоны:

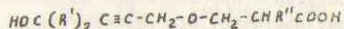


- где а). R' = H, R'' = H,
б). R' = H, R'' = CH₃,
в). R' = CH₃, R'' = H.

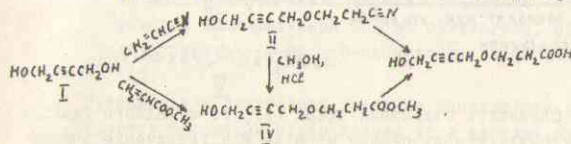
1. Синтез ацетиленовых оксаоксикислот и их свойства

Среди принципиально возможных путей получения ацети-

ленового лактона наиболее интересным нам представлялась лактонизация оксикислот типа:



Можно было полагать, что присоединение ацетиленовых γ -гликолей по активированной винильной группе производных акриловых кислот (в условиях реакции Михаэля) с последующим гидролизом получавшихся соединений явится методом получения кислот такого типа. Например:

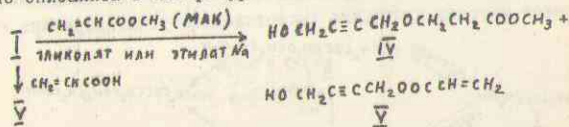


Цианэтирование первого представителя ацетиленовых γ -гликолей бутин-2-диола-1,4 (I) привело к образованию помимо ожидаемого нитрила 4-окса-8-оксохектин-6-карбоновой кислоты (II) продукта присоединения по обеим гидроксильным группам, отделить мовонитриа (II) от которого удалось лишь с помощью препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Проведение гидролиза нитрила (II) как в щелочной, так и в кислой среде в различных условиях показало, что он либо разлагается до исходного гликоля или осмоляется, либо возвращается неизменным. Поэтому переход от нитрила (II) к кислоте (III) был осуществлен метанолизом в присутствии сухого HCl с последующим гидролизом образующегося метилового эфира (IV).

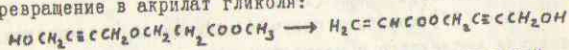
Эфир (IV) мог быть получен из гликоля в одну стадию реакцией последнего с метиловым эфиром акриловой кислоты (МАК). К началу нашего исследования в литературе отсутствовали сведения о взаимодействии ацетиленовых гликолей с эфирами акриловых кислот.

Предпринятое нами изучение этой реакции показало, что в условиях реакции Михаэля (катализатор: KOH, $RONa$) помимо основного процесса - присоединения по активированной винильной группе, протекает этерификация гликоля с образованием его акрилата (Y), строение которого доказано на основании данных его ЯМРН^{-I}, ИК- и УФ-спектров, а также химическим путем-этерификацией гликоля (I) акриловой кислотой по описанной в литературе методике:



Сложность отделения эфира (IV) от исходного гликоля обусловила использование избытка MAK. Увеличение выхода эфира (IV) наблюдалось при использовании в качестве катализатора гликолята натрия ($HOCH_2CH_2ONa$) или этилата натрия и проведении реакции без растворителя при температуре 30-50°. Разработанная методика позволяет легко выделить конечное соединение (IV) с хорошим выходом. Строение неопisanного в литературе эфира (IV) доказано идентификацией его с продуктом метанолиза нитрила (II). Данные ИК, ЯМРН^{-I}-спектров и элементарного анализа, а также совпадение физических констант соединения (IV), выделенного обоими путями, убедительно свидетельствовали о верности структуры, приписываемой полученному соединению (IV).

Эфир (IV) при нагревании в присутствии щелочных и кислых катализаторов в различных растворителях претерпевал превращение в акрилат гликоля:

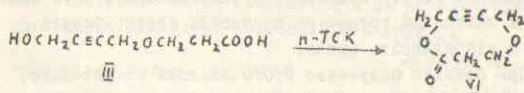


Присутствие апротонных дипольных растворителей

(диоксан, диметилсульфоксид и др.) ускоряло процесс превращения. Это вызвало необходимость отработки методики гидролиза эфира (IV) до кислоты (III). Варьирование условий (температуры, растворителя) и катализатора показало, что оптимальным вариантом проведения реакции, позволяющим получать кислоту (III) (и свести к минимуму образование V), является нагревание эфира (III) в водно-диоксановой среде с 12%-ной соляной кислотой. Аналитическое и спектральное исследование соединения, выделенного методом препаративной ТСХ на силикагеле, подтвердило его структуру -4-окса-8-оксоктин-6-карбоновой кислоты (III).

Нагревание или длительное хранение оксикислоты (III) сопровождается частичным превращением ее в акрилат бутадиен-2-диола-1,4 (V).

Исследование поведения оксикислоты при повышенной температуре в присутствии различных кислых реагентов (HCl, H₂SO₄, P₂O₅, п-толуолсульфокислоты (п-ТСК)) обнаружилось, что во всех случаях, в том числе и при использовании азетропной отгонки образующейся воды, протекает два процесса - внутримолекулярная циклизация и этерификация с образованием акрилата гликоля (V). Лишь применение п-ТСК и удаление образующейся воды в вакууме в токе CO₂ в виде азетропа с толуолом дало возможность провести реакцию по одному направлению - внутримолекулярной циклизации с образованием ацетиленового лактона:



Найденный молекулярный вес полученного соединения, близкий к рассчитанному для лактона 4-окса-8-оксоктин-

6-карбоновой кислоты, отвергает предположение о возможности полимерного характера соединения (VI). В ИК-спектре его полоса поглощения 1755 см^{-1} отвечает валентным колебаниям лактонной карбонильной группы, исчезновение поглощения в районе 2600 и 3400 см^{-1} и сигнала резонанса протонов гидроксильных групп (кислотной и спиртовой) $6,7 \mu\text{g}$ в его ЯМРН⁻¹-спектре свидетельствует об отсутствии в структуре полученного соединения (VI) гидроксильных групп. Уменьшение интенсивности сигнала $4,2 \mu\text{g}$ (с 4 Н в спектрах (IV) и (III) до 2 Н в спектре выделенного соединения) и появление отсутствовавшего в спектрах (IV и III) сигнала резонанса протонов сложноэфирной метиленовой группы $4,7 \mu\text{g}$ (2 Н) указывает на наличие в его структуре группировки $(\text{CH}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})$. Большая неустойчивость (VI) в кислой среде и образование при его гидролизе исходной оксаоксикислоты (III) - свидетельствует о лактонном характере (VI). Присутствие ацетиленовой связи в лактоне химически подтверждено качественной реакцией на симметрично замещенную тройную связь.

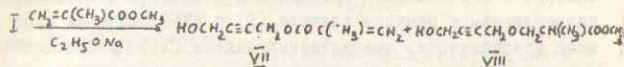
2. Влияние метильной группы в α -положении к карбонильной группе на стабильность цикла. Взаимодействие бутин-2-диола-1,4 и пропаргилового спирта с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот

В связи с неустойчивостью лактона 4-окса-8-оксиктин-6-карбоновой кислоты представилось интересным изучить влияние электронодонорного заместителя в α -положении к лактонной группе на прочность сложноэфирной связи и стабильность цикла.

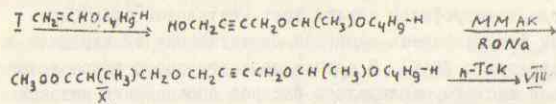
При попытке получения этого лактона по методике, описанной для лактона (VI), было обнаружено, что взаимодействие бутин-2-диола-1,4 (I) с метиловым эфиром метакриловой кислоты (ММАК) приводит к образованию мета-кри-

лата гликоля (VII).

Продукт присоединения по винильной группе (VIII) присутствует лишь в незначительном количестве

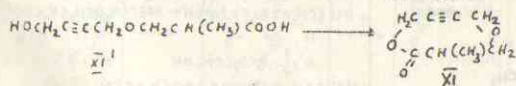


Только применение в качестве катализатора гликолята натрия и проведение реакции без растворителя с последующим выделением продукта из реакционной среды методом препаративной ТСХ позволило получить метиловый эфир 2-метил-4-окса-8-оксиктин-6-карбоновой кислоты (VIII). Это же соединение синтезировано нами и другим путем:



Выделенный при этом продукт оказался идентичным (VIII) (хроматографическая, спектральная аналогия и совпадение физических констант).

Эфир (VIII) еще в большей степени склонен к превращению в метакрилат гликоля (VII), чем эфир (IV) в акрилат гликоля (V). Поэтому гидролиз его (VIII) до 2-метил-4-окса-8-оксиктин-6-карбоновой кислоты (XI) удалось осуществить лишь нагреванием в вакууме с n -ТСК. Изучение циклизации оксикислоты (XI) в условиях образования лактона (VI) обнаружило заметное снижение скорости реакции (контроль ТСХ на силикагеле и по исчезновению полос поглощения валентных колебаний O-H групп):



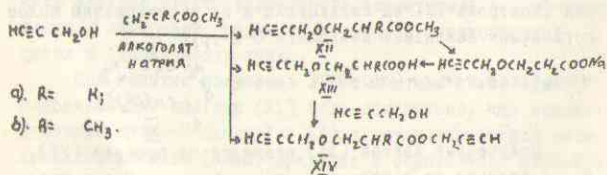
Полученный лактон (XI) оказался не прочнее (VI), но, в отличие от последнего, при действии следов кисло-

ты расщеплялся с образованием метакрилата бутин-2-диола-1,4 (VII).

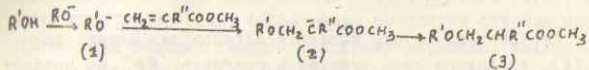
Таким образом, введение метильной группы в 4-положение к карбонильной вызвало ряд изменений: основным направлением в реакции гликоля (I) с ММАК оказался процесс этерификации, ацетиленовый лактон (XI) при расщеплении давал не исходную оксикислоту, а метакрилат гликоля; превращение эфира (VIII) в метакрилат гликоля (VII) происходило в присутствии следов кислого или щелочного катализатора без нагревания.

Реакция бутин-2-диола-1,4 (I) с другими эфирами метакриловой кислоты (трет.-бутиловым и пропаргильным) сопровождалась отсутствием продуктов перэтерификации, когда электрофилом служил трет.-бутиловый эфир (при этом фиксировалась заметная дезактивация электрофила в сравнении с ММАК). В случае пропаргильного эфира метакриловой кислоты наблюдалось быстрое образование метакрилата гликоля, продукты присоединения по винильной группе отсутствовали.

Для выяснения роли метилольной группы в нуклеофиле на направленность процесса было проведено сравнение поведения в аналогичных условиях бутин-2-диола-1,4 и пропаргильного спирта в реакции с метиловыми эфирами акриловой, метакриловой кислот и с акрилонитрилом. При этом взаимодействие пропаргильного спирта с акриловыми эфирами протекало сложно и может быть представлено следующей схемой:

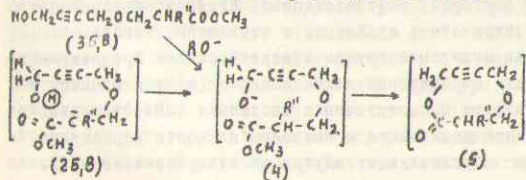


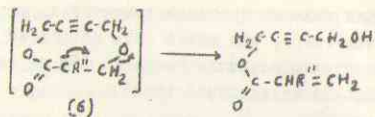
В обоих случаях гликоль проявлял значительно меньшую активность, чем спирт, что может быть объяснено с позиций понижения нуклеофильности реагента (I) за счет отрицательного эффекта метилольной группы:



- | | | |
|---|---|-------------------------|
| A) R = C ₂ H ₅ ; | R' = CH ₂ C≡CC ₂ H ₅ OH; | R'' = H; |
| B) R = CH ₂ C≡CC ₂ H ₅ OH; | R' = CH ₂ C≡CC ₂ H ₅ OH; | R'' = H; |
| В) R = CH ₂ C≡CC ₂ H ₅ OH; | R' = CH ₂ C≡CC ₂ H ₅ OH; | R'' = CH ₃ ; |
| Г) R = CH ₂ C≡CH; | R' = CH ₂ C≡CH; | R'' = H; |
| Д) R = CH ₂ C≡CH; | R' = CH ₂ C≡CH; | R'' = CH ₃ . |

Образование продуктов перэтерификации (XIV) при взаимодействии ацетиленового спирта с производными акриловых кислот легко представить как результат реакции, протекающей по межмолекулярному механизму (о чем свидетельствует и обнаружение в реакционной смеси кислоты (XIII)). Взаимодействие гликоля с теми же электрофилами в аналогичных условиях приводит к десятикратному увеличению выходов продуктов перэтерификации. Это явление можно объяснить изменением механизма образования продуктов этерификации в случае гликолей. Способность же эфиров (IX и VIII) превращаться в акрилаты гликоля дает основание предполагать следующий внутримолекулярный механизм протекания процесса перэтерификации гликолей:





Первой стадией его является образование алкоксиона (4), вызванное либо действием реагента RO^- на продукт присоединения по винильной группе (3Б,В), либо внутримолекулярным отщеплением протона в промежуточном состоянии (2Б,В).

Образовавшийся алкоксион (4) способен к внутримолекулярной атаке на углеродный атом карбонильной группы. Циклическое соединение (5), неустойчивое в условиях реакции расщепляется по простой эфирной связи (особенно легко этот процесс протекает в случае $\text{R}'' = \text{CH}_3$), что аналогично обратной реакции Михаэля. При этом происходит отщепление протона от углеродного атома, находящегося в α -положении к карбонильной группе. Присутствие метильной группы (3В) в некоторой степени экранирует акцепторное влияние карбонильной группы и снижает ее разрыхляющее действие на сложноэфирную связь. Напряжение в кольце (возрастающее при $\text{R}'' = \text{CH}_3$ благодаря возникновению дополнительных пространственных взаимодействий) приводит к расщеплению простой эфирной связи с образованием метакрилата гликоля. Большая термодинамическая выгодность образования разветвленных алкенов в сравнении с неразветвленными является одним из факторов, обуславливающих предпочтительное появление метакрилата в сравнении с акрилатом гликоля.

Роль метильной группы в первой стадии предложенного механизма - образовании алкоксиона - (4) заключается в дестабилизации промежуточного состояния (2В). Это приводит к повышенной активности и неизбирательности карбаниона (2В), что обуславливает внутримолекулярное отщепление

протона и образование алкоксиона (4). Аналогичное объяснение находит ускоряющее действие апротонных диполярных растворителей, способствующих дестабилизации и активации (2Б, В и 4), благодаря десольватации их растворителем, сольватирующим протонную компоненту. Этим может быть объяснено преимущественное образование акрилатов гликоля при проведении реакции гликоля с эфирами акриловых кислот в присутствии апротонных диполярных растворителей и благоприятное влияние последних на превращение эфиров (IУ и VII) в акрилаты гликоля (У и VII). Высказанное предположение о механизме реакции подтверждается полученными нами данными по расщеплению лактонов (VI и XI).

Таким образом, метильная группа, находящаяся в α -положении к карбонильной, в некоторой степени стабилизирует сложноэфирную связь, но не оказывает положительного влияния на устойчивость самого цикла.

3. Взаимодействие 2-метиллентин-3-диола-2,5 и ацетиленовых спиртов с производными акриловых кислот. Синтез ацетиленового цикла с геминальными метильными группами

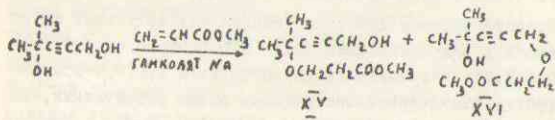
Стабилизирующее действие геминальных метильных групп отмечалось в ряду циклоажинов. В 1970 г. Кребсом были получены I, I, 4, 4-тетраметилтианихлогептин и I, I, 4, 4-тетраметилгептин, оказавшиеся значительно более устойчивыми, чем их незамещенные аналоги.

Рассмотрение моделей Бриглеба ацетиленового лактона с геминальными метильными группами у сложноэфирного углеродного атома показывает, что никаких дополнительных пространственных взаимодействий в сравнении с незамещенным лактоном не должно возникать в такой структуре. Значительный положительный эффект двух метильных групп должен экранировать в некоторой степени акцепторное действие тройной связи на сложноэфирную группу. Все это делало интересным

получение такого лактона.

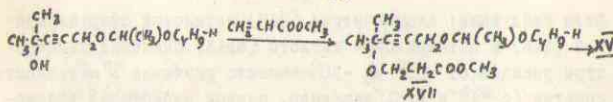
Применяя методику синтеза лактонов, разработанную нами для соединений (VI и XI), мы решили получить исходную 4-окса-8-метил-8-оксинонин-6-карбоновую кислоту гидролизом ее метилового эфира. Последний предполагалось получить взаимодействием 2-метилпентин-3-диола-2,5 с метиловым эфиром акриловой кислоты.

Исследования Назарова (1956 г), Захаровой (1958 г) и Логучевой (1953 г) реакции цианэтилирования ацетиленовых гликолей и спиртов привели к противоречивым представлениям относительно зависимости активности ацетиленового нуклеофила от характера его гидроксильной группы. Отмеченная ими повышенная активность дупервичного гликоля в сравнении с дутретичным гликсом в этой реакции давала основание предполагать, что реакция 2-метилпентин-3-диола-2,5 с МАК пойдет по одной (первичной) гидроксильной группе. Однако, хроматографическое (ТСХ) исследование реакционной смеси показало, что в ней находятся два соединения с очень близким значением R_f , что могло свидетельствовать о присутствии метиловых эфиров двух кислот:

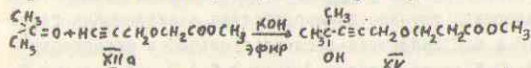


Для подтверждения этого предположения каждое из этих соединений (XV и XVI) было получено способом, в условиях которого образование второго соединения невозможно.

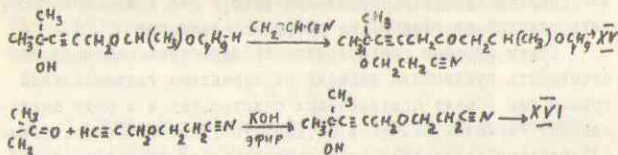
Эфир (XV) синтезирован взаимодействием ацетата гликоля с МАК и последующим снятием ацетальной защиты:



Эфир (XVI) выделен методом препаративной ТСХ из продуктов реакции ацетона с метиловым эфиром 4-оксагептин-6-карбоновой кислоты (XIIa) по Фаворскому:



Строение обоих эфиров доказано при помощи ЯМРН⁻¹ и ИК-спектроскопии, гидролизом их до соответствующих кислот и получением их метанолизом нитрилов соответствующих кислот в присутствии HCl (сухого):



Сравнение методом ТСХ смеси продуктов реакции гликоля с МАК и эфиров (XV и XVI), выделенных вышеприведенными путями, подтвердило предположение о прохождении реакции по обеим гидроксильным группам. Этот факт и противоречивые вышеприведенные литературные данные побудили нас изучить реакционную способность ацетиленовых спиртов в присоединении к соединениям с активированной винильной группой в зависимости от характера гидроксильной группы: 1) первичной в α-положении к тройной связи (пропаргиловый спирт), 2) первичный в β-положении к тройной связи (бугин-1-ол-4) и 3) третичный в α-положении к тройной связи (диметилэтинилкарбинол). Исследовавшиеся электро-

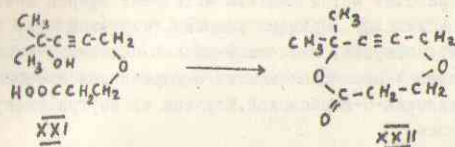
филь следующие: акрилонитрил (НАК), метиловый эфир акриловой (МАК) и метакриловой кислоты (ММАК). Снижение температуры реакции от $+30^{\circ}$ до -30° выявило различие в активности спиртов (с НАК и МАК, например, первый переставал взаимодействовать при -20° , второй при -30° , а третий уже при -15°), позволившее расположить их в следующий ряд:

диметилаэтилкарбинол < пропаргиловый спирт < бутин-1-ол-4

Аналогично изучено взаимодействие ацетиленовых гликолей с НАК и МАК. Найденная последовательность активности гликолей: 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 < 2-метилпентин-3-диол-2,5 < бутин-2-диол-1,4 и в данном случае обнаруживает то же соответствие с нуклеофильностью. Однако, активность гликолей значительно ниже, чем у спиртов (например, третичный спирт вступает во взаимодействие с НАК и МАК при -10° , двутретичный же гликоль не реагирует даже при $+30^{\circ}$).

Таким образом, проведенное исследование показало, что активность нуклеофила зависит от характера гидроксильной группы как в ряду ацетиленовых спиртов, так и в ряду ацетиленовых гликолей. Снижение активности гликолей по сравнению со спиртами может быть объяснено отрицательным эффектом метилольной группы, приводящим к понижению нуклеофильности.

Все это позволило найти условия, в которых 2-метилпентин-3-диол-2,5 реагирует с МАК только по первичной гидроксильной группе. Выделение метилового эфира 4-окса-8-метил-8-оксинин-6-карбоновой кислоты (XVI), полученного взаимодействием 2-метилпентин-3-диола-2,5 с МАК при 4° , в чистом виде было осуществлено обычной вакуумной перегонкой. Эфир (XVI) был гидролизован до соответствующей кислоты (XXI), которая в условиях вакуумной перегонки претерпевала циклизацию с образованием соединения идентичного тому, что было выделено при получении эфира (XVI) по реакции Фаворского в качестве одного из побочных продуктов



Данные элементарного анализа и изучение его ИК-спектра свидетельствовали о том, что полученное соединение представляет собой лактон - 4-окса-8-метил-8-оксинин-6-карбоновой кислоты (XXI). Существование его в сильно щелочной среде (условия реакции Фаворского), как и необходимость применения водного раствора сильной неорганической кислоты при гидролизе, свидетельствовало о его большей стабильности в сравнении с ацетиленовыми лактонами (VI и XI), что свидетельствует о стабилизации цикла двумя метильными группами у сложноэфирной группировки.

ВЫВОДЫ

I. Изучена реакция бутин-2-диола-1,4 с метиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот. Найдено, что в условиях реакции Михаэля помимо основного процесса - присоединения по винильной группе электрофила, протекает реакция этерификации гликоля с образованием соответствующих акрилата и метакрилата бутин-2-диола-1,4.

В случае метилового эфира метакриловой кислоты второй процесс становится основным.

2. Показана возможность превращения метилового эфира 4-окса-8-оксинин-6-карбоновой и 2-метил-4-окса-8-оксинин-6-карбоновой кислот в акрилат и метакрилат бутин-2-диола-1,4. Высказано предположение о механизме этого превращения, а также о механизме образования акрилатов гликоля (I) в его реакции с производными акриловых кислот.

3. Разработан метод синтеза метиловых эфиров ацетиленовых оксаоксикислот. Найдены условия гидролиза этих эфиров до соответствующих кислот: 4-окса-8-оксиктин-6-карбоновой, 2-метил-4-окса-8-оксиктин-6-карбоновой и 4-окса-8-метил-8-оксинин-6-карбоновой. Изучена их внутримолекулярная циклизация.

4. Получены впервые девятичленные ацетиленовые лактоны с тройной связью в цикле, соответствующие вышеуказанным ацетиленовым оксаоксикислотам, доказано их строение.

5. Установлено, что введение метильной группы в α -положение к карбонильной группе в структуру лактона стабилизирует сложнэфирную связь, но не оказывает заметного влияния на устойчивость самого лактона. Введение геминальных метильных групп в сложнэфирную группировку стабилизирует цикл.

6. Показано, что гидролиз лактонов 4-окса-8-оксиктин-6-карбоновой и 2-метил-4-окса-8-оксиктин-6-карбоновой кислот протекает легко в присутствии следов кислот и щелочей. При этом первый расщепляется по сложнэфирной связи с образованием исходной оксаоксикислоты, второй - по простой эфирной связи с образованием метакрилата бутин-2-диола-1,4.

7. Изучена реакционная способность ацетиленовых спиртов: пропаргилового, бутин-1-ола-4, диметиламинилкарбинола и ацетиленовых гликолей: бутин-2-диола-1,4; 2-метилпентин-3-диола-2,5 и 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 в реакции с активированными винильными соединениями. Установлено соответствие активности этих гидроксильных соединений с их нуклеофильностью.

Основной материал диссертации изложен в следующих работах:

1. Т.А.Фаворская, С.А.Порошина, ЖОрХ, 5, 2244 (1969)
2. Т.А.Фаворская, С.А.Порошина, ЖОрХ, 6, 1416 (1970)

3. Т.А.Фаворская, С.А.Порошина, ЖОрХ, 6, 2628 (1970)
4. Тезисы докладов Конференции молодых ученых химиков, посвященной 50-летию Советской власти. Ленинград, 1967.