

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА

A. B. Домбровский

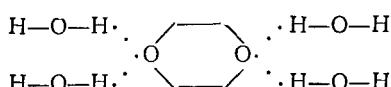
ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Молекулярные соединения диоксана с веществами, содержащими активные или подвижные атомы водорода	1453
2. Молекулярные соединения с галогенидами металлов	1454
3. Молекулярные соединения с галогенами	1456
4. Молекулярные соединения с окислами элементов	1458

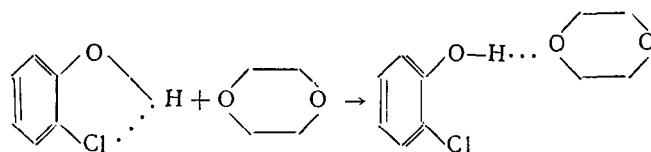
1,4-Диоксан, в отличие от изомерного ему 1,3-диоксана, обладает способностью образовывать молекулярные соединения (диоксанаты) со многими органическими и неорганическими веществами. Вопрос о строении диоксанатов, также как и молекулярных соединений других простых эфиров, нельзя считать окончательно выясненным. Полагают, что в зависимости от свойств простого эфира и аддепнда связь в молекулярных соединениях может осуществляться: а) за счет ван-дер-ваальсовых сил; б) при помощи донорно-акцепторного взаимодействия, приводящего к образованию оксониевых структур; в) водородных связей с веществами, содержащими активные или подвижные атомы водорода. Сыркин и Анисимов считают, что в диоксанатах в большей мере проявляется оксониевая структура, нежели, например, в молекулярных соединениях диэтилового эфира¹.

I. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИОКСАНА С ВЕЩЕСТВАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АКТИВНЫЕ ИЛИ ПОДВИЖНЫЕ АТОМЫ ВОДОРОДА

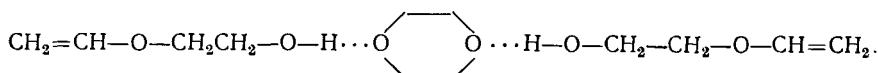
Свойство диоксана растворять или смешиваться с веществами, содержащими активные или подвижные атомы водорода, обычно связывают с образованием молекулярных соединений, осуществляемых за счет водородной связи. Изучение физико-химических свойств (упругость пара, плотность, теплота смешения) систем вода — диоксан²⁻⁵ подтверждает такую точку зрения. В частности, Федосьева, Осипов и Морозова⁴, на основании исследования теплот смешения диоксана с водой, считают, что диоксан образует с водой молекулярное соединение типа



Фрейман⁵ и Горди⁶, измеряя спектры поглощения в инфракрасной области растворов спиртов и фенолов в диоксане и в эфире, пришли к выводу, что НО-группы этих гидроксильных производных образуют с эфирными атомами кислорода связи типа водородных. Как известно в *o*-хлорфеноле НО-группа в силу орто-эффекта проявляет низкую реакционную способность. Если же к *o*-хлорфенолу добавить ~15% диоксана, реакционная способность НО-группы увеличивается⁷. Это явление объясняется тем, что в молекулах *o*-хлорфенола разрушается внутримолекулярная водородная связь, а вместо нее возникают новые водородные связи между атомами водорода НО-групп фенола и кислородными атомами диоксана.



Исследование спектров комбинационного рассеяния света, а также рефрактометрические измерения моновинилового эфира этиленгликоля в диоксане, проведенные Шостаковским и сотрудниками⁸, совершенно однозначно указывают на наличие межмолекулярных водородных связей:



В соединениях диоксана с органическими кислотами связь осуществляется тоже преимущественно за счет водородных связей. Коваленко, Трифонов и Тиссен⁹ на основании данных измерения вязкости, удельного веса, поверхностного натяжения и показателя преломления системы диоксан — уксусная кислота, считают, что в этом случае образуется диацетат:



С сильными кислотами образуются диоксанаты, которые в большинстве случаев представляют собой индивидуальные соединения с ясно выраженным температурой плавления. Такие диоксанаты легко разрушаются водой, что объясняется малым, по сравнению с водой, сродством диоксана к протону¹⁰. Меженный, изучавший диоксановые растворы хлористого водорода, показал^{11, 12}, что последний при 20° растворяется в диоксане до 45 мол. % с выделением тепла. При этом было установлено, что электропроводность растворов HCl в диоксане мала (менее $10^{-7}\omega^{-1}$) и уменьшается с разбавлением. Этот факт находится в соответствии с более ранними данными Мейзенгеймера¹³, который нашел, что диссоциация HCl в диоксане настолько мала, что ею можно пренебречь.

Фаворский¹⁴ впервые показал, что при смешении на холода эфирного раствора серной кислоты с диоксаном выпадает кристаллическое соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (т. пл. 101°). В работе¹⁵ было найдено, что на диаграмме плавкости системы диоксан — серная кислота имеется точка, соответствующая составу диоксаната, полученного Фаворским. Сыркин и Анисимов¹ изучили полярные свойства этого диоксаната и определили его дипольный момент, оказавшийся равным 4,63 D. Поскольку с увеличением разбавления диоксанового раствора поляризация соединения $\text{D} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^*$ растет, то это, по мнению авторов, указывает на образование в этом диоксанате не только водородных связей, но и оксениевых структур.

Пиросерная кислота образует диоксанат $\text{D}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, состав которого был установлен методом термического анализа^{16, 17}. С 70%-ной хлорной кислотой диоксан образует (на холода) диоксанат — кристаллический гидрат состава $\text{D} \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с т. пл. 80°^{18, 19}. Диоксанат фосфорной кислоты $\text{D} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (т. пл. 87°) рекомендуют²⁰ применять при проведении реакций в безводных средах. Описаны диоксанаты $3\text{D} \cdot 4\text{HNO}_3$ и $2\text{D} \cdot 2\text{HNO}_3$ ²¹.

2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ

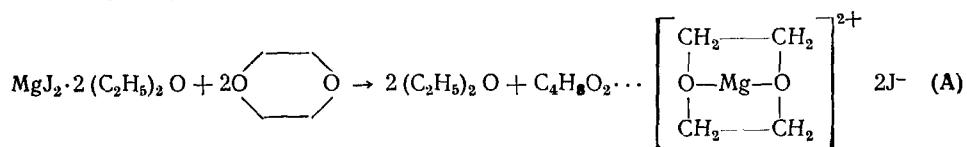
Известно большое число диоксанатов галогенидов металлов. Соединения с солями, содержащими иные анионы для диоксана, не характерны. Диоксанаты получаются при стоянии диоксана с галогенидами ме-

таллов в течение нескольких суток с последующим упариванием раствора над серной кислотой до кристаллизации, а также при смешении спиртовых растворов галогенидов металлов с диоксаном. Обычно получаются бесцветные или окрашенные кристаллические вещества, как правило, хорошо растворимые в спирте и в некоторых случаях в ацетоне или эфире. Водой такие диоксанаги разрушаются, а при нагревании происходит разложение с потерей диоксана.

Галогениды лития и цезия, начиная от фторидов и кончая йодидами, способны растворяться в диоксане²². Это свойство используется, в частности, при разделении солей лития от хлоридов и бромидов других щелочных металлов²³. Рейнбольдт и сотрудники²⁴⁻²⁶ установили, что диоксан с галогенидами щелочных металлов образует следующие диоксанаты: D·LiCl, D·LiBr, D₂·LiJ, D₃·NaJ, D·KJ, а также соединение D₂·NH₄J. Галогениды NaCl, KCl, NH₄Cl, NaBr, KBr и NH₄Br соединений с диоксаном не дают.

Описана большая группа диоксанагов галогенидов двухвалентных металлов²⁵⁻³³: D₂·MgCl₂, D₂·MgBr₂, D₂·MgJ₂, D·CaCl₂, D·CaBr₂, D·CaJ₂, D·SrBr₂, D₂·SrJ₂, D₂·BaJ₂, D₂·ZnCl₂, D₂·ZnBr₂, D₂·ZnJ₂, D·CdCl₂, D·2CdCl₂, D·CuCl₂, D·CuBr₂, D·HgCl₂, D₂·HgCl₂, D·HgBr₂, D₂·HgBr₂, D₂·HgJ₂, D₂·CrBr₂, D₂·MnBr₂, D₂·MnJ₂, D₂·FeCl₂, D₂·FeBr₂, D₂·FeJ₂, D₂·CoCl₂, D₂·CoBr₂, D₃·CoJ₂, D₄·CoJ₂, D·NiCl₂, D·NiBr₂, D·NiJ₂ и для ртутных солей псевдогалоидных групп³² D₂·Hg(CN)₂ и D₂·Hg(SCN)₂. Помимо указанных диоксанатов известно большое число соединений диоксана с металлогалоидгидратами³⁴ например: D·CuCl₂·H₂O, D₃·ZnCl₂·H₂O, D·CaCl₂·H₂O и др. Соли SrCl₂, BaCl₂ и BaBr₂ диоксанатов не образуют²⁵.

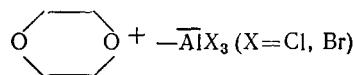
В группе галогенидов двухвалентных металлов тенденция образовывать диоксанаты и их устойчивость повышается от хлоридов к йодидам. Отмечено, что диоксанаты прочнее эфиратов. Так, Есафов³³ показал, что диоксан вытесняет этиловый эфир из эфирата йодистого магния, образуя весьма прочный диоксанат, структуру которого автор изображает в виде формулы (A):



Разрушение диоксаната (A) наступает лишь при 355—365°.

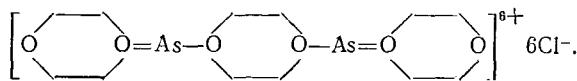
Представляют интерес диоксанаты галогенидов трехвалентных элементов. Диоксанат трехфтористого бора D·BF₃·2H₂O является настоящим солеобразным веществом с ионизированной донорно-акцепторной связью³⁵. С галогенидами алюминия диоксан образует несколько соединений. Так, при смешении диоксана с бромистым алюминием³⁶ образуется проводящий ток раствор, из которого через некоторое время выпадают кристаллы состава D·AlBr₃. Шека и Карлышева³⁷ получили диоксанаты D·AlCl₃ и D₂·AlCl₃ и определили для них значения дипольных моментов (μ), оказавшихся равными соответственно 5,19 D и 5,21 D. Ими также был определен $\mu=5,23$ D ранее полученного³⁶ диоксаната D·AlBr₃. Столь значительные величины μ указанных диоксанатов следуют объяснить тем, что в этих соединениях связь между атомом кислорода диоксана и атомом алюминия в значительной мере поляризована. Поэтому структуры таких диоксанатов могут быть изображены в виде общей формулы:

* Здесь и далее буквой D в формулах обозначен диоксан.



Показателен в этом отношении диоксанат $\text{D} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ ³⁷, существующий в бензольных растворах в виде недиссоциированных молекул. Дипольный момент этого диоксаната равен $4,62 \text{ D}$, что заставляет принять для него несимметричное строение $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{O} + -\overline{\text{Al}}_2\text{Br}_6$. Диоксанат

$\text{D} \cdot \text{SbF}_3$ предложено использовать в качестве мягкого фторирующего агента³⁸, который, например, при взаимодействии с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ образует смесь $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClF}_2$. Треххлористый мышьяк образует два диоксаната $\text{D} \cdot \text{AsCl}_3$ (т. пл. 68°)³⁹ и $\text{D}_3 \cdot \text{AsCl}_3$ (т. пл. 62°)⁴⁰. Последний диоксанат представляет собой ионное соединение, в комплексный катион которого входит мышьяк, а во внешней сфере находятся анионы хлора, которые могут быть осаждены из спиртового раствора азотнокислым серебром. Подобное осаждение, как известно, для AsCl_3 невозможно. В соответствии с этим строение диоксантихлормышьяка изображается⁴⁰ формулой:



При смешении бензольных растворов галогенидов четырехвалентных олова, титана или циркония с диоксаном образуются кристаллические диоксанаты $\text{D} \cdot \text{SnCl}_4$ ^{41, 42}, $\text{D}_2 \cdot \text{SnCl}_4$, $\text{D} \cdot \text{SnBr}_4$ ^{41, 43}, $\text{D}_2 \cdot \text{SnBr}_4$ ^{40, 43}, $\text{D} \cdot \text{TiCl}_4$ ⁴⁴, $\text{D}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ ^{44, 45}, D_2ZrCl_4 , D_2ZrBr_4 ⁴⁵, состав которых был определен на основании данных анализа и определения молекулярных весов методом криоскопии. Прочность диоксанатов тетрахлоридов элементов IV группы растет по мере увеличения ковалентного радиуса атома металла⁴⁵.

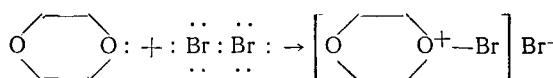
Смешанные магнийгалоидалкилы и магнийгалоидарилы, как впервые обнаружили Шленк и Шленк⁴⁶, образуют кристаллические диоксанаты, которые из эфирных растворов соединений Гриньара могут быть выделены осаждением диоксаном. В растворе при этом остаются диалкил- или соответственно диарилмагниевые соединения. Виттиг и сотрудники^{47, 48} описали большую группу диоксанатов с фенильными производными лития, бериллия, магния, цинка, кадмия и алюминия, например $\text{D}_2 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MgLi}] \text{D}_5 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AlLi}]$ и др.

Диксанаты галогенидов металлов находят применение в органическом синтезе. В литературе имеются указания⁴⁹, что диоксанаты галогенидов алюминия, цинка, олова и железа используются в качестве катализаторов реакций между фумаровой кислотой и бутиловым спиртом, фумаровой кислотой и триэтиленгликолем, глицерином и др. Устойчивый кристаллический диоксанат литийборгидрида $\text{D} \cdot \text{LiBH}_4$ ⁵⁰, получающийся смешанием диоксана с раствором LiBH_4 в тетрагидрофуране (выход 86%), с успехом используется для восстановления сложных эфиров и выгодно отличается от мало устойчивого литийборгидрида.

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГАЛОГЕНАМИ

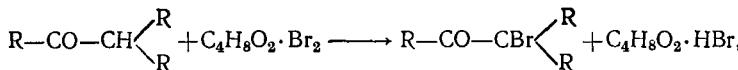
О реакциях диоксана с фтором литературных данных нет. С бромом, йодом и интергалогенидами диоксан образует хорошо кристаллизующиеся молекулярные соединения. Если на холода прибавлять к диоксану бром, то с количественным выходом получается кристаллический оранжевого цвета диоксан дигромид $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2$ ^{14, 43, 51}. Диоксандиийодид $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{J}_2$ ^{1, 14, 43, 52} образуется в виде темноокрашенных кристаллов при смеше-

ния эфирного раствора йода с диоксаном и последующем испарении растворителей. Устойчивость диоксанатов галогенидов (прочность связи кислород — галоген) зависит от поляризации молекул галогена: чем в большей мере молекулы галогена способны поляризоваться, тем прочнее оказывается молекулярное соединение. Методом спектрофотометрии Лилич и Преснякова⁵³ определили величины констант прочности (K_s) для 0,01 молярных растворов диоксанатов галогенидов и интергалидов в четыреххлористом углероде (см. таблицу). Полученные ими величины K_s находятся в соответствии с поляризационной способностью галогенов. Для соединений с интергалидами K_s значительно больше по сравнению с константами диоксанатов брома и йода, что полностью согласуется с высокой степенью поляризации ClJ и BrJ. Сыркин и Анисимов¹ определяли и сопоставили электронную поляризацию и дипольные моменты $D \cdot Br_2$, и $D \cdot J_2$ при бесконечном разбавлении и пришли к выводу, что диоксандибромид является в значительной мере ионизированным соединением

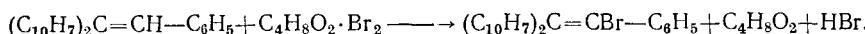


Это подтверждается также тем, что в кристаллическом диоксандибромиде расстояние между атомами брома равно 2,31 Å⁵⁴ вместо 2,28 Å в молекулярном броме.

Сравнительно с недавних пор диоксандибромид приобрел значение как специфический бромирующий агент. Для этой цели он впервые был применен Яновской⁵⁵. При взаимодействии эквимолекулярных количеств диоксандибромида и карбонильного соединения в эфирном растворе или без растворителя с хорошими выходами получаются α -бромпроизводные альдегидов и кетонов^{55–63}:



R может быть атомом водорода, алкильным или гетероциклическим радикалом. Было описано заместительное бромирование спирановых соединений⁶⁴. Мягким бромирующим агентом оказался диоксандибромид по отношению к непредельным соединениям^{65–67}, которые гладко присоединяют бром по кратным углерод-углеродным связям. Вместе с тем при взаимодействии диоксандибромида с триарилэтиленами имеет место винильное замещение единственного Н-атома этилена на бром. Например^{68, 69}:



Бензол не бромируется диоксандибромидом даже при нагревании, но толуол уже при 40° почти с количественным выходом образует *p*-бромтолуол^{55, 62}. Фенол и его эфиры^{55, 64, 70, 71}, в зависимости от соотношения применяемого реагента, даютmono- или дигромзамещенные продукты. Аналогичным образом реагируют ароматические амины (анилин, толуидины) и их N-производные^{62, 72}, N-ариламиды сульфокислот⁷³. Такие ацидофобные соединения как фуран, тиофен, производные пиррола, индол, 2-метилицинол, которые с обычными бромирующими агентами реагируют с различными осложнениями, с диоксандибромидом образуют

ТАБЛИЦА

Диоксанаты галогенидов

$D \cdot X_2$	T. пл., °C	K_s	μ_D
$D \cdot Br_2$	66	3,75	1,3
$D \cdot J_2$	85	10,5	0,95
$D \cdot BrJ$	58	163	—
$D \cdot ClJ$	65	632	—

почти с количественными выходами монобромзамещенные производные в ядре гетероцикла^{55, 62}.

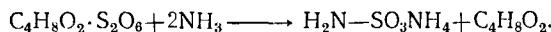
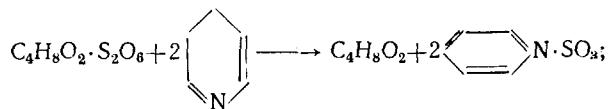
Диоксандийодид, по-видимому, не обладает йодирующими свойствами⁷⁴. Для заместительного йодирования Терентьев, Беленький и Яновская⁶² применили молекулярное соединение диоксана с хлористым йодом $C_4H_8O_2 \cdot ClI$. При помощи этого агента ими было осуществлено йодирование фенола, салициловой кислоты, β -нафтола, резорцина и 2-мегилиндола. С вполне удовлетворительными выходами были получены монойодзамещенные указанных соединений.

4. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОКИСЛАМИ ЭЛЕМЕНТОВ

С окислами азота диоксан образует кристаллический диоксанат $D \cdot N_2O_4$, который был применен для нитрозирования непредельных соединений⁷⁵. С сернистым ангидридом^{76, 77} получены диоксанаты $D \cdot SO_2$ и $D \cdot 2SO_2$, которые предложено⁷⁸ использовать в качестве фумигантов. Описан диоксанат с окислом рения $Re_2O_7 \cdot 3C_4H_8O_2$ ⁷⁹.

Наиболее интересным и практически важным оказался диоксанат серного ангидрида — диоксансульфотриоксид, полученный впервые Сьютером и сотрудниками⁸⁰ и примененный ими для сульфирования органических соединений. Прямое действие серного ангидрида на диоксан при обычных условиях приводит к его деструкции и осмолению. Однако на холода при смешении растворов серного ангидрида (например в дихлорэтане) с диоксаном образуется кристаллический диоксанат — диоксансульфотриоксид состава $D \cdot S_2O_6$ ⁸¹.

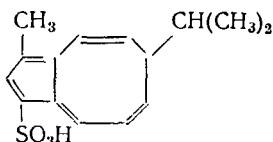
Недавно Меженный и Ковганич⁸² предложили получение диоксансульфотриоксида путем непосредственного взаимодействия паров диоксана с газообразным серным ангидридом. В отсутствие влаги диоксансульфотриоксид сохраняется без заметного разложения в течение нескольких недель, устойчив до 80°, но при дальнейшем повышении температуры бурно разлагается с выделением сернистого газа. В дихлорэтане, бензоле, лигроине практически не растворяется, но хорошо растворим в диоксане и, видимо, существует в виде $D \cdot S_2O_6$, что находится в соответствии с данными Меженного и Мартыненко⁸³, которые методом криоскопии нашли, что серный ангидрид в сильно разбавленных растворах диоксана имеет удвоенный молекулярный вес и что такие растворы совершенно не проводят электрический ток. Вода немедленно разлагает диоксанат на серную кислоту и диоксан. С пиридином⁸⁴ и аммиаком⁸⁵ он реагирует бурно и с сильным разогреванием, образуя соответственно пиридинсульфотриоксид и сульфамат аммония:



Диоксансульфотриоксид оказался замечательным сульфирующим агентом в применении ко многим так называемым ацидофобным⁸⁶ органическим веществам, которые при действии обычных сульфирующих агентов, как правило, не сульфируются, а осмоляются, полимеризуются и т. п. Сульфирование диоксансульфотриоксидом протекает в мягких условиях, обычно при 0—20° в среде индифферентного растворителя (в дихлорэтане, метиленхлориде, эфире). В результате реакции получаются диоксановые соли сульфокислот, которые легко разлагаются на сульфокислоту и диоксан, а со щелочами или карбонатами образуют легко выделяемые соли сульфокислот.

При помощи диоксансульфотриоксида было осуществлено сульфирование алканов^{80, 87—89}, алкинов⁸¹, циклических алканов^{90—92}. При

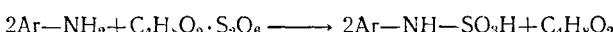
сульфирований непредельных жирноароматических соединений (например, стирол и его производные) сульфогруппа вступает не в ароматическое ядро, а в боковую цепь^{93–100}. Ароматические углеводороды бензол и *m*-ксилол⁸⁰ сульфируются при 20° с количественными выходами в соответствующие моносульфокислоты. Описано сульфирование нафталина⁸⁰, тетралина¹⁰¹, актрацена и гвайзулена¹⁰². Последний с выходом 53% дает сульфокислоту строения:



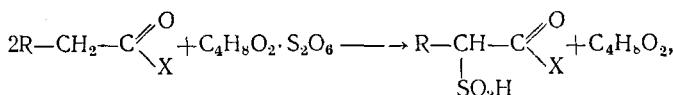
Спирты и фенол^{103–104} быстро и с количественным выходом образуют кислые эфиры серной кислоты



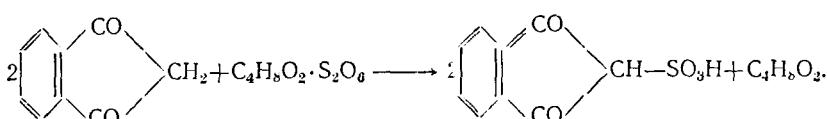
Эта реакция используется¹⁰⁵ для получения солей сульфоэфиров высших спиртов, являющихся поверхностью-активными веществами. Кроме того, на основе этой реакции предложен метод количественного определения одно- и многоатомных спиртов^{104, 106}. Аналогичным образом первичные ароматические амины при взаимодействии с диоксансульфотриоксидом количественно превращаются в сульфаминовые кислоты^{104, 107}



Диоксансульфотриоксид оказался эффективным и вместе с тем специфическим сульфирующим агентом по отношению к алифатическим альдегидам^{55–108}, кетонам^{55, 60, 108–111}, в том числе и циклическим^{55, 108} и карбоновым кислотам и их производным^{112, 113}. При сульфировании этих классов органических соединений на сульфогруппу замещаются α -водородные атомы и образуются соответствующие сульфокислоты:

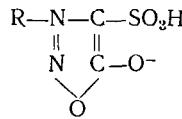


где X = H, Alk, OH, OAlk. В зависимости от соотношения реагентов могут быть получены α -моно- и α, α' -дисульфокислоты. Аналогично идет сульфирование ацетонитрила и изовалеронитрила¹¹². 1,3-Дикетоны: 2-фенилиндандинон-1,3; димедон; 5-фенилциклогександинон-1,3; перинафтдиндинон-1,3 и дibenзосилметан^{114, 115} сульфируются с замещением одного H-атома метиленовой группы на сульфогруппу (выходы 70–80%). Например, для инданиона-1,3 реакция проходит согласно уравнению:



Большинство гетероциклических соединений, как известно, являются типичными ацидофобными веществами. Но, как показали Терентьев и Яновская^{116, 117}, пиррол и тиофен, а также их алкильные производные сульфируются диоксансульфотриоксидом, давая с хорошими выходами моно-C-сульфокислоты. При реакции с сидронами¹¹⁸ на сульфогруппу

замещается единственный атом водорода в гетероциклическом кольце в результате образуются сульфокислоты общей формулы:



ЛИТЕРАТУРА

1. Я. К. Сыркин, К. М. Анисимова, ДАН, **59**, 1457 (1948).
2. А. Е. Маковецкий, ЖРХО, **40**, 752 (1908).
3. F. Novotka, R. Chaefter, D. Dreisbach, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2264 (1936).
4. Н. Н. Федосьева, О. А. Осипов, Г. К. Морозова, ЖХО, **24**, 1540 (1954).
5. R. Geitapp, C. r., **204**, 41 (1937).
6. W. Gordy, J. Am. Chem. Soc., **60**, 605 (1938).
7. М. Батнев, ДАН, **40**, 277 (1938).
8. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, П. В. Тюпава, А. Д. Матвеева, ДАН, **89**, 93 (1953).
9. К. Н. Коваленко, Н. А. Трифонов, Д. С. Тиссен, ЖХО, **26**, 403 (1956).
10. E. Braude, E. Stegeman, Nature, **161**, 169 (1948).
11. Я. Ф. Меженный, ЖХО, **24**, 1945 (1954).
12. Я. Ф. Меженный, ЖХО, **24**, 2127 (1954).
13. H. Meisenheimer, Ann., **482**, 130 (1930).
14. A. E. Faworsky, ЖРХО, **38**, 741 (1906).
15. Я. Ф. Меженный, ЖХО, **26**, 375 (1956).
16. Я. Ф. Меженный, ЖХО, **18**, 2037 (1948).
17. Я. Ф. Меженный, ЖХО, **26**, 1371 (1956).
18. R. K. Summerville, J. N. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2364 (1935).
19. C. Smets, C. A., **31**, 1815 (1937).
20. E. Beuerg, J. Am. Chem. Soc., **66**, 303 (1944).
21. J. Alphen, Rec. trav. Chem. Pays-Bas, **49**, 1040 (1930).
22. K. H. Meyer, M. Dunkel, Ztschr. physik. Chem. Bodenstein-Festband, **1931**, 553; C. A., **25**, 5332 (1931).
23. A. Sinka, Ztschr. anal. chem., **80**, 430 (1930).
24. H. Reinboldt, A. Luyken, H. Schmittmann, J. pr., **148**, 81 (1937).
25. H. Reinboldt, A. Luyken, H. Schmittmann, J. pr., **149**, 30 (1937).
26. H. Reinboldt, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2535 (1941).
27. E. Paterno, R. Spallino, Atti Real. Ac. Lincei, (5), **16**, 1, 89 (1907).
28. S. R. Juhast, L. F. Yntema, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3522 (1940).
29. L. F. Yntema, там же **63**, 2535 (1941).
30. J. Skarulis, J. Ricci, там же **63**, 3429 (1941).
31. J. L. Crenshaw, A. C. Sore, N. Finkelstein, R. Rogan, там же **60**, 2308 (1938).
32. K. Brandt, J. Türrk, Pharm. Zentralhalle, **77**, 591 (1936); C. A., **31**, 2124 (1937).
33. В. И. Есафов, ЖХО, **28**, 1218 (1958).
34. F. Reiff, Ztschr. anorg. allg. Chem., **208**, 321 (1932); C. A., **27**, 653 (1933).
35. H. Meerwein, Ber., **66B**, 411 (1933).
36. Я. Ф. Меженный, ЖХО, **16**, 447 (1946).
37. И. А. Шека, К. Ф. Карлышева, ЖХО, **21**, 834 (1951).
38. Н. М. Hendlet, R. H. Glasier, D. W. Breck, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3845 (1953).
39. М. Малиновский, ЖХО, **10**, 1202 (1940).
40. G. O. Doak, J. Am. Pharm. Assoc., **23**, 541 (1934); C. A., **29**, 2396 (1935).
41. Т. Сумарокова, Ю. Невская, Э. Ярумухамедова, ЖХО, **30**, 1705 (1960).
42. T. J. Lane, P. A. MacCusker, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2076 (1942).
43. H. Reinboldt, R. Boy, J. pr. Chem. (2), **129**, 268, 273 (1931).
44. Р. М. Hamilton, R. Meweth, H. H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2881 (1953).
45. О. А. Осипов, Ю. Б. Клегник, ЖХХ, **2**, 406 (1957).
46. W. Schlenk, Wilh. Schlenk, Ber., **62**, 920 (1929).
47. G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, Ann., **571**, 167 (1951).
48. G. Wittig, O. Bub, Ann., **566**, 113 (1950).
49. Wm. B. Jonston, Am. pat. 2257384; C. A., **36**, 963 (1942).
50. R. Paul, N. Joseph, Bull., **1953**, 758.
51. A. Würtz, Ann. chim., **69** (3), 323 (1863).
52. E. Paterno, L. Spallino, Gazz., **37**, 1, 107 (1907).
53. Л. С. Лилич, О. Е. Преснякова, Уч. зап. ЛГУ, 1953, № 163, сер. Хим. наук, в. 12, 3.
54. O. Hessel, J. Hvelslef, Acta Chem. Scand., **8**, 873 (1954).
55. Л. А. Яновская, ДАН, **71**, 693 (1950).
56. Л. А. Яновская, А. П. Терентьев, ЖХО, **22**, 1598 (1952).
57. Т. И. Темникова, Н. А. Ошева, ЖХО, **28**, 3324 (1958).

58. Л. В. Соколова, Г. А. Франгуляк, Н. Н. Суворов, ЖОХ, **26**, 3399 (1956).
 59. I. D. Billimoria, N. F. MacLaglen, J. Chem. Soc., **1954**, 3257.
 60. А. Н. Несмиянов, К. А. Печерская, Т. П. Толстая, Уч. зап. МГУ (1950), в. 132, кн. 7, 66.
 61. О. К. Никифорова, Н. Н. Суворов, ЖОХ, **28**, 1984 (1958).
 62. А. П. Терентьев, Л. И. Беленький, Л. А. Яновская, ЖОХ, **24**, 1265 (1954).
 63. И. В. Мачинская, А. С. Подберезкина, ЖОХ, **28**, 3299 (1958).
 64. А. А. Пономарев, А. Д. Пошехонова, ЖОХ, **30**, 147 (1960).
 65. А. В. Домбровский, ЖОХ, **24**, 610 (1954).
 66. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, А. М. Юркевич, Е. Е. Хаскина, ЖОХ, **23**, 746 (1953).
 67. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, А. М. Юркевич, Е. Е. Хаскина, Л. И. Обренкова, Вестн. МГУ, **1953**, № 6, 121.
 68. А. М. Халецкий, А. Я. Каплан, ЖОХ, **26**, 431 (1956).
 69. А. М. Халецкий, А. Я. Каплан, ЖОХ, **26**, 434 (1956).
 70. Л. А. Яновская, А. П. Терентьев, Л. И. Беленький, ЖОХ, **22**, 1954 (1952).
 71. В. С. Карпинский, В. Д. Ляшенко, ЖОХ, **30**, 154 (1960).
 72. Г. М. Косолапов, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3596 (1953).
 73. А. Г. Косцова, ЖОХ, **29**, 3799 (1959).
 74. А. В. Домбровский, В. П. Денисенко, ЖОХ, **25**, 2213 (1955).
 75. J. Crowder, Am. pat. 2407315; C. A., **40**, 6092³ (1946).
 76. F. L. Campbell, W. C. Fernelius, Am. pat. 2381257; C. A., **40**, 163³ (1946).
 77. N. Albertson, W. Fernelius, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1687 (1943).
 78. L. Campbell, W. C. Fernelius, Am. pat. 2413408; C. A., **41**, 1382g (1946).
 79. H. Nechamkin, A. N. Kurtz, C. F. Hiskey, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2828 (1951).
 80. С. М. Suter, Р. В. Evans, J. M. Kiefer, Там же, **60**, 538 (1938).
 81. А. В. Домбровский, Г. М. Прилуцкий, ЖОХ, **25**, 1943 (1955).
 82. Я. Ф. Меженный, Н. Я. Ковганич, ЖОХ, **30**, 1755 (1960).
 83. Я. Ф. Меженный, Е. А. Мартыненко, ЖОХ, **18**, 2042 (1948).
 84. А. В. Домбровский, Г. М. Прилуцкий, Уч. зап. Черновицк. ГУ, **17**, сер. хим. в. 3, 39 (1955).
 85. H. H. Sisler, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3392 (1939).
 86. А. П. Терентьев, Вестн. МГУ, **1947**, № 6, 9.
 87. С. М. Suter, I. D. Malkevits, J. Am. Chem. Soc., **63**, 978 (1941).
 88. С. М. Suter, I. D. Malkevits, S. A. Gschier, Там же, **63**, 1594 (1941).
 89. F. G. Bordwell, O. E. Osborg, Там же, **81**, 1995 (1959).
 90. R. T. Arnold, J. D. Dowdal, Там же, **70**, 2590 (1948).
 91. R. Sperling, J. Chem. Soc., **1949**, 1925, 1926.
 92. F. G. Bordwell, M. L. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3957 (1954).
 93. F. G. Bordwell, C. M. Suter, I. M. Holbert, C. S. Rondestvedt, Там же, **70**, 3851 (1948).
 94. F. G. Bordwell, M. L. Peterson, C. S. Rondestvedt, Там же, **76**, 3945 (1954).
 95. F. G. Bordwell, C. S. Rondestvedt, Там же, **70**, 2429 (1948).
 96. W. E. Truce, P. Gundberg, Там же, **72**, 2401 (1950).
 97. С. М. Suter, W. E. Truce, Там же, **66**, 1105 (1944).
 98. F. G. Bordwell, C. M. Suter, A. M. Webber, Там же, **67**, 827 (1945).
 99. F. G. Bordwell, M. L. Peterson, Там же, **81**, 2000 (1959).
 100. W. E. Truce, C. H. Suter, Там же, **70**, 3851 (1948).
 101. Е. Гудринице, И. Лиелбраедис, Уч. зап. Латв. унив., **22**, 115 (1958); РЖХим, 34855 (1958).
 102. W. Treibs, W. Schrotth, Ann., **586**, 202 (1954).
 103. А. П. Терентьев, В. М. Потапов, ЖОХ, **26**, 1225 (1956).
 104. А. П. Терентьев, Н. Б. Куплетская, ДАН, **90**, 807 (1953).
 105. С. М. Suter, Am. pat. 2098114; C. A., **32**, 191 (1938).
 106. А. П. Терентьев, Н. Б. Куплетская, ЖОХ, **26**, 451 (1956).
 107. А. П. Терентьев, Н. Б. Куплетская, Э. В. Андреева, ЖОХ, **26**, 881 (1956).
 108. W. M. Trice, C. S. Alfieri, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2740 (1950).
 109. А. П. Терентьев, В. М. Потапов, В. М. Демьянович, ЖОХ, **29**, 949 (1959).
 110. А. В. Домбровский, ДАН, **81**, 411 (1951).
 111. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, ЖОХ, **30**, 1043 (1960).
 112. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, А. М. Берлин, Е. А. Борисов, Вестн. МГУ, **1953**, № 6, 117.
 113. W. E. Trice, C. E. Olson, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1651 (1953).
 114. Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис, Г. Я. Ванаг, ДАН, **110**, 786 (1956).
 115. Э. Ю. Гудринице, А. Ф. Иевиньш, Я. Г. Ванат, ЖОХ, **29**, 995 (1959).
 116. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, П. Б. Терентьев, Вестн. МГУ, **1950**, № 2, 83.
 117. А. П. Терентьев, Г. М. Кадатский, ЖОХ, **23**, 251 (1953).
 118. В. Г. Яшунский, В. Ф. Васильева, Ю. Н. Шейнкер, ЖОХ, **29**, 2712 (1959).
- г. Черновцы, Гос. университет,
хим. фак.