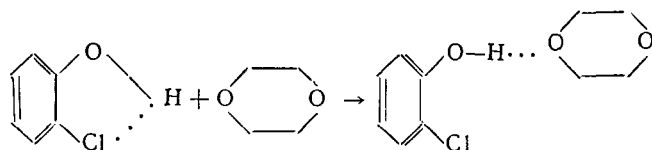
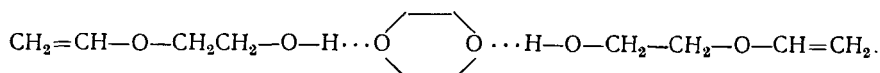


Фрейман<sup>5</sup> и Горди<sup>6</sup>, измеряя спектры поглощения в инфракрасной области растворов спиртов и фенолов в диоксане и в эфире, пришли к выводу, что НО-группы этих гидроксильных производных образуют с эфирными атомами кислорода связи типа водородных. Как известно в *о*-хлорфеноле НО-группа в силу орто-эффекта проявляет низкую реакционную способность. Если же к *о*-хлорфенолу добавить ~15% диоксана, реакционная способность НО-группы увеличивается<sup>7</sup>. Это явление объясняется тем, что в молекулах *о*-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 сотрудниками<sup>8</sup>, 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 Тиссен<sup>9</sup> 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 выраженными температурами плавления. Такие диоксанаты легко разрушаются водой, что объясняется малым, по сравнению с водой, сродством диоксана к протону<sup>10</sup>. Меженный, изучавший диоксановые растворы хлористого водорода, показал<sup>11, 12</sup>, 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 Мейзенгеймера<sup>13</sup>, который нашел, что диссоциация HCl в диоксане настолько мала, что ею можно пренебречь.

Фаворский<sup>14</sup> впервые показал, что при смешении на холоду 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 работе<sup>15</sup> было найдено, что на диаграмме плавкости системы диоксан — серная кислота имеется точка, соответствующая составу диоксаната, полученного Фаворским. Сыркин и Анисимов<sup>1</sup> 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 оксо-ниевых структур.

Пироксерная кислота образует диоксанат  $\text{D}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , состав которого был установлен методом термического анализа<sup>16, 17</sup>. С 70%-ной хлорной кислотой диоксан образует (на холоду) диоксанат — кристаллический гидрат состава  $\text{D} \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с т. пл. 80°<sup>18, 19</sup>. Диоксанат фосфорной кислоты  $\text{D} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (т. пл. 87°) рекомендуют<sup>20</sup> применять при проведении реакций в безводных средах. Описаны диоксанаты  $3\text{D} \cdot 4\text{HNO}_3$  и  $2\text{D} \cdot 2\text{HNO}_3$ <sup>21</sup>.

## 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ

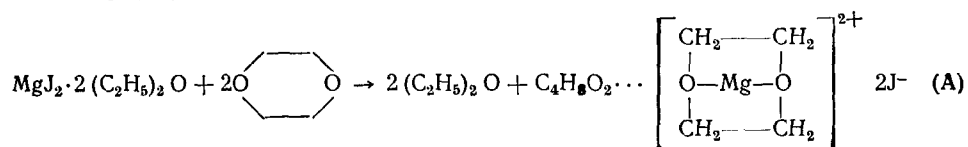
Известно большое число диоксанатов галогенидов металлов. Соединения с солями, содержащими иные анионы для диоксана, не характерны. Диоксанаты получают при стоянии диоксана с галогенидами ме-

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 диоксаны разрушаются, а при нагревании происходит разложение с потерей диоксана.

Галогениды лития и цезия, начиная от фторидов и кончая йодидами, способны растворяться в диоксане<sup>22</sup>. Это свойство используется, в частности, при разделении солей лития от хлоридов и бромидов других щелочных металлов<sup>23</sup>. Рейнбольт и сотрудники<sup>24-26</sup> установили, что диоксан с галогенидами щелочных металлов образует следующие диоксаны:  $D \cdot LiCl$ ,  $D \cdot LiBr$ ,  $D_2 \cdot LiJ$ ,  $D_3 \cdot NaJ$ ,  $D \cdot KJ$ , а также соединение  $D_2 \cdot NH_4J$ . Галогениды  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaBr$ ,  $KBr$  и  $NH_4Br$  соединений с диоксаном не дают.

Описана большая группа диоксанатов галогенидов двухвалентных металлов<sup>25-33</sup>:  $D_2 \cdot MgCl_2$ ,  $D_2 \cdot MgBr_2$ ,  $D_2 \cdot MgJ_2$ ,  $D \cdot CaCl_2$ ,  $D \cdot CaBr_2$ ,  $D \cdot CaJ_2$ ,  $D \cdot SrBr_2$ ,  $D_2 \cdot SrJ_2$ ,  $D_2 \cdot BaJ_2$ ,  $D_2 \cdot ZnCl_2$ ,  $D_2 \cdot ZnBr_2$ ,  $D_2 \cdot ZnJ_2$ ,  $D \cdot CdCl_2$ ,  $D \cdot 2CdCl_2$ ,  $D \cdot CuCl_2$ ,  $D \cdot CuBr_2$ ,  $D \cdot HgCl_2$ ,  $D_2 \cdot HgCl_2$ ,  $D \cdot HgBr_2$ ,  $D_2 \cdot HgBr_2$ ,  $D_2 \cdot HgJ_2$ ,  $D \cdot HgJ_2$ ,  $D_2 \cdot CrBr_2$ ,  $D_2 \cdot MnBr_2$ ,  $D_2 \cdot MnJ_2$ ,  $D_2 \cdot FeCl_2$ ,  $D_2 \cdot FeBr_2$ ,  $D_2 \cdot FeJ_2$ ,  $D_2 \cdot CoCl_2$ ,  $D_2 \cdot CoBr_2$ ,  $D_3 \cdot CoJ_2$ ,  $D_4 \cdot CoJ_2$ ,  $D \cdot NiCl_2$ ,  $D \cdot NiBr_2$ ,  $D \cdot NiJ_2$  и для ртутных солей псевдогалогидных групп<sup>32</sup>  $D_2 \cdot Hg(CN)_2$  и  $D_2 \cdot Hg(SCN)_2$ . Помимо указанных диоксанатов известно большое число соединений диоксана с металлогалогидгидратами<sup>34</sup> например:  $D \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$ ,  $D_3 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ ,  $D \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$  и др. Соли  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$  и  $BaBr_2$  диоксанатов не образуют<sup>25</sup>.

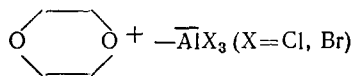
В группе галогенидов двухвалентных металлов тенденция образовывать диоксаны и их устойчивость повышается от хлоридов к йодидам. Отмечено, что диоксаны прочнее эфиратов. Так, Есафов<sup>33</sup> показал, что диоксан вытесняет этиловый эфир из эфирата йодистого магния, образуя весьма прочный диоксанат, структуру которого автор изображает в виде формулы (A):



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

Представляют интерес диоксаны галогенидов трехвалентных элементов. Диоксанат трехфтористого бора  $D \cdot BF_3 \cdot 2H_2O$  является настоящим солеобразным веществом с йонизованной донорно-акцепторной связью<sup>35</sup>. С галогенидами алюминия диоксан образует несколько соединений. Так, при смешении диоксана с бромистым алюминием<sup>36</sup> образуется проводящий ток раствор, из которого через некоторое время выпадают кристаллы состава  $D \cdot AlBr_3$ . Шека и Карлышева<sup>37</sup> получили диоксаны  $D \cdot AlCl_3$  и  $D_2 \cdot AlCl_3$  и определили для них значения дипольных моментов ( $\mu$ ), оказавшихся равными соответственно 5,19 D и 5,21 D. Ими также был определен  $\mu = 5,23$  D ранее полученного<sup>36</sup> диоксаната  $D \cdot AlBr_3$ . Столь значительные величины  $\mu$  указанных диоксанатов следует 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:

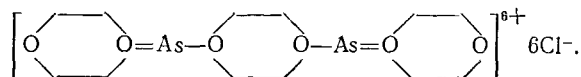
\* Здесь и далее буквой D в формулах обозначен диоксан.



Показателен в этом отношении диоксанат  $\text{D} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ <sup>37</sup>, существующий в бензольных растворах в виде недиссоциированных молекул. Дипольный момент этого диоксаната равен 4,62 D, что заставляет при-

нять для него несимметричное строение  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{O}^+ - \overline{\text{Al}}_2\text{Br}_6$ . Диокса-

нат  $\text{D} \cdot \text{SbF}_3$  предложено использовать в качестве мягкого фторирующего агента<sup>38</sup>, 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°)<sup>39</sup> и  $\text{D}_3 \cdot \text{AsCl}_3$  (т. пл. 62°)<sup>40</sup>. 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  $\text{AsCl}_3$  невозможно. В соответствии с этим строение диоксантрихлормышьяка изображается<sup>40</sup> формулой:



При смешении бензольных растворов галогенидов четырехвалентных олова, титана или циркония с диоксаном образуются кристаллические диоксанаты  $\text{D} \cdot \text{SnCl}_4$ <sup>41, 42</sup>,  $\text{D}_2 \cdot \text{SnCl}_4$ ,  $\text{D} \cdot \text{SnBr}_4$ <sup>41, 43</sup>,  $\text{D}_2 \cdot \text{SnBr}_4$ <sup>40, 43</sup>,  $\text{D} \cdot \text{TiCl}_4$ <sup>44</sup>,  $\text{D}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ <sup>44, 45</sup>,  $\text{D}_2\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{D}_2\text{ZrBr}_4$ <sup>45</sup>, 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 металла<sup>45</sup>.

Смешанные магнийгалоидалкилы и магнийгалоидарилы, как впервые обнаружили Шленк и Шленк<sup>46</sup>, образуют кристаллические диоксанаты, которые из эфирных растворов соединений Гриньяра могут быть выделены осаждением диоксаном. В растворе при этом остаются диалкил- или соответственно диарилмагниевого соединения. Виттиг и сотрудники<sup>47, 48</sup> 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.

Диоксанаты галогенидов металлов находят применение в органическом синтезе. В литературе имеются указания<sup>49</sup>, 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  $\text{D} \cdot \text{LiBH}_4$ <sup>50</sup>, получающийся смешением диоксана с раствором  $\text{LiBH}_4$  в тетрагидрофуране (выход 86%), с успехом используется для восстановления сложных эфиров и выгодно отличается от мало устойчивого литийборгидрида.

### 3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГАЛОГЕНАМИ

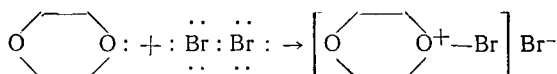
О реакциях диоксана с фтором литературных данных нет. С бромом, йодом и интергалидами диоксан образует хорошо кристаллизующиеся молекулярные соединения. Если на холоду прибавлять к диоксану бром, то с количественным выходом получается кристаллический оранжевого цвета диоксан дибромид  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2$ <sup>14, 43, 51</sup>. Диоксандийодид  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{J}_2$ <sup>1, 14, 43, 52</sup> образуется в виде темноокрашенных кристаллов при смешении

нии 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 Преснякова<sup>53</sup> 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 поляризуемости  $\text{ClI}$  и  $\text{BrI}$ . Сыркин и Анисимов<sup>1</sup> определяли и сопоставили электронную поляризацию и дипольные моменты  $\text{D} \cdot \text{Br}_2$ , и  $\text{D} \cdot \text{J}_2$  при бесконечном разбавлении и пришли к выводу, что диоксандибромид является в значительной мере ионизированным соединением

ТАБЛИЦА

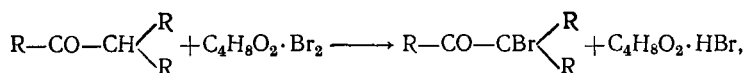
Диоксанаты галогенидов

$\text{D} \cdot \text{X}_2$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$K_s$	$\mu_D$
$\text{D} \cdot \text{Br}_2$	66	3,75	1,3
$\text{D} \cdot \text{J}_2$	85	10,5	0,95
$\text{D} \cdot \text{BrI}$	58	163	—
$\text{D} \cdot \text{ClI}$	65	632	—

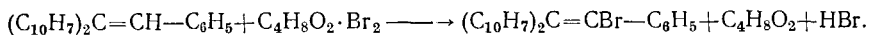


Это подтверждается также тем, что в кристаллическом диоксандибромиде расстояние между атомами брома равно 2,31 Å<sup>54</sup> вместо 2,28 Å в молекулярном бrome.

Сравнительно с недавних пор диоксандибромид приобрел значение как специфический бромлирующий агент. Для этой цели он впервые был применен Яновской<sup>55</sup>. При взаимодействии эквимолекулярных количеств диоксандибромид и карбонильного соединения в эфирном растворе или без растворителя с хорошими выходами получают α-бромпроизводные альдегидов и кетонов<sup>55–63</sup>:



R может быть атомом водорода, алкильным или гетероциклическим радикалом. Было описано заместительное бромирование спирановых соединений<sup>64</sup>. Мягким бромлирующим агентом оказался диоксандибромид по отношению к непредельным соединениям<sup>65–67</sup>, которые гладко присоединяют бром по кратным углерод-углеродным связям. Вместе с тем при взаимодействии диоксандибромид с триарилэтиленами имеет место винильное замещение единственного H-атома этилена на бром. Например<sup>68, 69</sup>:



Бензол не бромруется диоксандибромидом даже при нагревании, но толуол уже при 40° почти с количественным выходом образует p-бромтолуол<sup>55, 62</sup>. Фенол и его эфиры<sup>55, 64, 70, 71</sup>, в зависимости от соотношения применяемого реагента, дают моно- или дибромзамещенные продукты. Аналогичным образом реагируют ароматические амины (анилин, толуидины) и их N-производные<sup>62, 72</sup>, N-ариламины сульфокислот<sup>73</sup>. Такие ацидофобные соединения как фуран, тиафен, производные пиррола, индол, 2-метилиндол, которые с обычными бромлирующими агентами реагируют с различными осложнениями, с диоксандибромидом образуют

почти с количественными выходами монобромзамещенные производные в ядре гетероцикла<sup>55, 62</sup>.

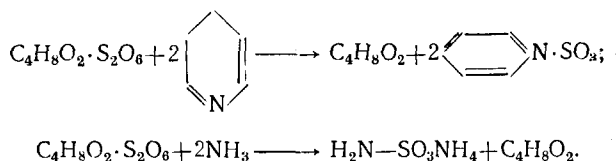
Диоксандийодид, по-видимому, не обладает йодирующими свойствами<sup>74</sup>. Для заместительного йодирования Терентьев, Беленький и Яновская<sup>62</sup> применили молекулярное соединение диоксана с хлористым йодом  $C_4H_8O_2 \cdot ClI$ . При помощи этого агента ими было осуществлено йодирование фенола, салициловой кислоты,  $\beta$ -нафтола, резорцина и 2-мегилиндола. С вполне удовлетворительными выходами были получены моноидзамещенные 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 соединений<sup>75</sup>. С сернистым ангидридом<sup>76, 77</sup> получены диоксанаты  $D \cdot SO_2$  и  $D \cdot 2SO_2$ , которые предложено<sup>78</sup> использовать в качестве фумигантов. Описан диоксанат с окислом рения  $Re_2O_7 \cdot 3C_4H_8O_2$ <sup>79</sup>.

Наиболее интересным и практически важным оказался диоксанат серного ангидрида — диоксансульфотриоксид, полученный впервые Сьютером и сотрудниками<sup>80</sup> и примененный ими для сульфирования органических соединений. Прямое действие серного ангидрида на диоксан при обычных условиях приводит к его деструкции и осмолению. Однако на холоду при смешении растворов серного ангидрида (например в дихлорэтане) с диоксаном образуется кристаллический диоксанат — диоксансульфотриоксид состава  $D \cdot S_2O_6$ <sup>81</sup>.

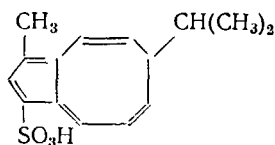
Недавно Меженный и Ковганич<sup>82</sup> предложили получение диоксансульфотриоксида путем непосредственного взаимодействия паров диоксана с газообразным серным ангидридом. В отсутствие влаги диоксансульфотриоксид сохраняется без заметного разложения в течение нескольких недель, устойчив до  $80^\circ$ , 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 Мартыненко<sup>83</sup>, 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 пиридином<sup>84</sup> и аммиаком<sup>85</sup> он реагирует бурно и с сильным разогреванием, образуя соответственно пиридинсульфотриоксид и сульфамат аммония:



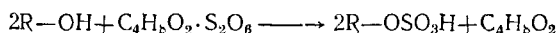
Диоксансульфотриоксид оказался замечательным сульфлирующим агентом в применении ко многим так называемым ацидофобным<sup>86</sup> органическим веществам, которые при действии обычных сульфлирующих агентов, как правило, не сульфруются, а осмоляются, полимеризуются и т. п. Сульфирование диоксансульфотриоксидом протекает в мягких условиях, обычно при  $0-20^\circ$  в среде индифферентного растворителя (в дихлорэтане, метиленхлориде, эфире). В результате реакции получают 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 алкенов<sup>80, 87-89</sup>, алкинов<sup>81</sup>, циклических алкенов<sup>90-92</sup>. При

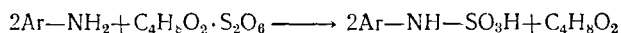
сульфировании непредельных жирноароматических соединений (например, стирол и его производные) сульфогруппа вступает не в ароматическое ядро, а в боковую цепь<sup>93-100</sup>. Ароматические углеводороды бензол и *m*-ксилол<sup>80</sup> сульфируются при 20° с количественными выходами в соответствующие моносulьфокислоты. Описано сульфирование нафталина<sup>80</sup>, тетралина<sup>101</sup>, актрацена и гвайзулена<sup>102</sup>. Последний с выходом 53% дает сульфокислоту строения:



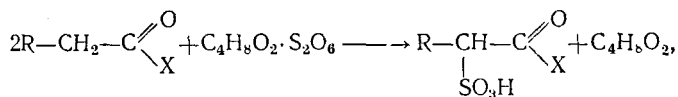
Спирты и фенол<sup>103-104</sup> быстро и с количественным выходом образуют кислые эфиры серной кислоты



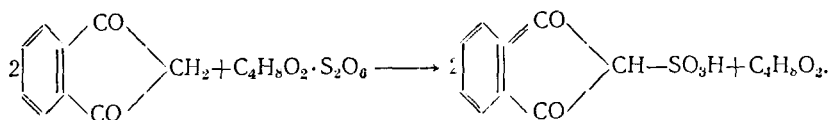
Эта реакция используется<sup>105</sup> для получения солей сульфозэфиров высших спиртов, являющихся поверхностно-активными веществами. Кроме того, на основе этой реакции предложен метод количественного определения одно- и многоатомных спиртов<sup>104, 106</sup>. Аналогичным образом первичные ароматические амины при взаимодействии с диоксансульфотриоксидом количественно превращаются в сульфаминовые кислоты<sup>104, 107</sup>



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

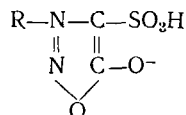


где X=H, Alk. OH, OAlk. В зависимости от соотношения реагентов могут быть получены α-моно- и α,α'-дисульфокислоты. Аналогично идет сульфирование ацетонитрила и изовалеронитрила<sup>112</sup>. 1,3-Дикетоны: 2-фенилиндандион-1,3: димедон; 5-фенилциклогександион-1,3; перинафтиндандион-1,3 и дибензоилметан<sup>114, 115</sup> сульфируются с замещением одного H-атома метиленовой группы на сульфогруппу (выходы 70—80%). Например, для индандиона-1,3 реакция проходит согласно уравнению:



Большинство гетероциклических соединений, как известно, являются типичными ацидофобными веществами. Но, как показали Терентьев и Яновская<sup>116, 117</sup>, пиррол и тиофен, а также их алкильные производные сульфируются диоксансульфотриоксидом, давая с хорошими выходами моно-С-сульфокислоты. При реакции с сиднонами<sup>118</sup> 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. Novoroka, R. Chaefer, D. Dreisbach, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2264 (1936).
4. Н. Н. Федосьева, О. А. Осипов, Г. К. Морозова, ЖОХ, **24**, 1540 (1954).
5. R. Freimann, 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. Тюпаев, А. Д. Матвеева, ДАН, **89**, 93 (1953).
9. К. Н. Коваленко, Н. А. Трифионов, Д. С. Тиссен, ЖОХ, **26**, 403 (1956).
10. E. Braude, E. Stern, Nature, **161**, 169 (1948).
11. Я. Ф. Меженный, ЖОХ, **24**, 1945 (1954).
12. Я. Ф. Меженный, ЖОХ, **24**, 2127 (1954).
13. H. Meisenheimer, Ann., **482**, 130 (1930).
14. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **38**, 741 (1906).
15. Я. Ф. Меженный, ЖОХ, **26**, 375 (1956).
16. Я. Ф. Меженный, ЖОХ, **18**, 2037 (1948).
17. Я. Ф. Меженный, ЖОХ, **26**, 1371 (1956).
18. R. K. Summerville, J. N. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2364 (1935).
19. C. Smeets, C. A., **31**, 1815 (1937).
20. E. Beyer, 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. Rheinboldt, A. Luyken, H. Schmittmann, J. pr., **149**, 30 (1937).
26. H. Rheinboldt, 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. Cope, N. Finkelstein, R. Rogan, там же **60**, 2308 (1938).
32. K. Brandt, J. Türk, Pharm. Zentralhalle, **77**, 591 (1936); C. A., **31**, 2124 (1937).
33. В. И. Есафов, ЖОХ, **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, ЖОХ, **16**, 447 (1946).
37. И. А. Шека, К. Ф. Карлышева, ЖОХ, **21**, 834 (1951).
38. H. M. Hendler, R. H. Glasier, D. W. Breck, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3845 (1953).
39. М. Малиновский, ЖОХ, **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. Ярмухамедова, ЖОХ, **30**, 1705 (1960).
42. T. J. Lane, P. A. MacCusker, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2076 (1942).
43. H. Rheinboldt, R. Boy, J. pr. Chem. (2), **129**, 268, 273 (1931).
44. P. M. Hamilton, R. Mebeth, H. H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2881 (1953).
45. О. А. Осипов, Ю. Б. Клетник, ЖНХ, **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. Johnston, 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, ЖОХ, **22**, 1598 (1952).
57. Т. И. Темникова, Н. А. Ошueva, ЖОХ, **28**, 3324 (1958).



58. Л. В. Соколова, Г. А. Франгуляк, Н. Н. Суворов, *ЖОХ*, **26**, 3399 (1956).  
59. I. D. Billimoria, N. F. MacLagen, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3257.  
60. А. Н. Несмеянов, 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. Обренмова, *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. G. M. Kosolapov, *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. пат.* 2407315; *C. A.*, **40**, 6092<sup>3</sup> (1946).  
76. F. L. Campbell, W. C. Ferneliuss, *Am. пат.* 2381257; *C. A.*, **40**, 163<sup>3</sup> (1946).  
77. N. Albertson, W. Ferneliuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1687 (1943).  
78. L. Campbell, W. C. Ferneliuss, *Am. пат.* 2413408; *C. A.*, **41**, 1382g (1946).  
79. H. Nechamkin, A. N. Kurtz, C. F. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2828 (1951).  
80. C. M. Suter, P. B. 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. C. M. Suter, I. D. Malkemus, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 978 (1941).  
88. C. M. Suter, I. D. Malkemus, S. Archer, *Там же*, **63**, 1594 (1941).  
89. F. G. Bordwell, O. E. Osborn, *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. Rondstedt, *Там же*, **70**, 3851 (1948).  
94. F. G. Bordwell, M. L. Peterson, C. S. Rondstedt, *Там же*, **76**, 3945 (1954).  
95. F. G. Bordwell, C. S. Rondstedt, *Там же*, **70**, 2429 (1948).  
96. W. E. Truce, P. Gundberg, *Там же*, **72**, 2401 (1950).  
97. C. M. 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. Schroth, *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. C. M. Suter, *Am. пат.* 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. Truce, C. C. 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. Truce, C. E. Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1651 (1953).  
114. Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис, Г. Я. Ванат, *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.