

ХАРАКТЕРНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ГАЛОИД

С. С. Новиков, В. В. Севостьянова, А. А. Файнзильберг

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1417
2. Свойства, общие с галоидными алкилами	1418
3. Гидролиз	1420
4. Окисляющие свойства	1422
5. Галоидирующие свойства	1424
6. Присоединение к кратным связям	1430

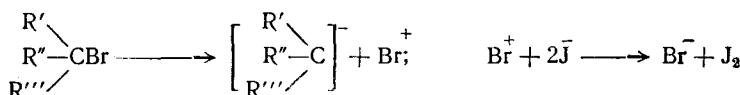
1. ВВЕДЕНИЕ

Обзоры по химии соединений с положительным галоидом крайне невелики по объему¹⁻³, либо посвящены, главным образом, препаративному использованию таких соединений⁴. Довольно значительное место в этих обзорах уделено вопросам получения соединений с положительным галоидом, а также рассмотрению неорганических соединений подобного типа. В силу указанных обстоятельств авторы обзоров ограничиваются, как правило, рассмотрением лишь узкого круга реакций органических соединений с положительным галоидом.

При составлении настоящего обзора мы ставили своей целью в более широком аспекте рассмотреть и сопоставить характерные реакции веществ с положительным галоидом, принадлежащих к различным классам органических соединений, и привести существующие взгляды на их химическое поведение.

Мы не стремились дать исчерпывающий обзор литературы по затронутым вопросам, ибо такая задача выходит за рамки журнальной статьи, и выбрали в качестве объектов для рассмотрения преимущественно соединения алифатического ряда. Такой выбор, как нам кажется, позволяет проследить все характерные черты химии положительного галоида на достаточно ярких примерах.

Соединения, содержащие положительный галоид, экспериментально характеризуются способностью вытеснять иод из иодистого калия или иодистоводородной кислоты. Общепринято мнение, что при этой реакции происходит гетеролитический разрыв связи углерод — галоид с образованием катионов галоидов, а не соответствующих анионов:



Существует, однако, и другая точка зрения на механизм этой реакции. Так, Уотерс⁵ считает, что разрыв связи углерод — галоид в соединениях с положительным галоидом происходит гомолитически с обра-

зованием свободных радикалов:



Обычные галоидные алкилы, как известно, не окисляют иодистый калий. Даже четырехбромистый углерод не вытесняет иод из иодистого калия, но стоит заменить атом брома на нитро-группу, как полученный трибромнитрометан уже способен давать такую реакцию. Таким же активирующим действием, как и нитро-группа, но значительно более слабым, обладает сложноэфирная группировка. Наличие только одной такой группировки недостаточно, чтобы сделать бром подвижным (трибромуксусный эфир не дает реакции с иодистым калием), и только присутствие по меньшей мере двух сложноэфирных групп (броммалоновый и дуброммалоновый эфиры) делают галоид достаточно подвижным⁶. Атом брома приобретает также ярко выраженный положительный характер, если он соседствует со сложноэфирной и карбонильной группами, либо с двумя карбонильными группами. Так, высокой активностью обладает галоид в циклических соединениях, имеющих группировку $-COCBr_2CO-$ (дубромдикетогидринден, дубромбарбитуровая кислота). В меньшей степени выражены положительные свойства в соединениях с одной карбонильной группой (*d*-галоидкетоны). К реакциям, характерным для положительного галоида, способны и соединения, в которых галоид соседствует с кратной связью, особенно имеющие группировку $-C=C-CBr_2-C=C-$.

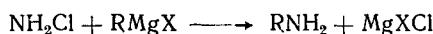
Кроме большого числа соединений, в которых положительный галоид связан с углеродным атомом, известен ряд веществ, где такой галоид связан с атомом азота. К ним относятся N-галоидамиды кислот, N-галоидамины и N-галоидарилсульфамиды.

Наконец, алкилгипогалогениты, а также соединения типа $RCOOHal$ и некоторые другие могут служить примерами веществ, в которых положительный атом галоида связан с кислородом.

Таким образом, к соединениям с положительным галоидом относятся вещества самых различных классов, но по существу их объединяет одно общее свойство: органические радикалы, сообщающие галоиду положительный характер, неизменно являются группами, сильно притягивающими электроны. Эта особенность строения определено уменьшает нормальную для ковалентного галоидного соединения тенденцию расщепляться с образованием галоид-иона.

2. СВОЙСТВА, ОБЩИЕ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

Прежде чем перейти к описанию своеобразных свойств соединений с положительным галоидом, остановимся на немногих чертах сходства этих соединений с обычными галоидными алкилами. Колеман и сотрудники изучали взаимодействие хлораминов различного строения с реагентом Гриньяра. Авторы показали, что реакция протекает по схеме^{7,8}:

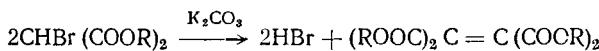


Выход амина выше в случае $RMgCl$ и хуже при взаимодействии с $RMgJ$, выход амина повышается, если R — вторичный или третичный углеводородный радикал. Если вместо хлорамина вводить алкилхлорамины типа $RNCI_2$, R_2NCI и $RNHCI$, то по этой реакции могут быть получены соответствующие вторичные и третичные амины⁹. Реакция представляет интерес, так как получение индивидуальных аминов другими методами не всегда является простой задачей.

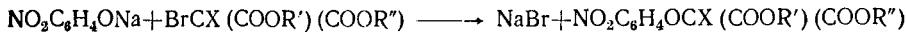
Подобно галоидным алкилам, некоторые вещества с положительным галоидом при действии на них щелочных агентов или натриевых производных некоторых органических соединений реагируют с образованием новой углерод-углеродной связи. Изучению этой реакции посвящены работы Бишоффа, Конрада и Гутцайта, которые изучили ее на примерах хлор- и броммалонового эфиров. Авторы показали, что натрмалоновый эфир довольно легко реагирует с хлормалоновым эфиром с образованием эфира этантетракарбоновой кислоты¹⁰:



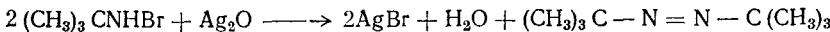
Если на хлормалоновый или броммалоновый эфир действуют щелочным агентом (этилат или метилат натрия, поташ), то происходит образование эфиров этилентетракарбоновой кислоты¹¹⁻¹⁴:



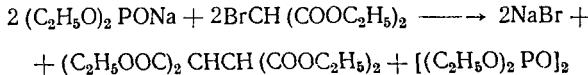
Бишофф¹⁵ подробно изучил реакцию различных броммалоновых эфиров с натриевым производным нитрофенола и получил разнообразные нитрофеноксималоновые эфиры:



Подобная реакция, правда с небольшим выходом, происходит и с N-бромаминами. Как показали Фаренхорст и Кугман¹⁶, трет.-бутил-N-бромамин при действии окиси серебра реагирует по уравнению:



Своеобразная реакция «сдваивания» молекул броммалонового эфира описана Арбузовым и Абрамовым¹⁷. Авторы установили, что при взаимодействии броммалонового эфира с производными фосфористой кислоты образуется эфир этантетракарбоновой кислоты:



С хлормалоновым эфиром указанная реакция не идет.

Можно упомянуть еще несколько случаев, когда соединения с положительным галоидом реагируют подобно галоидным алкилам. Так, реакция между азидом натрия и бромметилмалоновым эфиром приводит к образованию эфира азидометилмалоновой кислоты¹⁸. Взаимодействие ксантолегената калия с щелочными солями бромпроизводных малоновых кислот было предметом изучения Бюльмана и Мадсена¹⁹. Авторы установили, что реакция протекает по схеме:



Шайбер и Хаун²⁰ установили, что N-бромсукцинимид и N-бромфталимид способны обменивать галоид на органический остаток при действии соединений с подвижным атомом водорода:



где X = COOC₂H₅, COCH₃, COC₆H₅, CN.

Из приведенных примеров видно, что в некоторых случаях соединения с положительным галоидом реагируют подобно обычным галоидным

алкилам. Однако, как правило, положительный галоид ведет себя резко отлично от галоида в галоидалкилах и характеризуется рядом своеобразных реакций, как это показано в последующих разделах обзора.

3. ГИДРОЛИЗ

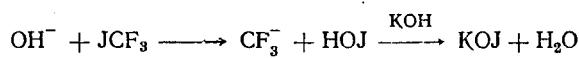
Соединения с положительным галоидом при гидролизе ведут себя отлично от галоидных алкилов: реакция протекает с заменой галоида на водород или другой положительный остаток. Гидролизу соединений с положительным галоидом посвящена интересная работа Биркенбаха с сотрудниками²¹. Авторы считают, что остатки сильных кислот, такие как $(CN)_3C-$, $(CH_3CO)_3C-$, подобны свободному галоиду и относятся к группе псевдогалоидов. Соответствующие галоидпроизводные по химическим свойствам являются типичными представителями соединений с положительным галоидом. Например, при взаимодействии цианистого калия с галоидпроизводным триацетилметана галоид заменяется на положительный ион калия. Гидролиз галоидтриацетилметана протекает с образованием галоидноватистой кислоты и свободного триацетилметана.

Хесцельдин и сотрудники²² провели детальное исследование характера связи углерод — иод в трифториодметане. Эта работа заслуживает подробного рассмотрения как одно из немногих строгих исследований, из которого очевидностью вытекает, что в зависимости от условий одно и то же галоидпроизводное может реагировать как с образованием свободных радикалов, так и с образованием катиона галоида, то есть подобно соединениям с положительным галоидом.

Известно, что связь углерод — иод в трифториодметане может претерпевать гомолитический разрыв с образованием свободного трифторометильного радикала, который дает металлоорганическое производное, а также инициирует полимеризацию олефинов. Однако в растворителях с высокой диэлектрической постоянной иодтрифторометан ведет себя подобно соединениям с положительным галоидом и при обработке едким кали образует фтороформ и соль иодноватистой кислоты по схеме:



Скорость реакции возрастает с увеличением диэлектрической постоянной растворителя. В эфире, например, реакция идет медленно, в спирте и ацетоне — быстро и полно. Авторы предполагают, что реакция происходит путем атаки трифториодметана гидроксил-ионом с последующей реакцией трифторметильного аниона с растворителем или путем разложения водой CF_3K , который образуется промежуточно;



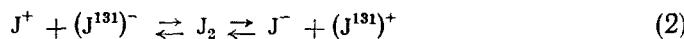
Положительный характер иода в трифториодметане подтверждается и тем фактором, что авторам не удалось получить продуктов обычного нуклеофильного замещения с такими реагентами, как влажная окись серебра, фталimid калия, цианиды и нитриты металлов, которые, как известно, легко реагируют с иодистым метилом. Аналогичный характер имеет атом иода и в пентафториодэтане, который при гидролизе дает пентафторэтан²³.

Авторы провели радио-химическое исследование механизма реакции гидролиза трифториодметана в растворителе с высокой диэлектрической постоянной и пришли к следующему выводу: фториды — трифториодметан и пентафториодэтан — заметно не ионизируются; они не выделяют свободного иода из иодистого калия. Но в присутствии

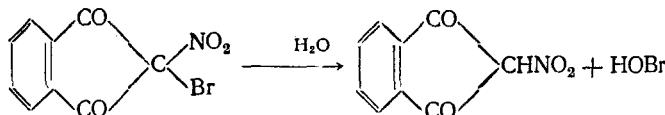
растворителя с высокой диэлектрической постоянной и при повышенной температуре имеет место образование ионов, что подтверждается обменом между трифториодметаном и иодистым натрием, содержащим радиоактивный иод:



Реакция протекает по мономолекулярному ионному механизму (1) с переходом электрона (2) и рекомбинацией (3):



Броминидандион-1,3 гидролизуется при кипячении с водой в индандинон-1,3 и бромноватистую кислоту. Еще легче — при комнатной температуре — гидролизуется бромнитроиндандинон-1,3, давая нитроиндандинон и бромноватистую кислоту^{24, 25}.



Легко элиминируется галоид в нитросоединениях, содержащих у одного углеродного атома атом галоида и несколько нитро-групп или нитро-группу и несколько атомов галоида. В нейтральной или кислой среде положительный галоид в таких соединениях замещается на водород, а в щелочной среде — на металл^{26, 27–29}, иодпроизводные гидролизуются легче, чем соответствующие бром- и, тем более, хлорзамещенные^{26, 30}.

Работы Конрада посвящены изучению превращений галоидмалоновой кислоты и ее эфира при действии щелочных агентов. Из этих работ следует, что наличие только двух карбоксильных групп недостаточно, чтобы сделать галоид подвижным. Например, при обработке хлормалоновой кислоты калиевой щелочью хлор не отщепляется. Дихлормалоновый эфир при действии спиртового аммиака дает диамид дихлормалоновой кислоты. Следовательно, хлор не затрагивается аммиаком. В случае же бромхлормалонового эфира в реакцию, кроме сложноэфирных групп, вступает и атом брома^{31, 32}, еще легче реагирует со щелочными агентами бромнитромалоновый эфир: с аммиаком, едким кали или диметиламином идет типичная для положительного галоида реакция — замена его на катион щелочного агента³³. Бромнитроуксусный эфир не способен к подобному превращению³⁴.

Для α -бромкетонов^{35, 36} и галоидных производных β -кетоэфиров³⁷ известны случаи, когда положительный бром замещается на атом водорода или на остаток амина.

Еще легче, чем С-галоидные соединения, гидролизуются N-галоидные соединения: Подвижный галоид в таких соединениях замещается на водород при действии воды, бромистоводородной или синильной кислот, перекиси водорода^{38–42}:



Из цитированных работ отчетливо видно, что гидролиз является весьма характерной реакцией соединений с положительным галоидом:

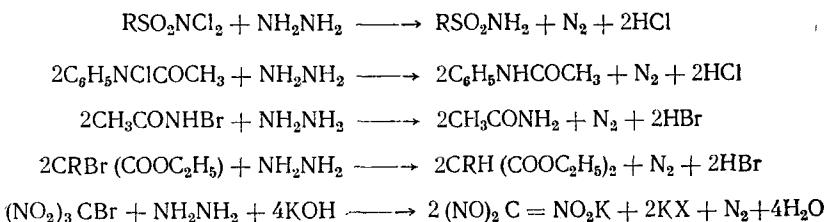
при гидролизе подобных соединений происходит замена галоида на водород, в отличие от обычных галоидных соединений, где гидролиз приводит к замене галоида на гидроксил *.

4. ОКИСЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА

Как уже отмечалось выше, способность к окислению иодистого калия или иодистоводородной кислоты служит критерием для определения положительного характера галоида в исследуемом соединении^{5, 45, 46}. Эта реакция, идущая на холода с большой скоростью, может служить для количественного определения соединений с положительным галоидом. Таким путем, например, анализируются α -галоиднитросоединения (хлориды, бромиды и иодиды), содержащие две, три и более нитрогрупп в молекуле^{47–49}.

Окисление гидразина веществами с положительным галоидом (характерное для соединений этого класса) подробно изучили Макбет и сотрудники^{45, 50, 51}. Известно, что соединения, в которых галоид имеет электроотрицательный характер, например, галоидангидриды кислот, сульфохлориды, пикрилхлорид, при реакции с гидразином образуют гидразиды. Вещества же с положительным галоидом легко окисляют гидразин с выделением азота. Эта реакция не только демонстрирует подвижность положительного галоида, но и дает возможность определять его количественно.

Авторы, изучившие эту реакцию на примерах N-дихлорсульфамидов, N-хлорацетанилида, N-бромацетамида, серии броммалоновых эфиров и α -галоиднитросоединений, установили, что она проходит по следующим схемам:



Херст и Макбет⁴⁵ отмечают, что гидразин реагирует легче с N-галоидными, чем с C-галоидными соединениями, и делают отсюда вывод, что галоид, связанный с азотом, более подвижен.

Соединения с положительным галоидом способны также окислять (в растворах) цианистый калий, сернистый натрий, бромистый и, тем более, иодистый водород, а также ряд других неорганических соединений. Так, окисление бромистого водорода с выделением свободного брома является общим свойством α -бромкетонов^{35, 36, 52}, причем легкость этой реакции зависит от степени подвижности положительного брома в кетоне. Простейшие α -бромкетоны (например, бромацетофенон) вступают в реакцию только в присутствии акцептора брома. Значительно легче реагируют соединения, в которых положительный бром активируется двумя карбонильными группами (например, бромпроизводные метона, дibenзоилбромметан и другие), а также ди- и трибромкетоны (дигромацетофенон и другие). Активными окислителями бромистого и иодистого водорода являются бромацетоуксусный эфир^{52, 53} и бромпроизводные малоновой кислоты⁵⁴.

Своеобразно реагируют соединения, содержащие положительный бром или иод, с хлористым водородом — при этом происходит замена

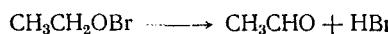
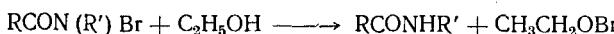
* В литературе описаны лишь некоторые случаи замены положительного галоида на окси-группу (например, щелочной гидролиз бром- и хлормалоновых эфиров^{43, 44}).

атома брома или иода на хлор. Таким путем из N-бромацетамида образуется N-хлорацетамид⁵⁵, из бромбарбитуровой кислоты — хлорбарбитуровая кислота⁵⁶, из иодтринитрометана — хлортринитрометан⁶.

Труднее, чем неорганические, окисляются положительным галоидом органические соединения.

Окисляющие свойства N-галоидных соединений по отношению к органическим веществам были отмечены Селивановым еще в 1892 г.³⁹ Автор показал, что хлорсукцинимид в присутствии воды окисляет первичные и вторичные, но не третичные спирты.

Чаттавэй и Ортон⁴⁰, наряду с другими своеобразными свойствами N-бромациламидов, отметили и их способность к окислению. Так, среди продуктов реакции N-бромациламидов с этанолом был обнаружен ацетальдегид. Авторы предположили, что ацетальдегид образовался по уравнению:



Несколько позднее Черняк⁴² убедительно показал, что окисляющее действие N-галоидамидов является свойством самих этих соединений, а не галоидноватистой кислоты, которая образуется при их взаимодействии с водой. Противоположного, ошибочного взгляда на механизм этой реакции придерживался Селиванов³⁹.

Окисляющие свойства N-бромсукцинимида обстоятельно изучены Блайром и сотрудниками⁵⁷ на примерах некоторых замещенных спиртов ароматического ряда. Тот факт, что облучение реакционной смеси ультрафиолетовым светом увеличивает выходы конечных продуктов, дает основание считать, что окисление протекает по свободно-радикальному механизму.

Дегидрирование первичных и вторичных спиртов при помощи N-хлорсукцинимида было позднее изучено Гробом и Шмидтом⁵⁸, которые показали, что пользуясь этим реагентом можно получить с хорошими выходами соответствующие альдегиды и кетоны; легче всего окисляются низшие алифатические спирты, реакция с которыми проходит быстро и в мягких условиях. Одновременно подобные работы проводили также Хеббеллинк и Мартин⁵⁹, которые, в частности, подтвердили наблюдения других авторов по сравнительной окисляющей способности хлор- и бромпроизводных*: окисляющее действие положительного хлора выражено сильнее, чем положительного брома. Хеббеллинк и Мартин показали, что первичные и вторичные ароматические спирты окисляются при нагревании с N-хлорсукцинимидом; реакцию проводят обычно в безводной среде. Интересно, что реакции идут даже в темноте, в отличие от опытов Блайра, где окисление N-бромсукцинимидом проводили при облучении ультрафиолетовым светом⁵⁷.

Леком и Дюфо⁶⁰ применили для окисления ароматических спиртов N-бромацетамид и нашли, что первичные и вторичные спирты, у которых окси-группа находится у углерода, непосредственно связанного с ароматическим ядром, количественно окисляются в соответствующие альдегиды и кетоны. В тех случаях, когда гидроксильная группа удалена от ядра, выход альдегидов и кетонов резко падает.

Окисляющее действие веществ с положительным галоидом по отношению к органическим соединениям изучали и многие другие исследователи. Так, Дале⁶¹, дегидрируя сквален при помощи N-бромсукцинимида, получил смесь каротиноидных красителей. Шонберг и сотрудники⁶² показали, что при действии N-бромсукцинимида на α -аминокислоты,

* Краткий обзор работ по этому вопросу см.¹

образуются альдегиды, содержащие на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте.

N-бромсукцинид применяют при дегидрировании и более сложных циклических систем, получая в качестве продуктов реакции ароматические соединения^{63–66}. Селективное окисляющее действие N-бромсукцинида используется в химии стероидов^{67–71}.

Интересно, что соединения с положительным галоидом как N-производные, так и C-производные, катализируют цепной процесс окисления тетралина. В этой реакции соединения с положительным галоидом выступают как источники свободных радикалов⁵.

Приведенные данные показывают, что окисляющие свойства весьма характерны для соединений с положительным галоидом и могут быть использованы в препаративных целях.

5. ГАЛОИДИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Галоидирующее действие соединений, содержащих положительный галоид, изучено наиболее полно. Самым важным приложением этой реакции служит галоидирование олефинов в аллильное положение*. Кроме того, вещества с положительным галоидом применяют для присоединения галоидов к двойной связи, при галоидировании ароматических и гетероциклических соединений (в ядро), а также для галоидирования аминов (по азоту). В такой последовательности мы и рассмотрим литературный материал в этой области.

Впервые, еще в начале нашего века, галоидирующие свойства положительного галоида были изучены Волем^{75, 76} на примере N-бромацетамида. Однако бромирование непредельных соединений N-бромацетамидом протекало с низкими выходами и сопровождалось образованием гаммы продуктов.

Только сравнительно недавно Циглеру с сотрудниками⁷⁷ удалось разработать препаративный метод галоидирования непредельных соединений в аллильное положение. Авторы установили, что наилучшими бромирующими свойствами обладает N-бромсукцинид. При его помощи можно легко заменить бромом водород в метильной и особенно в метиленовой группе; третичный атом углерода не бромируется; нельзя пробромировать метильную или метиленовую группу, непосредственно связанную с системой сопряженных двойных связей. Напротив, диолефины с двумя изолированными двойными связями легко бромируются в аллильное положение. Кроме N-бромсукцинида, Циглер изучил галоидирующие свойства N-бромфталимида, различных N-галоидсульфамидов и имидов и показал, что эти соединения, в отличие от N-бромсукцинида, не обладают селективным галоидирующим действием; реакция в этих случаях протекает одновременно в нескольких направлениях. Способность олефинов галоидироваться в аллильное положение связана с тем обстоятельством, что в цепи $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ атомы водорода в положениях β и β' более подвижны, чем в положениях α и α' . Если β -метиленовая группа связана с алкильным заместителем, то замещение облегчается с увеличением длины цепи заместителя, что согласуется с известным правилом об индукционном влиянии алкильных групп⁷⁸.

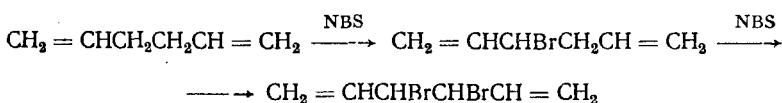
В настоящее время можно считать доказанным, что галоидирование непредельных соединений в аллильное положение при помощи соединений с положительным галоидом идет по радикальному механизму.

* Большой фактический материал по этому вопросу можно найти в обзорах Джесси⁷², Мачинской и Бархаш⁷³ (см. также⁷⁴).

Так, Уотерс⁷⁹ отмечает, что соединения с положительным галоидом предпочтительно распадаются с образованием свободных радикалов. Это было подтверждено рядом последующих работ.

Шмидт и Каррер⁸⁰, исследовавшие влияние катализаторов на бромирование в аллильное положение, установили, что добавление 5—10% с свежеприготовленной перекиси бензоила к реакционной смеси чрезвычайно ускоряет бромирование N-бромускцинимидом. Применение катализатора не только ускоряет процесс, но и позволяет осуществить бромирование ряда веществ, не реагирующих, по данным Циглера⁷⁷, в обычных условиях с N-бромускцинимидом. Например, Шмидту и Карреру⁸⁰ удалось пробромировать водород у третичного углеродного атома и заместить на бром водород в метильной группе по соседству с двумя сопряженными связями.

Использование перекисей позволяет гладко провести галоидирование и в ряде других случаев. Так, бромирование диаллила N-бромускцинимидом сильно ускоряется в присутствии перекиси бензола, причем образуются моно- и дигромпроизводные⁸¹:

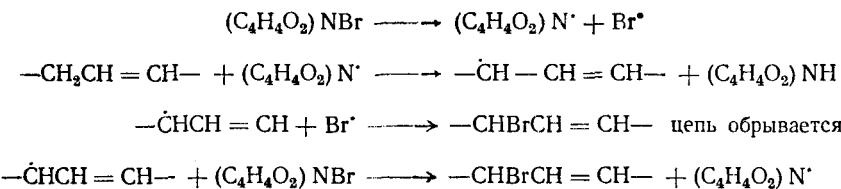


Метиленцикlobутан также бромируется N-бромускцинимидом в аллильное положение при добавлении перекиси бензоила⁸². При бромировании циклогексадиена-1,4 образуется, в зависимости от условий реакции, 3-бромциклогексадиен-1,4, либо 3,6-дигромциклогексадиен 1,4⁸³.

Тот факт, что облучение ультрафиолетовым светом ускоряет реакцию бромирования в аллильное положение, служит еще одним доказательством радикального характера этой реакции⁸⁴.

Третичные алифатические азосоединения, являющиеся типичными инициаторами радикальных реакций, также катализируют бромирование N-бромускцинимидом. В присутствии этих катализаторов можно из циклогексена с 75%-ным выходом получить 3-бромциклогексен (без катализатора реакция не идет)⁸⁵.

Механизм реакции замещения галоидом изучал Блумфельд⁸⁶, который также придерживается мнения, что реакция аллильного бромирования протекает по радикальному механизму и описывается следующей схемой:



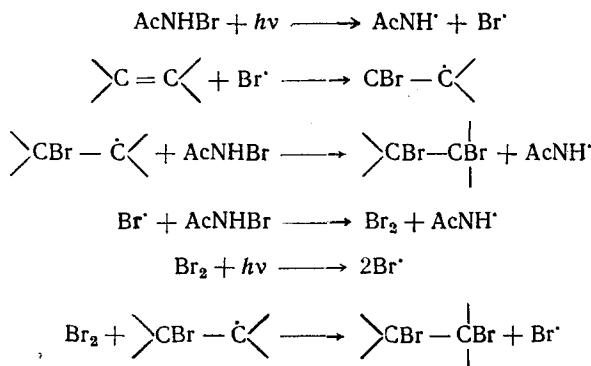
Эта схема в определенной мере подтверждается данными Форда и Уотерса⁸⁵, показавшими, что радикал $\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{CO}}{\text{CO}}/\text{N}^\cdot$ обладает сильной дегидрирующей способностью, благодаря чему он легко отрывает подвижный водородный атом в α -метиленовой группе непредельного соединения.

Некоторые из N-хлорпроизводных, например, N-хлор-*p*-хлорацетанил и N-хлор-*p*-нитроацетанил, способны хлорировать непредельные соединения в аллильное положение⁷⁷. N,N-дихлорсульфамиды, такие как хлорамины Б и Т — широко известные дезинфицирующие и дегазирующие средства — не пригодны для аллильного хлорирования.

* * *

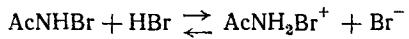
Первые сведения о присоединении галоида к двойной связи при помощи соединений, содержащих положительный галоид, были получены Волем^{76, 77}, который при реакции непредельных соединений с N-бромацетамидом выделил, кроме продуктов аллильного бромирования, дибромиды.

Позднее Букле⁸⁷ подробно исследовал галоидирование по двойной связи N-бромацетамидом и установил, что реакция во всех случаях ускорялась при нагревании или облучении ультрафиолетовым светом. На основании этого факта автор сделал вывод, что галлоидирование непредельных соединений N-бромацетамидом протекает по радикальному механизму:



Действие N-бромсукцинимида на β -фенил- α, β -ненасыщенные кетоны в присутствии перекиси также приводит преимущественно к образованию дибромидов⁸⁸. При бромировании тройной связи в этилтетраталате в условиях реакции Циглера единственным продуктом, выделенным в чистом виде, оказался эфир α, β -дибромкрутонаовой кислоты, образовавшийся в результате присоединения брома по тройной связи⁸⁹.

Интересно, что если галоидирование олефинов N-бромацетамидом проводить в присутствии бромистоводородной кислоты или молекулярного брома, то реакция протекает по ионному механизму⁸⁷:



Таким образом, в этих условиях двойная связь бромируется по существу свободным бромом.

Брауде и Уайт⁹⁰ изучили взаимодействие N-бромсукцинимида с циклогексеном и установили, что в присутствии бромида тетраэтиламмония или других подобных солей, катализирующих ионные реакции, образуется 1,2-дибромциклогексан. Подобным же образом реакция протекает и в случае аллилбензола; она не ускоряется перекисью бензоила. Авторы приходят к выводу, что механизм присоединения состоит в гетеролитическом разрыве связи N—Br и этот разрыв является первичной и определяющей скоростью стадией. Следует напомнить, что в иных условиях (в отсутствие катализаторов ионных реакций) N-бромсукцинимид бромирует циклогексен главным образом в аллильное положение^{82, 91}. Эти примеры еще раз показывают, что в зависимости от условий реакции N-бромсукцинимид может реагировать по различным механизмам (см. по этому вопросу также^{72, 92}).

При бромировании N-бромсукцинимидом как в алильное положение, так и по двойной связи, необходим источник водорода для рекомбинации сукцинимидного остатка. В первом случае таким источником является само бромируемое соединение, во втором — необходим дополнительный донор водорода, каковым может служить растворитель.

Букле, Джонсон и Пробст⁹³ провели недавно сравнительное изучение N-бромацетамида и N-бромсукцинимида в качестве бромирующих агентов и пришли к заключению, что N-бромацетамид преимущественно бромирует по двойной связи, в то время как N-бромсукцинимид бромирует в алильное положение. Пытаясь выяснить причину различия в поведении этих бромирующих агентов, авторы, опираясь на схему радикальной реакции, предложенной Блумфельдом⁸⁶, также привлекают представление о необходимости участия в реакции присоединения доноров водорода.

Направление бромирования — в алильное положение или по двойной связи — зависит не только от природы бромирующего агента, но и от строения непредельного соединения.

Корей⁹⁴, изучивший реакцию между N-бромсукцинимидом и непредельными соединениями (метиловый эфир кротоновой кислоты, нитрил кротоновой кислоты, метилвинилацетат и винилацетонитрил), показал, что первые два соединения, имеющие систему сопряженных связей, бромируются в алильное положение, а два последних соединения, имеющие систему изолированных связей, главным образом присоединяют бром по двойной связи.

Бромирование винилацетонитрила N-бромсукцинимидом изучено также Бейли и Белло⁹⁵. Реакция винилацетонитрила с N-бромсукцинимидом в присутствии перекиси проходит с образованием одновременно нитрила γ-бромкротоновой кислоты и нитрила 3,4-дигромасляной кислоты. Если перекись заменить *p*-трет.-бутилкатахином, ингибитором радикальных реакций, то увеличивается выход продукта присоединения брома. На основании этого факта можно сделать вывод, что N-бромсукцинимид может реагировать как по ионному, так и по свободно-радикальному механизму.

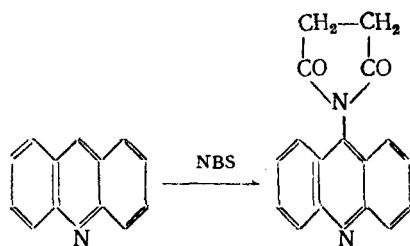
Галоидирование ароматических и гетероциклических соединений при помощи N-хлор и N-бромацетамидов изучено впервые Волем^{75, 76} и Штайнкопфом⁹⁶, которые показали, что таким образом можно получитьmono- и полигалоидпроизводные.

Однако применение указанных двух соединений в качестве галоидирующих агентов не получило сколь-нибудь значительного распространения, так как не давало преимуществ по сравнению с другими общеизвестными методами галоидирования ароматических и гетероциклических систем.

В 1944 г. было опубликовано исследование Быу-Хоя⁹⁷, который применил для галоидирования ароматических и гетероциклических соединений N-бромсукцинимид, оказавшийся превосходным реагентом для этой реакции. Автор показал, что с увеличением подвижности водорода в ароматическом соединении облегчается его бромирование. Например, бензол не бромируется ни N-бромацетамидом, ни N-бромсукцинимидом; нафталин бромируется N-бромсукцинимидом в α-бромнафталин, фenantрен реагирует еще легче, антрацен бурно реагирует с N-бромсукцинимидом, образуя 9-бромантрацен.

При бромировании гетероциклических соединений образуются также с высокими выходами монобромпроизводные: из тиофена получают 2-бромтиофен, из N-бензоилиндола — N-бензоил-3-броминдол, из индена — 1-броминден; антрацен бурно бромируется N-бромсукцинимидом, в то время как акридин не бромируется, а образует продукт замещения

по уравнению⁹⁸:



Парке с сотрудниками⁹⁹ изучили механизм бромирования толуола N-бромацетамидом и некоторыми его галоидпроизводными, содержащими различное число атомов галоида у α -углеродного атома, как то: CH_3CONHBr , $\text{CCl}_3\text{CONHBr}$, $\text{CHCl}_2\text{CONHBr}$, $\text{CClH}_2\text{CONHBr}$ и CF_3CONHBr .

Авторы нашли, что эти соединения способны бромировать толуол как в ядро, так и в боковую цепь, причем в первом случае реакция идет по ионному механизму, а во втором — по свободно-радикальному. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Из рассмотрения данных таблицы видно, что N-бромопроизводные, содержащие электроотрицательные заместители у α -углеродного атома, склонны, преимущественно, к бромированию по ионному механизму.

Бромирующий агент	Соотношение продуктов реакции, %	
	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$
CH_3CONHBr	0	100
$\text{CCl}_3\text{CONHBr}$	17	83
$\text{CHCl}_2\text{CONHBr}$	62	38
$\text{CClH}_2\text{CONHBr}$	82	18
GF_3CONHBr	88	12

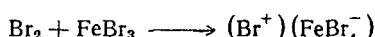
Другими словами, в этих соединениях бром, очевидно, легче отрывается в виде катиона. Несомненно, что различия в бромирующей способности соединений, представленных в таблице, зависят от степени положительности брома в этих веществах.

Подобные же данные приводятся и в некоторых других работах; результаты этих работ обобщены в обзоре Пирса и Мак-Би¹⁰⁰. Применение пер-

фортированных N-бромимидов усиливает положительный характер брома и его бромирующую способность. При помощи перфорированного N-бромсукцинидима можно легко бромировать толуол в ядро¹⁰¹.

В качестве катализаторов при бромировании бензола N-бромсукцинидом изучены безводные хлориды алюминия, железа и цинка¹⁰². Оказалось, что в присутствии этих катализаторов можно с выходом 40–70% получить из бензола бромбензол и из толуола — бромтолуол; бромировать бензол N-бромсукцинидом без катализатора не удается.

Бромирование в присутствии указанных катализаторов происходит, по-видимому, по ионному механизму. Эти результаты уместно сопоставить с данными Уотерса и Дербишайра¹⁰³ по бромированию ароматических соединений элементарным бромом в присутствии тех же катализаторов. Авторы считают, что активным бромирующим агентом является катион брома, образующийся следующим образом:



Несомненно, что между бромированием ароматических систем (в ядро) элементарным галоидом и соединениями с положительным галоидом существует тесная связь: в обоих случаях бромирующим началом служит катион галоида.

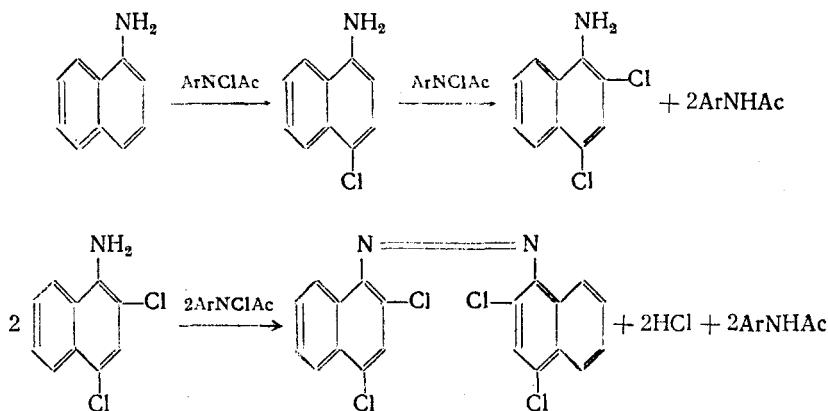
В работах Ораци с сотрудниками^{104–112} детально исследованы галоидирующие свойства 3-галоид- и 1,3-дигалоидпроизводных 5,5-диметилгидантоина, которые содержат положительный галоид. Ораци при-

помощи этих соединений получил с высокими выходами галоидпроизводные ароматических соединений, уже имеющие в своем составе различные заместители. Галоидирование галоидпроизводными 5,5-диметилгиданттоина проводят примерно в таких же условиях, как и при применении N-бромсукцинида. В обоих случаях добавка перекисных соединений и облучение ускоряют процесс галоидирования.

* * *

Галоидирование аминов положительным галоидом изучено недостаточно и опубликованные работы свидетельствуют о том, что эта реакция еще не может служить надежным методом введения галоида в аминогруппу.

Датт¹¹³ изучал хлорирование бензиламина дихлормочевиной и получил смесь бензилмонохлор- и -дихлораминов. Автор указывает, что хлорирование протекает медленно, со значительным осмолнением и выделением газообразных продуктов. Лихошерстов¹¹⁴ при попытке ввести хлор с помощью дихлормочевины в амино-группу анилина и других ароматических аминов получил лишь смолистые продукты. Данилов и Козьмина¹¹⁴ изучали возможность хлорирования амино-группы ароматических, алифатических и жирноароматических аминов N-хлорациламины. Оказалось, что при взаимодействии реагентов в безводной среде сначала происходит хлорирование бензольного ядра, в котором находится амино-группа, а при избытке хлорирующего агента амин, хлорированный в ядро, окисляется до азосоединения:



С первичными и фторированными алифатическими аминами хлорациламины вступают в реакцию обменного разложения с образованием N-хлораминов:



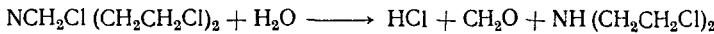
Взаимодействие хлорациламинов с третичными жирными и жирноароматическими аминами сопровождается отщеплением одного алкильного остатка, окислением его в альдегид и хлорированием образовавшегося диалкиламина.

Уотерс и другие⁴⁶ изучили хлорирующее действие N-хлор-2,4,6-трихлорбензилида на алифатические амины типа $\text{NR}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и уста-

новили, что прежде всего происходит галоидирование радикала R, например:



При обработке этого основания водой происходит дезалкилирование:



Такой процесс дезалкилирования аминов мог бы открыть новый путь регулируемого расщепления циклических аминов, таких, как никотин и другие алкалоиды. Однако в последующей работе¹¹⁶ было показано, что этот процесс частного характера не может иметь практического значения. Так, при обработке циклических аминов (N-метилпиперидин, N-6,8- trimетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, никотин и эрготоксин) N-хлор-2,4,6-трихлорбензенилидом происходит хлорирование кольца во все возможные положения.

Суммируя рассмотренную литературу по галоидированию органических веществ соединениями с положительным галоидом N-галоидпроизводными, можно сделать вывод, что эта реакция широко вошла в практику синтетической органической химии и сделала возможным получение ряда галоидпроизводных, получение которых практически недоступно другими путями.

Соединения с положительным галоидом, в которых галоид связан с углеродом, в отличие от N-галоидпроизводных, не имеют сколь-нибудь большого применения в качестве галоидирующих средств, хотя в принципе галоидирование при их помощи возможно (см., например,^{117,118}).

В работах, посвященных галоидированию при помощи N-галоидамидов, наиболее детально изучен механизм реакций, характерных для соединений с положительным галоидом. Из сопоставления этих работ можно сделать вывод, что соединения с положительным галоидом в зависимости от условий реакции могут реагировать как по ионному, так и по свободно-радикальному механизму. Это еще раз подчеркивает очень лабильный и своеобразный характер галоида в этих соединениях.

6. ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

Присоединение веществ с положительным галоидом к кратным связям исследовалось главным образом параллельно с изучением реакции галоидирования N-галоидсоединениями. Кроме общих познавательных целей, работы в этом направлении преследовали задачу разработки препаративного метода синтеза галоидсодержащих полифункциональных соединений.

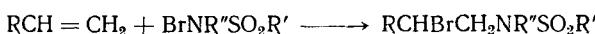
Фельди¹¹⁹ показал, что N-бромбензосульфметиламид легко присоединяется к двойной связи 1-фенилпропена. Выход продукта присоединения 90%:



Распространить эту реакцию на чисто алифатические непредельные соединения Фельди не удалось, так как в изученных им условиях образовывались главным образом соответствующие продукты бромирования.

Позднее Караш и Пристли¹²⁰ осуществили присоединение N-бромсульфамидов к пропилену, изобутилену, винилхлориду и стиролу. Кроме того, авторам удалось присоединить N, N-дibромпроизводные ароматических сульфамидов к стиролу, анетолу и изосафролу. Оказалось, что в этой реакции природа радикалов R, R' и R'' (см. уравнение ниже) имеет второстепенное значение. Так, в эту реакцию с одинаковым успехом удалось ввести фенил-, p-толил и бензилсульфонилпроизводные.

метил-, бензил-, фенетиламина и других соединений этого типа. Несомненный теоретический интерес представляет выяснение положения атомов азота и брома в продуктах присоединения, так как это может служить косвенным доказательством ионного или радикального механизма процесса. Оказалось, что N-бромсульфамиды присоединяются к олефинам с образованием продуктов, в которых атом брома занимает то же положение, что и атом брома при «нормальном» присоединении бромистого водорода к этим олефинам:

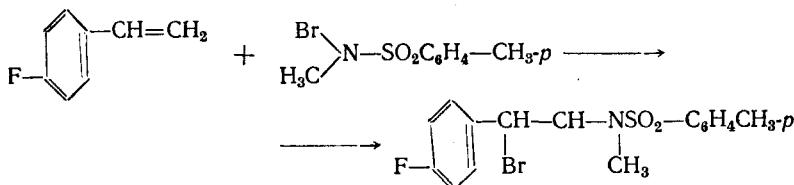


N,N-Дибромсульфамиды присоединяются к олефинам, давая продукты, в которых бром занимает такое же положение, как и при «аномальном» присоединении бромистого водорода (одновременно образуется бромированный олефин):

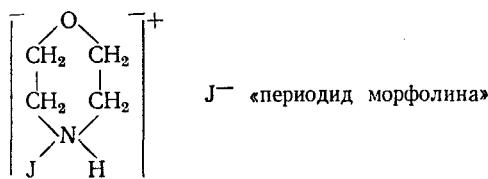


Имеются указания, что N-хлорпроизводные сульфамидов ароматического ряда, например, N-хлорбензосульфамид¹²¹ и N-хлорсахарин⁷⁷, также способны присоединяться к ненасыщенным соединениям.

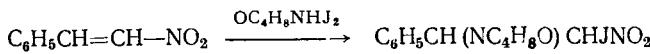
Фоздик и сотрудники¹²² в поисках путей синтеза аминов, содержащих в ароматическом ядре фтор и хлор и снижающих кровяное давление, использовали реакцию присоединения N-бром-N-метил-p-толуолсульфамида к галоидстиролам и галоидоксистиролам и получили желаемые продукты с хорошими выходами:



Исследование механизма реакции бромирования непредельных соединений N-бромусукцинимидом привело Сэджвика и сотрудников к изучению реакции иодаминов с α,β -непредельными кетонами¹²³. Авторы показали, что комплексы иода с аминами, например, так называемый периодид морфолина:

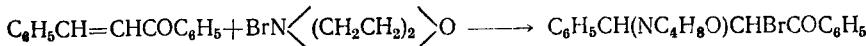


быстро реагирует с транс-1,2-дibenзоилэтиленом, транс- β -бензоилакриловой кислотой, коричным альдегидом и β -нитrostиролом при комнатной температуре. В случае нитrostирола выделяют с хорошим выходом продукт присоединения N-иодморфолина^{123, 125}:



Интересно, что в данном случае направление присоединения противоположно тому, которое наблюдал Фоздик¹²²: галоид присоединяется в β -положение по отношению к бензольному ядру.

Авторам удалось также присоединить N-бромморфолин к транс-бензальбетофенону¹²⁵:



Присоединение веществ с положительным галоидом к кратным связям наблюдалось в цитированной ранее работе Парке и сотрудников⁹⁹. Эти авторы отметили, что N-бромтрифттор- и N-бромтрихлорацетамид дают с циклогексеном до 40% продуктов присоединения.

Присоединение N-бромсукцинимида как побочный процесс при бромировании винилацетонитрила было отмечено в работе Бейли и Белло⁹⁵. На основании того факта, что реакция проходит в присутствии перекиси бензоила, авторы предполагают, что присоединение N-бромсукцинимида к двойной связи происходит по свободно-радикальному механизму.

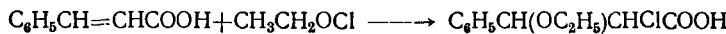
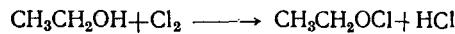
При взаимодействии N,N-дibромамидов с органическими кислотами и непредельными соединениями образуются лишь небольшие количества продуктов присоединения бромамидов к олефинам¹²⁶.

Пробст исследовал взаимодействие N-бромацетамида со стиролом, коричной кислотой, ее метиловым и этиловым эфирами, транс-стильбеном и бензальцетофеноном и показал, что во всех случаях образуются лишь соответствующие дигромиды¹²⁷. Была изучена реакция стирола с рядом других N-бромсоединений, таких как N-бромбензамид, N-бромфталимид, N-бромсукцинимид и другие; оказалось, что все эти соединения не дают со стиролом продуктов присоединения.

Сравнение реакционной способности различных соединений с положительным галоидом в реакции присоединения показывает, что эта реакция присуща главным образом N-галоидпроизводным, в особенности N-галоидсульфамидам.

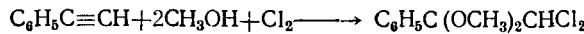
Для C-галоидпроизводных присоединение к ненасыщенным соединениям, судя по имеющимся литературным данным, не характерно. Так, Баскаков и Мельников¹²⁸ недавно нашли, что из большого числа изученных ими α-галоиднитроалканов только бромпикрин с заметной скоростью реагирует с непредельными соединениями. Реакцию проводят в присутствии перекиси бензоила или при облучении УФ-светом.

Присоединение веществ с положительным галоидом к кратным связям довольно детально изучалось также на примерах взаимодействия алкилгипогалогенидов с рядом непредельных соединений. Так, Конант и Джексон¹²⁹ осуществили реакцию брома с коричной кислотой и бензальцетофеноном в водно-метанольном растворе и получили соответствующие бромметоксипроизводные. В ряде последующих работ^{130–132} Джексон показал, что реакция проходит через промежуточный алкилгипогалогенид. Например, реакция хлора с непредельными соединениями в присутствии этилового спирта протекает по схеме:



Реакцию проводят при комнатной температуре или при кипячении в спирте. В случае получения бромпроизводных побочно образуются дигромиды, реакция же с хлором идет только с образованием продуктов присоединения алкилгипохлорита¹³⁰.

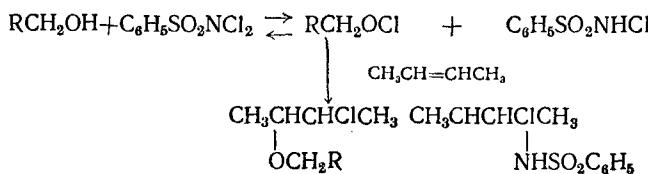
Легко присоединяется метилгипохлорит к тройной связи фенилацетилена¹³²:



Возможность синтеза β-хлорэфиров путем присоединения алкилгипохлоритов к непредельным соединениям изучалась так же в ряде работ Лихошерстова и сотрудников^{121, 126, 133–137}. Источниками гипохлоритов служили соответствующие спирты, взаимодействовавшие в процессе реакции со свободным хлором. Наряду с алифатическими спиртами в этой реакции можно использовать диолы, а также фенолы. Присоединение

нение элементов алкилгипогалогенита к кратным связям путем взаимодействия непредельных соединений и веществ с положительным галоидом в спиртовых средах характерно для самых различных представителей соединений с положительным галоидом.

Так, в качестве источников хлора могут быть применены некоторые N-галоидамины и N-галоидамиды. В этом случае кроме алкилгипогалогенита к двойной связи присоединяется также галоидамин или амид^{121, 136}:



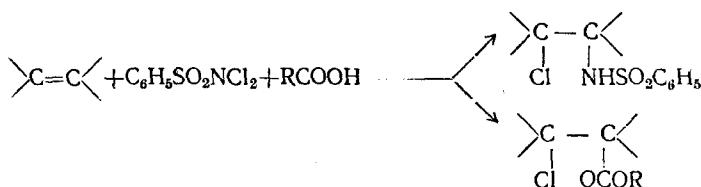
Направление реакции зависит от соотношения спирта и галоидамина или амида; при большом избытке спирта образуется почти исключительно β-галоидэфир.

При оценке значения подобных реакций в качестве препаративного метода следует иметь в виду результаты Букле с сотрудниками¹³⁸. Несмотря на то, что авторы показали возможность присоединения брома и элемента гидроксилсодержащего растворителя на ряде примеров, эта реакция, по их мнению, не имеет препаративного значения, так как чрезвычайно трудно очистить целевые продукты от дибромидов.

Кроме N-галоидпроизводных элементы алкилгипобромита могут быть присоединены также при помощи C-галоидпроизводных, если галоид в них обладает положительным характером. Например, метилгипобромит и аллилгипобромит удается присоединить к самым разнообразным непредельным соединениям при взаимодействии их с бромнитромалоновым эфиром, бромпикрином и другими α-галоиднитросоединениями в метаноле и, соответственно, аллиловом спирте^{6, 139}.

Если вместо спиртов в качестве растворителей использовать кислоты, к ненасыщенным соединениям удается присоединить ацилгипогалогенины.

Так, Лихошерстов и сотрудники изучили взаимодействие галоидсульфамидов с кислотами в присутствии олефинов и показали, что реакция протекает по двум направлениям: с образованием β-хлорэфиров (и свободных амидов) или β-хлорсульфамидов¹³⁷:



Подобную реакцию присоединения ацилгипохлоритов и бромитов к двойной связи описали Бокемюллер и Гофман¹⁴⁰.

В качестве источников положительного галоида при присоединении ацилгипогалогенинов можно с успехом применять также C-галоидные соединения, обладающие положительным галоидом¹⁴¹.

Рассматривая присоединение веществ с положительным галоидом к кратным связям, нельзя не упомянуть о реакции Meerweina¹⁴².

Она заключается в галоидариллировании непредельных соединений при помощи арилдиазонийхлоридов, которые в некоторых реакциях ведут себя подобно N-хлораминам, способным к свободно-радикальным превращениям¹⁴³.

В настоящей работе нет нужды сколь-нибудь подробно рассматривать реакцию Meerweina, так как ей посвящены специальные обзоры, в частности недавно опубликованный обзор Домбровского¹⁴⁴. Следует лишь отметить, что даже в случае такой, казалось бы хорошо изученной реакции, как реакция Meerweina, не существует единого мнения о механизме процесса присоединения: для этой реакции к настоящему времени предложены три механизма — ионный¹⁴², радикальный^{143, 145} и, наконец, ионно-радикальный¹⁴⁴.

Резюмируя приведенный литературный материал, посвященный химии соединений с положительным галоидом, легко видеть, что несмотря на то, что эти соединения привлекли к себе внимание лишь сравнительно недавно, убедительно показаны их весьма специфические свойства и уже теперь вскрыта возможность использования этих свойств для решения ряда синтетических задач. Вместе с тем, несмотря на доказанные довольно широкие синтетические возможности соединений с положительным галоидом, задача управления этими реакциями и изучение их механизма не может считаться вполне решенной.

Эта задача оказалась весьма сложной прежде всего в силу того, что среди соединений с положительным галоидом существуют как N-галоидные, так и C-галоидные, а также O-галоидные производные, весьма заметно различающиеся по своей реакционной способности и, естественно, что взаимодействие этих веществ с различными органическими соединениями может происходить по различным механизмам и в различных условиях.

Рассмотренные специфические химические свойства соединений с положительным галоидом обусловлены своеобразным состоянием связи N—Hal или C—Hal в этих соединениях. Под влиянием электроноакцепторных заместителей, неизменно присутствующих в молекулах таких соединений, связи C—Hal и N—Hal поляризованы таким образом, что на атоме галоида нет сколь-нибудь значительного отрицательного заряда в отличие, например, от обычных органических галоидных соединений. В предельных случаях, когда влияние электроноакцепторных заместителей достаточно велико, атом галоида становится носителем положительного заряда. Такая картина наблюдается, например, в N-иодсукининимиде¹⁴⁶, бром- и иодпринитрометане¹⁴⁷, иодацетилене¹⁴⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hebbelynck, Ind. Chim. Belg., **16**, 354 (1951).
2. Ph. Fresenius, Angew. Chem., **64**, 470 (1952).
3. W. Hahn, Wiadomosci Chemiczne, **8**, 8 (1956).
4. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, Реакции и методы исследования органических соединений, 1957, вып. 6, стр. 7—342.
5. A. Robertson, W. Waters, J. Chem. Soc., **1947**, 492.
6. E. Schmidt, A. Ascherl, W. Knilling, Ber., **59**, 1876 (1926).
7. G. Coleman, C. Hauser, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1193 (1928).
8. G. Coleman, C. Jager, Там же, **51**, 567 (1929).
9. G. Coleman, Там же, **55**, 3001 (1933).
10. M. Conrad, C. Bischoff, Lieb. Ann., **214**, 68 (1882).
11. M. Conrad, M. Guthzeit, Там же, **214**, 76 (1882).
12. C. Bischoff, Ber., **16**, 1045 (1883).
13. C. Bischoff, Ber., **29**, 1286 (1896).
14. R. Blank, E. Samson, Ber., **32**, 860 (1899).
15. C. Bischoff, Ber., **40**, 3135 (1907).
16. E. Fagelhorst, E. Koogman, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, **72**, 993 (1953).
17. А. Е. Арбузов, В. С. Абрамов, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 223.
18. M. Forster, R. Müller, J. Chem. Soc., **97**, 126 (1910).
19. E. Bülmann, E. Madsen, Lieb. Ann., **402**, 341 (1913).
20. I. Scheiber, T. Hahn, Ber., **47**, 3335 (1914).
21. L. Birckenbach, K. Kellermann, W. Stein, Ber., **65B**, 1071 (1932); см также L. Birckenbach, Forschung und Forschrit., **31**, 384 (1939).
22. J. Banus, H. Emeléus, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1951**, 60.

23. H. Fmeléus. R. Haszeldine, Там же, 1949, 2948, 2953.
 24. G. Wanag, Ber., 69, 1066 (1936).
 25. G. Wanag, Ber., 76, 763 (1943).
 26. R. Gotts, L. Hunter, J. Chem. Soc., 125, 442 (1924).
 27. S. Losanitsch, Ber., 15, 471 (1882).
 28. E. ter Meer, Ber., 8, 793, 1080 (1875).
 29. L. Zeldin, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., 73, 1276 (1951).
 30. L. Birkenbach, K. Huttner, W. Stein, Ber., 62, 2065 (1929).
 31. M. Conrad, M. Guthzeit, Ber., 15, 605 (1882).
 32. M. Conrad, C. Brückner, Ber., 24, 2993 (1891).
 33. T. Mouisset, Bull. Acad. Roy. Belg., 9—11, 622 (1901).
 34. И. Бевад, J. prakt. Chem., (2), 48, 345 (1893).
 35. E. Kohler, Am. Chem. J., 41, 417 (1909).
 36. R. Schiff, Ber., 13, 1406 (1880).
 37. R. Howk, S. McElvain, J. Am. Chem. Soc., 54, 282 (1932).
 38. I. Garreau, Bull., 5, 564 (1954).
 39. Т. Селиванов, Ber., 25, 3617 (1892).
 40. F. Chattaway, K. Orton, Ber., 32, 3573 (1899).
 41. J. Vredt, H. Hof, Ber., 33, 23 (1900).
 42. И. Черняк, Ber., 34, 4214 (1901).
 43. M. Conrad, C. Bischoff, Ber., 13, 600 (1880).
 44. E. Madsen, Ztschr. Phys. Chem., 86, 538 (1914).
 45. E. Hirst, A. Macbeth, J. Chem. Soc., 121, 904 (1922).
 46. C. Crane, J. Forrest, O. Stephenson, W. Waters, Там же, 1946, 827.
 47. M. Meisenheimer, Ber., 36, 434 (1903).
 48. K. Klager, Analyt. Chem., 23, 534 (1951).
 49. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. И. Гулевская, В. В. Севостьянова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 672.
 50. A. Macbeth, D. Pratt, J. Chem. Soc., 119, 1356 (1921).
 51. H. Gallus, A. Macbeth, J. Chem. Soc., 1937, 1810.
 52. T. Fjader, Acta Chem. Fenn. (Suomen Kemistilehti), 6, 60 (1933); C., 1933, II, 51.
 53. F. Kröhnke, T. Timmle, Ber., 69, 614 (1936).
 54. J. Backes, R. West, M. Whiteley, J. Chem. Soc., 119, 359 (1921).
 55. A. Hofmann, Ber., 15, 407 (1882).
 56. H. Biltz, T. Hamburger, Ber., 49, 635 (1916).
 57. I. Blair, W. Logan, G. Newbold, J. Chem. Soc., 1956, 2443.
 58. C. Grob, H. Schmidt, Experientia, 5, 199 (1949).
 59. M. Hebbelynck, R. Martin, Experientia, 5, 59 (1949).
 60. J. Lecomte, C. Dufour, C. r., 234, 1887 (1952).
 61. J. Dale, Arch. Biochem. Biophys., 41, 475 (1952); C. A., 47, 3368 (1953).
 62. A. Schönberg, R. Mousbascher, M. Bagacat, J. Chem. Soc., 1951, 2504.
 63. R. Barnes, J. Am. Chem. Soc., 70, 145 (1948).
 64. T. Geissman, E. Hinreiner, J. Am. Chem. Soc., 73, 782 (1951).
 65. T. Geissman, T. Halsall, Там же, 73, 1280 (1951).
 66. R. Barnes, J. Buckwalter, Там же, 73, 3858 (1951).
 67. L. Fieser, S. Raiagopalan, Там же, 71, 3935 (1949).
 68. H. Reich, T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 26, 562 (1943).
 69. L. Sarett, J. Am. Chem. Soc., 71, 1165 (1949).
 70. A. Lardon, Helv. Chim. Acta, 30, 597 (1947).
 71. L. Fieser, W. Schneider, J. Am. Chem. Soc., 75, 124 (1953).
 72. C. Djerassi, Chem. Rev., 43, 271 (1948).
 73. И. В. Мачинская, В. А. Бархаш, РИМИОС, вып. 9, стр. 287.
 74. W. Waters, Nature, 154, 772 (1944).
 75. A. Wohl, Ber., 52, 51 (1919).
 76. A. Wohl, K. Jaschinowski, Ber., 54, 476 (1921).
 77. K. Ziegler, A. Späth, E. Schoaf, W. Schumann, E. Winkelmann, Lieb. Ann., 551, 80 (1942).
 78. E. Farman, Trans. Faraday Soc., 38, 340 (1942).
 79. W. Waters, J. Chem. Soc., 1937, 2007.
 80. H. Schmidt, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 29, 573 (1946).
 81. P. Karrer, W. Ringli, Там же, 30, 863, 1771 (1947).
 82. E. Buchmann, D. Howton, J. Am. Chem. Soc., 70, 2517 (1948).
 83. J. Wibaut, F. Haak, Rec. trav. Chim. Pays-Bas, 69, 1387 (1956).
 84. Ch. Meystre, Helv. Chim. Acta, 28, 1252 (1945).
 85. M. Ford, W. Waters, J. Chem. Soc., 1952, 2240.
 86. G. Bloomfield, Там же, 1944, 118.
 87. R. Buckles, J. Am. Chem. Soc., 71, 1157 (1949).
 88. P. Southwick, L. Purslove, P. Numerof, Там же, 72, 1600 (1950).
 89. J. English, J. Gregory, Там же, 71, 1115 (1949).
 90. E. Braude, E. Waight, Nature, 164, 241 (1949).
 91. D. Howton, E. Buchmann, J. Am. Chem. Soc., 69, 2060 (1947); 70, 3510 (1948).

92. M. Ford, J. Chem. Soc., 1955, 2529; см. также M. Ettlinger (цит. по⁷³).
 93. R. Buckles, R. Johnson, W. Probst, J. Org. Chem., 22, 55 (1957).
 94. E. Corey, J. Am. Chem. Soc., 75, 2251 (1953).
 95. W. Baily, J. Bello, J. Org. Chem., 20, 525 (1955).
 96. W. Steinkopf, A. Otto, Lieb. Ann., 424, 61 (1921).
 97. N. Вии-Нои, Там же, 556, 1 (1944).
 98. H. Schmid, W. Leutenegger, Helv. Chim. Acta, 30, 1956 (1947).
 99. J. Parke, H. Gerjovich, W. Lyean, J. Lacher, J. Am. Chem. Soc., 74, 2189 (1952).
 100. O. Pierce, E. McBee, Ind. Eng. Chem., 45, 1969 (1953).
 101. A. Henne, W. Zimmer, J. Am. Chem. Soc., 73, 1103 (1851).
 102. H. Schmid, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 29, 1144 (1946).
 103. D. Derbyshire, W. Waters, J. Chem. Soc., 1950, 573.
 104. O. Orazi, J. Meseri, Anales Asoc. quim. Argentina, 38, 187 (1950); C. A., 44, 5828 (1950).
 105. M. Salellas, O. Orazi, R. Ertola, Anales asoc. quim. Argentina, 38, 181 (1950); C. A., 45, 2873 (1951).
 106. O. Orazi, J. Salellas, Anales asoc. quim. Argentina, 38, 188 (1950); C. A., 45, 2873 (1951).
 107. O. Orazi, J. Meseri, Anales asoc. quim. Argentina, 38, 300 (1950); C. A., 45, 7952 (1951).
 108. O. Orazi, J. Salellas, Anales asoc. quim. Argentina, 39, 175 (1951); C. A., 47, 2708 (1953).
 109. O. Orazi, J. Salellas, Anales asoc. quim. Argentina, 38, 309 (1950); C. A., 45, 8493 (1951).
 110. M. Fondonvila, O. Orazi, J. Salellas, Anales asoc. quim. Argentina, 39, 484 (1951); C. A., 47, 2709 (1953).
 111. N. Giowambattista, R. Rabassa, O. Orazi, Anales asoc. quim. Argentina, 40, 31 (1952); C. A., 47, 2731 (1953).
 112. O. Orazi, J. Salellas, Anales asoc. quim. Argentina, 40, 61 (1952); C. A., 47, 3244 (1953).
 113. F. Datté, J. Am. Chem. Soc., 34, 1613 (1912).
 114. М. В. Лихошерстов, ЖОХ, 3, 165 (1933).
 115. С. Н. Данилов, О. П. Коэмина, ЖОХ, 19, 309 (1949).
 116. S. Cosgrove, W. Waters, J. Chem. Soc., 1949, 907.
 117. T. Henderson, A. Macbeth, Там же, 121, 892 (1922).
 118. S. Gabriel, Ber., 56, 1028 (1923).
 119. Z. Földi, Ber., 63, 2257 (1930).
 120. M. Kharasch, H. Priestley, J. Am. Chem. Soc., 61, 3425 (1939).
 121. М. В. Лихошерстов, Т. В. Шалаева, ЖОХ, 8, 370 (1938).
 122. L. Fosdick, O. Fancher, K. Urback, J. Am. Chem. Soc., 68, 840 (1946).
 123. P. Southwick, D. Christman, Там же, 74, 1886 (1952).
 124. P. Southwick, D. Christman, Там же, 75, 629 (1953).
 125. P. Southwick, W. Walsh, Там же, 77, 405 (1955).
 126. М. В. Лихошерстов, А. А. Петров, ЖОХ, 9, 2012 (1939).
 127. W. Probst, Dissertation Abstr., 16, 657 (1956).
 128. Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников, ЖОХ, 29, 1233 (1959).
 129. J. Conant, E. Jackson, J. Am. Chem. Soc., 46, 1727 (1924).
 130. E. Jackson, Там же, 48, 2166 (1926).
 131. E. Jackson, J. Pasin, Там же, 49, 2071 (1927).
 132. E. Jackson, Там же, 56, 977 (1934).
 133. М. В. Лихошерстов, С. В. Алексеев, ЖОХ, 4, 1280 (1937).
 134. М. В. Лихошерстов, Р. А. Архангельская, ЖОХ, 7, 1914 (1937).
 135. М. В. Лихошерстов, В. Е. Жаботинская, Л. Д. Павловская, ЖОХ, 8, 997 (1938).
 136. М. В. Лихошерстов, Р. А. Архангельская, Т. В. Шалаева, ЖОХ, 9, 2085 (1939).
 137. М. В. Лихошерстов, А. А. Петров, ЖОХ, 9, 2000 (1939).
 138. R. Buckles, A. Lahgjoen, Proc. Iowa. Acad. Sci., 59, 170 (1952).
 139. E. Schmidt и другие, Ber., 55, 2099 (1922); 57, 2039 (1924).
 140. F. Böckemüller, W. Hoffmann, Lieb. Ann., 519, 164 (1955).
 141. E. Schmidt и другие, Ber., 56, 1239 (1923); 59, 1279 (1926).
 142. H. Meergwein, E. Bückege, K. Emster, J. prakt. Chem., 152, 237 (1939).
 143. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948, стр. 173.
 144. А. В. Домбровский, Усп. химии, 26, 689 (1957).
 145. C. Coelsch, V. Boeckelhlide, J. Am. Chem. Soc., 66, 412 (1944).
 146. H. Lumbroso, L. Gasco, C. Malen, Bull., 1951, 823.
 147. А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Севостьянова, В. И. Гулевская, ДАН, 132, 1376 (1960).
 148. C. Wilson, H. Wenzke, J. Am. Chem. Soc., 56, 2025 (1934).