

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXII

1963 г.

Вып. 1

ХИМИЯ НЕКОТОРЫХ α -ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАДИЕНОВ-1,3

И. И. Гусейнов и Г. С. Васильев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	40
II. α -Алкоксизамещенные бутадиены-1,3	40
1. Способы получения	41
2. Некоторые химические превращения 1-алкоксибутадиенов-1,3	42
III. Серусодержащие бутадиены-1,3	44
1. Способы синтеза	44
2. Некоторые химические превращения серусодержащих бутадиенов-1,3	45
IV. Азотсодержащие бутадиены-1,3 (способы синтеза)	47
1. Аминозамещенные бутадиены-1,3	47
2. Нитрозамещенные бутадиены-1,3	48
3. Цианзамещенные бутадиены-1,3	49
4. Некоторые химические превращения азотсодержащих бутадиенов-1,3	50
V. Фосфорсодержащие гетерозамещенные бутадиены-1,3	52
1. Способы получения	52
2. Некоторые химические свойства	54
VI. Кремнийсодержащие бутадиены-1,3	55
1. Способы получения	55
2. Некоторые химические превращения кремнийсодержащих бутадиенов-1,3	56

I. ВВЕДЕНИЕ

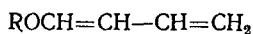
В настоящее время имеется много литературных источников, посвященных химии диеновых углеводородов. Основное содержание этих работ — изучение порядка присоединения различных нуклеофильных и электрофильных реагентов, а также развитие представлений о способности диенов к образованию полимеров и, в особенности практически важных дивинильных и изопреновых каучуков.

Надо отметить, что новейшие представления о свойствах диенов и, в частности, бутадиена неразрывно связаны с их стереохимией. Установление *цис*- и *транс*-формы диенов является важнейшим современным этапом в развитии химии последних. Конформационные представления дают возможность более углубленно разобраться в различных реакциях диенов, а также в строении и свойствах разнообразных производных этих соединений.

Цель настоящей статьи — попытка дать последовательное изложение важнейших исследований, относящихся к разнообразным синтезам, приводящим в конечном счете, к гетерозамещенным бутадиенам-1,3.

II. α -АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ БУТАДИЕНЫ-1,3

В настоящем разделе охарактеризованы пути синтеза и некоторые химические свойства соединений общего строения:

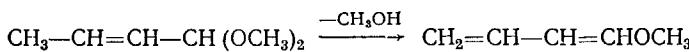


Указанные α -замещенные бутадиены могут существовать также в виде геометрической пары *цис*-*транс*-изомеров.

1. Способы получения

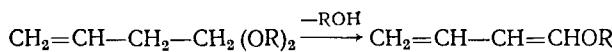
Существующие способы синтеза α -алкоксибутадиенов-1,3 основаны на разнообразных превращениях следующих классов органических соединений: ацеталей непредельных альдегидов, альдегидов и кетонов, алкоксизамещенных ацеталей альдегидов, галоидзамещенных ацеталей альдегидов, винилацетилена и диацетилена.

Мейер¹ впервые получил α -метоксибутадиен-1,3 из ацетала кротонового альдегида по схеме:

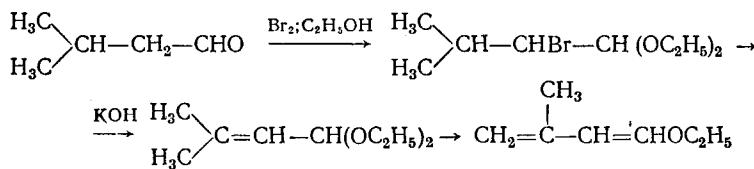


Реакция проходила при 350° в присутствии $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$.

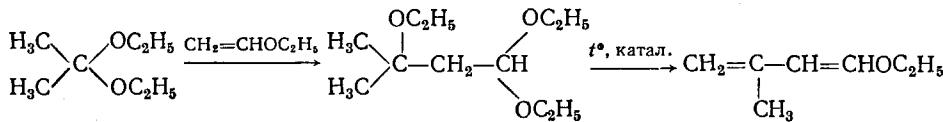
Впоследствии был предложен новый способ синтеза α -алкоксибутадиенов-1,3² при пропускании паров ацеталей винилуксусного альдегида над кислыми катализаторами при 300° в вакууме. Выход конечного продукта составлял ~45%:



Назаров с сотрудниками³ синтезировали 1-этокси-3-метилбутадиен-1,3 пропусканием паров диэтилацетала- β -метилкротонового альдегида над NaH_2PO_4 при 320°. Реакция протекает по схеме:

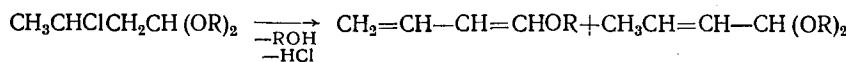


Эти же авторы³ получили с выходом 77% алкоксизамещенный изопрен каталитическим расщеплением 1,1,3-триэтокси-3-метилбутана. Процесс конденсации и расщепления может быть изображен следующим образом:

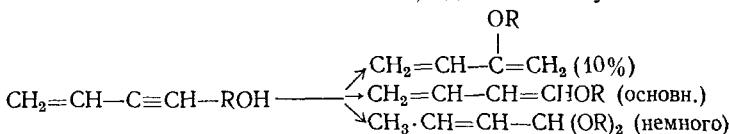


Конденсация ацетала с винилэтиловым эфиром проводилась при 0° в присутствии катализитического количества эфирата трехфтористого бора. Пары полученного 1,1,3-триэтокси-3-метилбутана пропускались над контактным катализатором MgHPO_4 при температуре 350° и давлении 15–20 мм. Изучая эффективность различных катализаторов для подобных реакций расщепления они установили, что наилучшие результаты получаются на катализаторах $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3$, отложенных на активированном угле. Аналогичным образом был получен ряд других α -алкоксибутадиенов-1,3^{1,4,5}.

Алкоксидиены могут быть получены и иными методами. Вихтерле⁶ наблюдал, что при действии металлического калия на хлорбутироацеталь происходит расщепление последнего и получаются α -алкоксибутадиены-1,3.



Алкоголяты калия гладко присоединяются к тройной связи винил-ацетиlena⁷, причем образуются, в основном, α - и β -алкоксибутадиены-1,3, а также небольшое количество 1,1-диалкоксибутена-2.



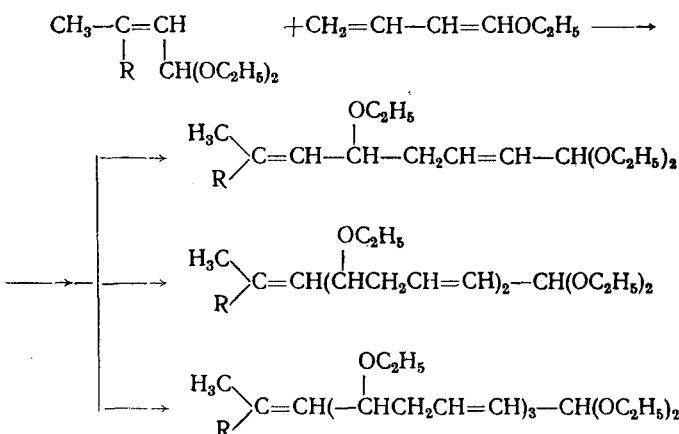
Шостаковский и сотрудники^{8, 9} разработали новый метод синтеза алкоксибутадиенов-1,3, заключающийся в селективном гидрировании этинилвинилалкиловых эфиров. Схема процесса может быть изображена следующим образом:



Гидрирование этинилвиниловых эфиров протекает при комнатной температуре в растворе метанола над Pd (на гипсе).

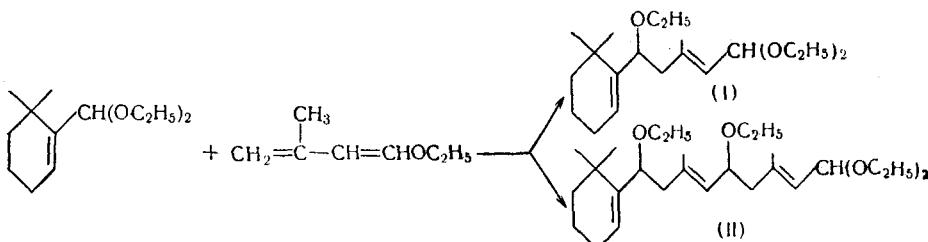
2. Некоторые химические превращения 1-алкоксибутадиенов-1,3

а. *Реакция конденсации.* Алкоксидаиены, как и другие виниловые эфиры, вступают в реакции конденсации. Назаров и Красная¹⁰ впервые осуществили конденсацию ацеталей с этоксизопреном и этоксибутадиеном:



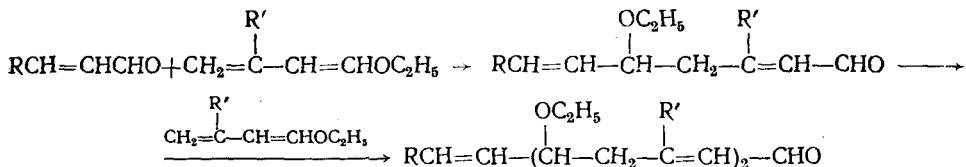
Эти реакции идут под влиянием эфирата трехфтористого бора при температурах 0—5°. При этом конденсация этоксизопрена протекает гораздо легче конденсации этоксибутадиена и характеризуется большим выходом конечных продуктов. Авторам удалось удлинить углеродную цепь на 5—10 углеродных атомов и соответственно увеличить число сопряженных двойных связей.

Значительный интерес представляет конденсация ацеталия β -циклоцистраля с этоксизопреном¹¹, которая открывает путь для синтеза ряда биологически активных веществ. Эта реакция идет при 40—45°. Соот-



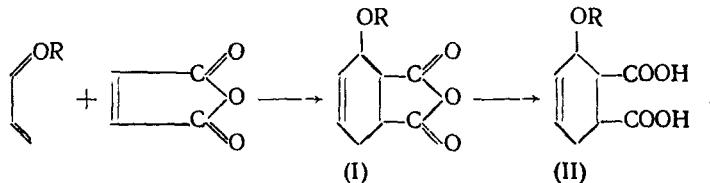
ветствующими превращениями из (1) получается этоксидигидро- β -ионилиденуксусный альдегид и соответствующий ему спирт, а из вещества (II) синтезированы с высокими выходами диэтоксибисдегидроальдегид витамина А и диэтоксибисдегидровитамин А.

Красная и Кучеров¹² провели конденсацию различных альдегидов с алкоксициденами:



Указанная реакция образования непредельных алкоксиальдегидов хорошо идет в присутствии трехфтористого бора, хлористого цинка и борной кислоты.

б. Диеновый синтез. α -Алкоксибутадиены-1,3 легко вступают в диеновый синтез с малеиновым ангидридом по схеме¹³⁻¹⁵:

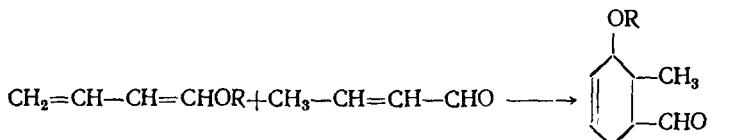


где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$.

Подобная конденсация была проведена и с α -метоксибутадиеном-1,3 и 1,4-диэтоксибутадиеном-1,3, в результате чего были выделены соответствующие циклические ангидриды, а также с α -бутил- и α -изоамилбутадиеном-1,3².

Фармило и Никольс⁴ провели конденсацию смеси *цис*- и *транс*- α -метоксибутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. Оказалось, что только *транс*-изомер исходного алкоксибутадиена образует аддукт. По мнению авторов, это явление может быть использовано для разделения геометрических изомеров.

Шостаковский и сотрудники⁹ провели конденсацию 1-циклогексоксибутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. Кроме образования аддукта реакция сопровождалась сополимеризацией ангидрида с бутадиеном. В результате был выделен сополимер, по-видимому, регулярного строения. При проведении же реакции конденсации α -алкоксибутадиенов-1,3 с кротоновым альдегидом⁹ были получены метилалкокситетрагидробензальдегиды:



где $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9; \text{C}_6\text{H}_{11}$.

Как видно из приведенных работ, при реакциях диеновой конденсации 1-алкоксибутадиенов-1,3, существенное влияние оказывает геометрическая изомерия, т. е. в конденсацию вступают только *транс*-изомеры. Диеновые конденсации сопровождаются явлением гетерополимеризации. Причину этого, очевидно, надо искать в поведении *цис*-изомера исходного алкоксибутадиена-1,3.

Полимеризация α -алкоксизамещенных бутадиенов-1,3 систематически не исследована и в литературе имеются лишь отдельные противоречивые наблюдения. Так, Вихтерле¹⁶ впервые указал на полимеризацию α -этоксибутадиена при стоянии. Другие авторы⁵ наблюдали значительную полимеризацию α -метоксибутадиена-1,3 даже при перегонке. Флайг¹⁵ показал, что α -алкоксибутадиены вступают в реакцию полимеризации с трудом. Это вполне согласуется с общим правилом, что заместители во втором положении более сильно активируют бутадиен, чем заместители в первом положении. Так, например, чистые α -алкоксибутадиены в отсутствие воздуха полимеризуются месяцами. На воздухе или с добавлением перекисей полимеризация идет с образованием высокомолекулярных продуктов.

III. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ БУТАДИЕНЫ-1,3

1. Способы синтеза

Существующие методы синтеза серусодержащих бутадиенов-1,3 основаны на разнообразных превращениях бутадиена и диацетилена, меркаптанов, а также спиртов и фенолов.

При проведении в различных условиях реакции диацетилена с меркаптанами показано^{17, 18}, что присоединение меркаптана происходит уже при небольшом нагревании смеси диацетилена и меркаптана в присутствии едкого кали:

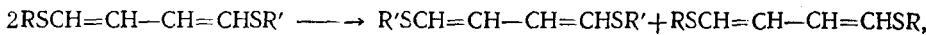
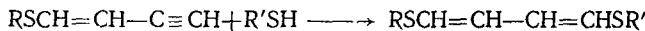


К полученному енину можно присоединить еще одну молекулу меркаптана, что приводит к образованию 1,4-бистиозамещенных бутадиенов-1,3, с выходом от 60 до 90%.

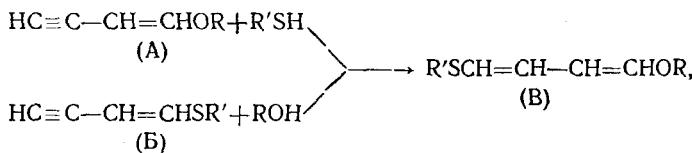


Присоединение второй молекулы меркаптана идет легче при нагревании и под влиянием радикальных инициаторов.

Прилежаевой, Гусейновым и Шостаковским¹⁹ было проведено детальное изучение этой реакции. Авторы обнаружили также, что если взять два меркаптана с различными радикалами, то наряду со смешанными тиоэфирами бутадиенов-1,3, происходит симметризация несимметричных диенов:



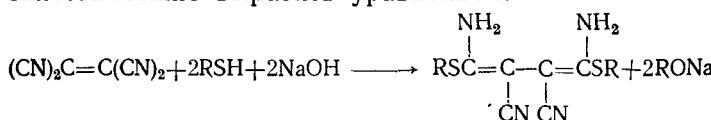
где $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9; \text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9$. Выход отдельных бистиобутадиенов достигал 77%. Серусодержащие диены получались также при взаимодействии этинилвинилалкиловых эфиров с меркаптантами и этинилвинилтиоэфирами со спиртами²⁰.



где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9; \text{C}_6\text{H}_{11}; \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2; \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_6\text{H}_5$.

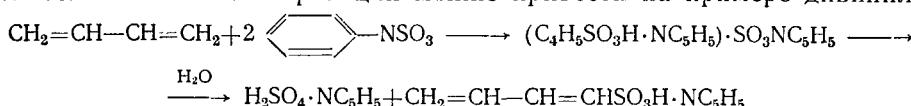
Оказалось, что этинилвинилалкиловые эфиры гладко присоединяют меркаптаны (схема А) и превращаются в тиоалкил(арил)-бутадиено-ые эфиры (продукт В). В случае присоединения этилмеркаптана к этинилвинилалкиловым эфирам реакция проходит при 75—80° в присутствии нитрила азоизомасляной кислоты и приводит с хорошим выходом к соответствующим алкилтиоалкоксизамещенным бутадиенам. В некоторых случаях присутствие KOH уменьшало выход продукта реакции. Это указывает на то, что реакция проходит по радикальному механизму. Однако попытки присоединения спирта к этинилвинилтиоэфиру (схема Б) в указанных выше условиях не увенчались успехом.

Тиобутадиены получались также конденсацией меркаптанов с тетрацианэтиленом²¹. В данном случае были синтезированы 1,4-диамино-2,3-дициан-1,4-бистиобутадиены-1,3 с выходом до 80%. В общем виде реакцию синтеза можно выразить уравнением:

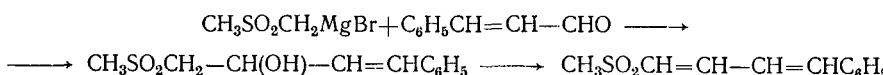


Исследования Терентьева и Домбровского²²⁻³¹ показали, что пиридинсульфотриоксид является превосходным сульфирующим агентомmonoолефинов и диенов с активированной двойной связью. Реакция сульфирования протекает при нагревании смеси компонентов до 100—120° в растворе дихлорэтана в течение нескольких часов.

Авторы²⁹ установили, что при сульфировании непредельных соединений с двойными сопряженными связями пиридинсульфотриоксидом первоначально образуется продукт присоединения двух молекул этого сульфирующего агента к одной молекуле исходного вещества, с последующим отщеплением молекулы сернокислого пиридина при гидролизе. Механизм этой реакции можно привести на примере дивинила

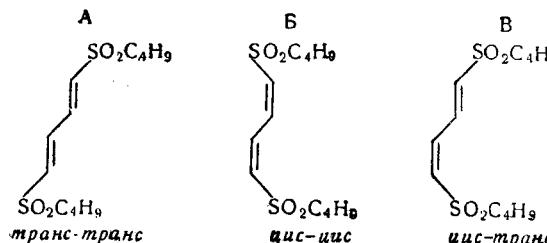


Диены, содержащие сульфонную группу³², были получены магний-органическим синтезом по следующей схеме:



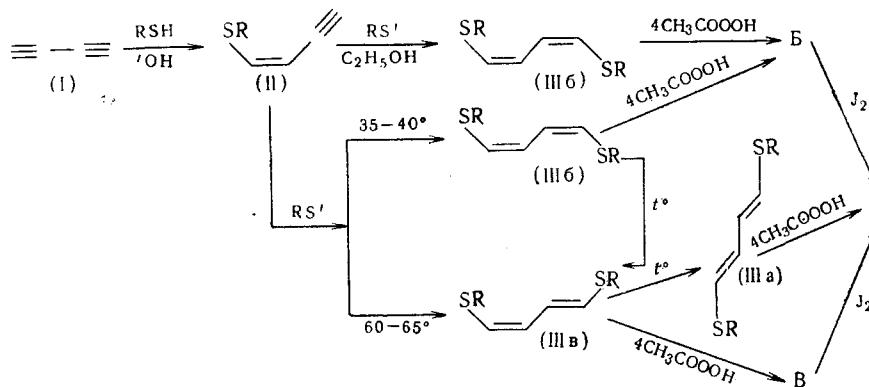
2. Некоторые химические превращения серусодержащих бутадиенов-1,3

Прилежаева и др.³³ превратили дибутилбутадиен-1,3 в кристаллический сульфон при окислении его гидроперекисью ацетила в эфирном растворе при низких температурах. Из смеси сульфонов были выделены все три возможных геометрических изомера дибутилсульфонилбутадиена-1,3.



Эти же авторы осуществили с высоким выходом стереоспецифическое ионное присоединение тиола к 1-бутилтио-2-бутен-ину-3(II) с образованием практически индивидуального *цис-цис* изомера (III, б). Это происходит только при возможно полном удалении воздуха из реакционной среды, применении ингибиторов, а также, если перевести весь тиол в тиолят, и длительном нагревании в среде этанола.

Проведя реакцию в условиях, способствующих свободно-радикальному присоединению (со свободным тиолом, в присутствии воздуха и в условиях разбавления инертным растворителем), получили смеси (III, в) и (III, б) с преимущественным содержанием (III, в). При нагревании в присутствии кислорода (III, б) частично изомеризуется в (III, в). Таким образом, свободно-радикальное присоединение бутантиола к (II) идет нестереоспецифично. Если проводить реакцию в условиях конкуренции между свободно-радикальными и ионными условиями (одновременное присутствие свободного тиола, тиолата и кислорода воздуха), то реакция идет медленно и, главным образом, по свободно-радикальному пути. В этих условиях в реакционной смеси появляется (III, а), являющийся, вероятно, продуктом изомеризации (III, в). Стереохимическое соотношение в изучаемой реакции представляется следующей схемой:



Окисление дитиоалкил-(арил)-бутадиенов-1,3³⁴ приводит к получению соответствующих дисульфонов общей формулы RSO₂CH=CH—CH=CHSO₂R. Эти дисульфоны выделены с хорошим выходом и представляют собой устойчивые кристаллические вещества, строение которых доказано спектроскопически.

Стереонаправленность синтеза 1,4-бистиозамещенных бутадиенов-1,3³⁵ изучена на примере взаимодействия диацетилена с тиофенолом. Реакцию проводили в условиях, обеспечивающих ее протекание по ионному, радикальному и смешанному типу. Были выделены геометрические стереоизомерные кристаллические вещества, которые подвергались последующему окислению, изомеризации и оптическому исследованию. Было также изучено протекание диенового синтеза 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном³⁶. Оказалось, что реакция идет ступенчато и сопровождается образованием аддуктов, содержащих различное количество молекул циклопентадиена на одну молекулу дитиоэтилбутадиена. Соотношение полученных аддуктов зависит от соотношения исходных веществ и от продолжительности нагревания. В отличие от такой же конденсации с малеиновым ангидридом, 1,4-дитиоэтилбутадиен-1,3 с циклопентадиеном образует аддукты, от кото-

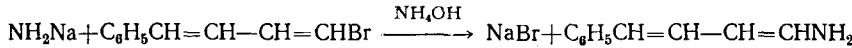
рых не отщепляются тиоэтильные группы. Отщепление, очевидно, привело бы к ароматизации цикла^{17, 20} и указывало бы на то, что в качестве диенофилов участвует циклопентадиен, а не исходный диен.

IV. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ БУТАДИЕНЫ-1,3 (СПОСОБЫ СИНТЕЗА)

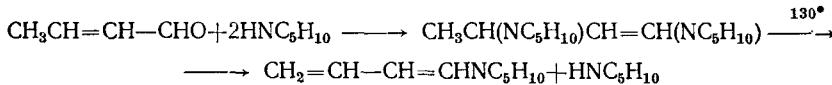
В зависимости от состава и строения азотсодержащих бутадиенов-1,3, реакционная способность их резко меняется. Благодаря этому существует большое многообразие соответствующих азотсодержащих бутадиенов-1,3, которые, с нашей точки зрения, целесообразно рассматривать в следующем порядке: аминозамещенные, нитрозамещенные и цианзамещенные бутадиены-1,3.

1. Аминозамещенные бутадиены-1,3

По вопросу синтезаmonoаминозамещенных диенов-1,3 имеются немногочисленные исследования. Так, впервые 1-фенил-4-аминобутадиен-1,3 был синтезирован действием амида натрия (калия) на 1-фенил-4-бромбутадиен в среде жидкого аммиака³⁷.

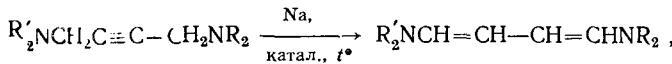


Лангенбек и др.³⁸ установили, что пиперидин взаимодействует с кротоновым альдегидом и образует 1,3-биспиперидинобутен-2, который при нагревании расщепляется на пиперидин и 1-пиперидинобутадиен-1,3:



Реакцию проводят в среде абсолютного эфира в присутствии безводного карбоната калия. Аналогичным методом были получены и другие представители monoаминозамещенных диенов-1,3, выходы которых составляли от 15 до 40%.

Имеется патентное указание³⁹ на то, что диалкиламиnobутадиены-1,3 получаются пропусканием паров 1,4-диалкиламиnobутилов-2 над различными катализаторами и тонкоизмельченным металлическим настрием. В общем виде реакция может быть изображена уравнением:



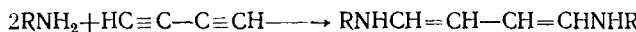
где $\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5$.

Эта реакция идет при $250-450^\circ$ в присутствии окиси хрома, алюминия и других катализаторов с выходом до 80% и сопровождается изомеризацией, механизм которой еще недостаточно изучен. Возможно, что эта изомеризация в процессе получения диалкиламиnobутадиенов-1,3, представляет собою ацетилен-диеновую перегруппировку, как это было показано на примере 1,4-дихлорбутина-2⁴⁰.

Были получены^{41, 42} также представители 1,4-диалкиламиnobутадиенов-1,3, имеющие более разветвленную структуру ($\text{R}_2\text{NC}=\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(\text{R}')=\text{NR}_2$)



Недавно был разработан новый способ синтеза 1,4-диалкиламиnobутадиенов-1,3 исходя из диацетиlena и различных аминов⁴³⁻⁴⁵.



Это метод дает высокий выход конечного продукта (80%) и прост по экспериментальному выполнению, так как реакция протекает очень гладко при комнатной температуре.

При проведении синтеза с участием вторичных аминов происходит ступенчатое присоединение так, что сначала образуются диалкиламино-1-бутен-1-ины-3 по уравнению:



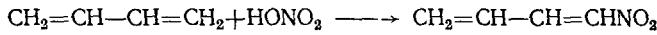
Как отмечают авторы⁴⁵, присоединение второй молекулы амина к этому образовавшемуся продукту требует более жестких условий. Так, например, *n*-амиламин присоединяется к этинилвинилдиэтиламину при температуре кипения указанного енина. Проведение реакции в вакууме позволяет снизить температуру реакции:



Основные параметры и направление реакции определяются природой исходных аминов.

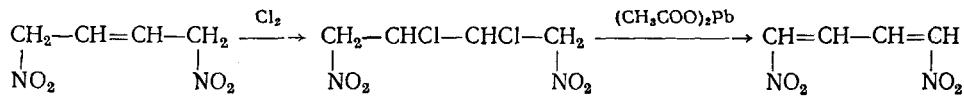
2. Нитрозамещенные бутадиены-1,3

В литературе имеется лишь одно указание⁴⁶ о получении 1-нитробутадиена-1,3. Синтез осуществлен прямым действием азотной кислоты на диен:

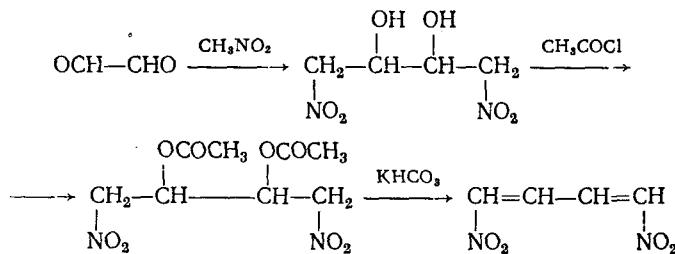


1,4-Биснитрозамещенные диены-1,3 были получены другими методами.

Перекалин и Лернер⁴⁷ синтезировали 1,4-динитробутадиен-1,3 с выходом 40% исходя из динитропроизводных этиленовых углеводородов:

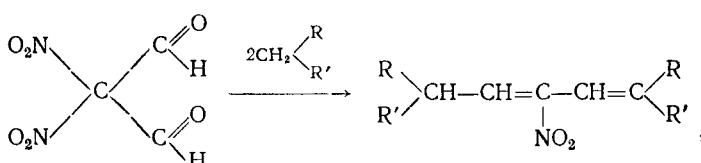


Новиков и сотрудники⁴⁸ получали этот же продукт конденсацией глиоксали и нитрометана. Реакция идет с количественным выходом:



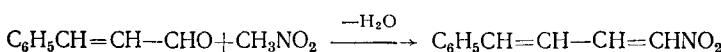
Попытки прямого синтеза 1,2,3,4-тетранитробутадиена-1,3 из диацетилена и тетраокиси азота⁴⁹, до сего времени не увенчались успехом, так как реакция сопровождалась взрывом. Единственным продуктом, который удалось выделить в этом случае, была щавелевая кислота.

Перекалин⁵⁰ разработал также метод синтеза некоторых производных нитробутадиена-1,3, основанной на конденсации натриевой соли нитромалонового альдегида с разнообразными веществами, содержащими подвижные атомы водорода в метиленовых и метильных группах

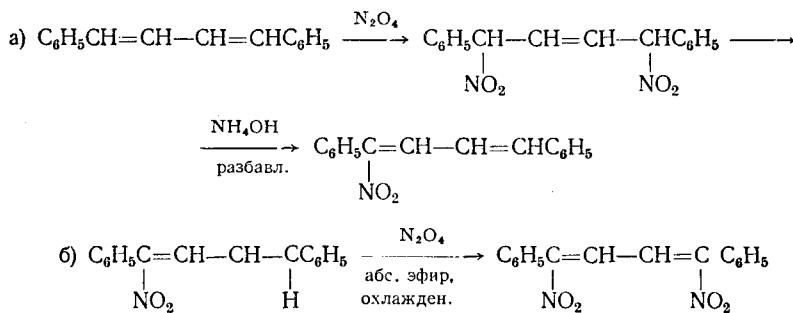


где $R = C_2H_5COO-$, $-CN$; $R' = -CN$, $-NO_2$. Таким же путем получены моно- и динитрозамещенные диены-1,3 с ароматическими и гетероциклическими радикалами в углеродной цепи.

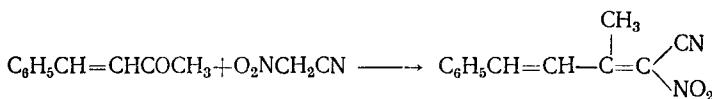
Кочетков и Дудыкина⁵¹ синтезировали 1-фенил-4-нитробутадиен-1,3 с выходом до 66% взаимодействием коричного альдегида и нитрометана:



При взаимодействии N_2O_4 с фенилзамещенными диенами в различных условиях с хорошими выходами были получены следующие динитрозамещенные бутадиены-1,3 по схемам⁵²⁻⁵⁴:

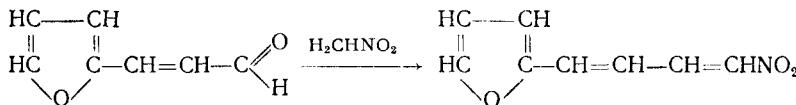


Конденсацией бензальцетона с нитроацетонитрилом был получен с выходом 65% 1-нитро-1-циан-2-метил-4-фенилбутадиен-1,3⁵⁵:



Катализаторами реакции были метиламин и диэтиламин.

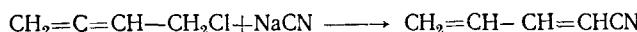
Можно отметить также, что при конденсации фурилакролеина и нитрометана был синтезирован 1-(фурил-2)-4-нитробутадиен-1,3⁵⁶



3. Цианзамещенные бутадиены-1,3

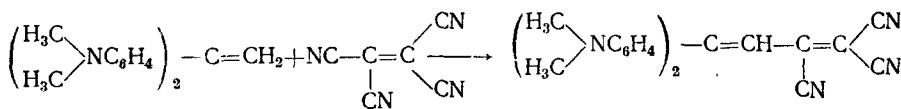
Вопросу о способах синтеза и изучения химических свойств моно-, ди- и полацианзамещенных диенов посвящены многочисленные исследования. В зависимости от числа циан-групп и их расположения в молекуле, а также стереоизомерии самой диеновой системы, способы синтеза и химические свойства этих соединений существенно отличаются. По синтезу 1-цианзамещенного бутадиена-1,3 имеются патентные за-

явки и ряд исследований⁵⁷⁻⁶². Например, по Гофману, α -цианбутадиен получается по схеме⁶²:

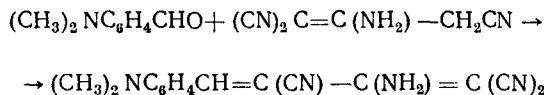


Реакция проводится в среде метанола при небольшом нагревании. Продукт реакции на свету, а также при стоянии полимеризуется и этот полимер напоминает ω -полихлорпрен.

Цианбутадиены могут быть синтезированы при взаимодействии 1,1-бис-(4-диметиламинофенил)-этилена и тетрацианэтилена⁶³. При этом получаются 1,1-бис-(4-диметиламинофенил)-3,4,4-трицианбутадиены-1,3. Основное направление реакции можно представить уравнением:



Те же авторы получили ряд представителей подобного вида соединений, отличающихся между собой числом диметиламинофенил- и циан-групп в бутадиеновой структуре. Имеются также патентные указания^{64, 65}, что такие диены могут быть получены при взаимодействии 4-диметиламинонензальдегида и 1,3,3-трициан-2-аминопропена; при этом получается 1-диметиламинофенил-3-амино-2,4,4-трицианбутадиен-1,3:

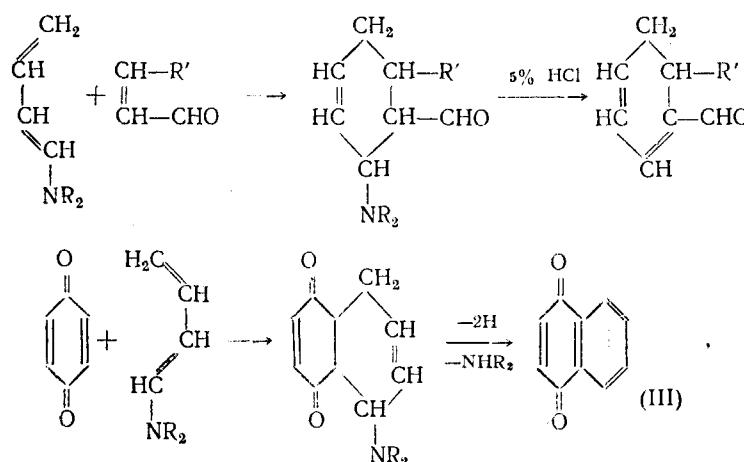


4. Некоторые химические превращения азотсодержащих бутадиенов-1,3

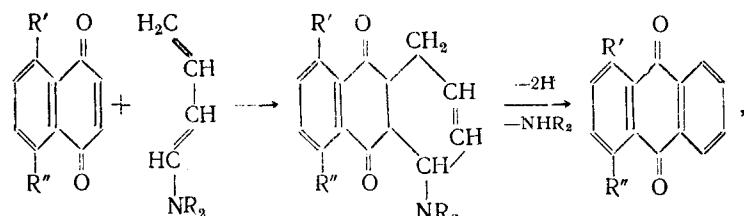
Одной из типичных реакций с сопряженной системой двойных связей является их способность конденсироваться с различными непредельными соединениями, кратная связь которых активирована так называемыми электроотрицательными группами типа $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, NO_2 и т. д.

Для установления влияния нитро-группы на сопряженную систему диена прямым нитрованием дивинила был синтезирован α -нитробутадиен-1,3⁶⁶ и изучена его активность в реакции с малеиновым ангидрилом. Автор пришел к выводу, что диеновая система в нитробутадиене дезактивирована, особенно α -, β -двойная связь, в силу чего нитробутадиен участвует в реакциях присоединения как нитроолефин.

Реакции диенового синтеза аминозамещенных бутадиенов-1,3 с различными диенофилами посвящены многие исследования^{38, 67}. Так, Лангенбек и другие³⁸ проводили диеновый синтез α -аминобутадиенов с различными веществами. Оказалось, что диеновый синтез хорошо идет с соединениями, не обладающими кислым характером и имеющими активную двойную связь. Диенофилы кислого характера приводят к быстрому осмолению аминобутадиенов. Из акролеина был получен дигидробензальдегид (I), из кротонового альдегида — дигидро- α -толилальдегид (II), из хиона — нафтохиона (III) и из α -нафтохиона — антрахиона (IV), соответственно нафтозарин переходит в хинизарин (V).

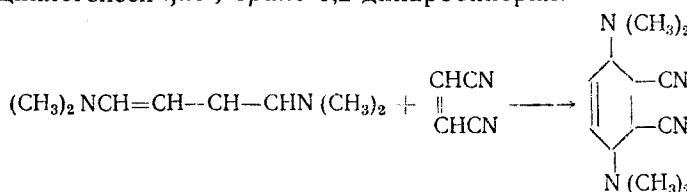


для (I) $R' = H$; для (II) $R' = CH_3$

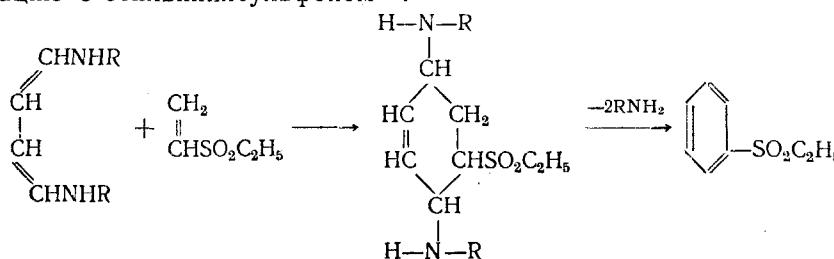


(для IV) $R' = R'' = H$; для (V) $R' = R'' = OH$.

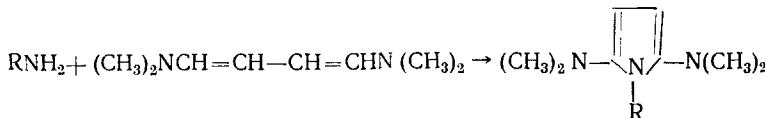
Ряд исследований посвящен также химии 1,4-диаминобутадиенов-1,3. Так, например, Фегли и другие⁶⁸ изучали взаимодействие *цик-транс-* и *транс-транс*-1,4-бисаминозамещенных бутадиенов с диенофилами, содержащими электроноакцепторные группы у двойной связи. При этом *цик-транс*-1,4-бис(диметиламино)-1,3-бутадиен с фумаронитрилом дает *цик-транс*- (или *транс-*, *цик-*)-3,6-бис(диметиламино)-4-циклогексен-*цик-транс*-1,2-дикарбонитрил. *Транс-*, *транс*-1,4-бис(диметиламино)1,3-бутадиен с тем же диенофилом дает *цик-цик*-3,6-бис-(диметиламино)-4-циклогексен-*цик-транс*, *транс*-1,2-дикарбонитрил:



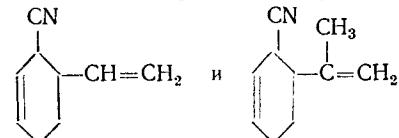
1,4-Диаминозамещенные бутадиены вступают также в диеновую конденсацию с этилвинилсульфоном⁴⁵:



Из других химических свойств 1,4-аминозамещенных диенов изучена их реакция взаимодействия с аминами различного строения. Оказалось, что при реакции с первичными аминами образуются N-замещенные пирролы⁶⁹:

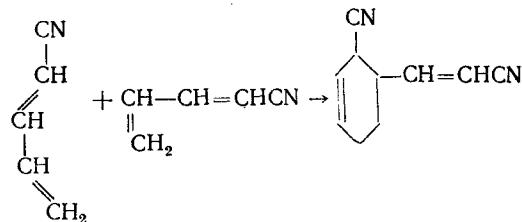


Для *α*-цианзамещенных диенов остается в силе общее правило, что *цис*-изомер совершенно не вступает в конденсацию с малеиновым ангиридом, в то время как его *транс*-изомер, с хорошим выходом дает аддукт⁷⁰. При проведении подобной конденсации с циклопентадиеном⁷¹ в качестве диенофилла соответствующие аддукты образуют как *цис*-, так и *транс*-изомеры исходного цианзамещенного диена. При этом в совершенно идентичных условиях реакции выход аддукта от *цис*-циандиена составляет 58%, а от *транс*-циандиена — 80%. При применении в качестве диенофилла бутадиена и изопрена⁷² получаются аддукты строения:



Изучены реакции димеризацииmonoцианзамещенных диенов⁷³. Причем *транс*-*α*-цианбутадиен-1,3 является главным источником образования димера, в то время как его *цис*-изомер сравнительно легко превращается в полимерный продукт.

Реакция димеризации указанного диена в общем виде такова:

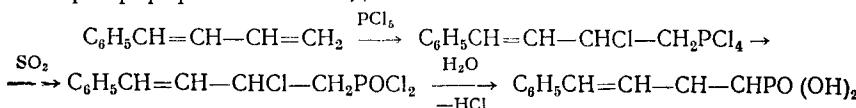


V. ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫЕ БУТАДИЕНЫ-1,3

Под этим названием мы имеем в виду органические соединения, имеющие бутадиеновую структуру углеродной цепи и содержащие в своем составе, наряду с фосфором, также и другие элементы. Такие соединения были синтезированы лишь в самые последние годы.

1. Способы получения

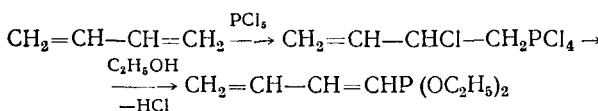
Одним из первых сообщений по синтезу фосфорорганических диенов-1,3 является работа Бергмана и Бонди⁷⁴, получивших 1-фенил-4-фосфиновую кислоту бутадиена-1,3 взаимодействием 1-фенилбутадиена-1,3 и пятихлористого фосфора. После соответствующей обработки промежуточного комплекса сухим сернистым газом, а затем водой, был выделен фосфорорганический диен.



Однако механизм реакции, а также строение полученного продукта строго не доказаны.

В сообщениях Косолапова и других^{75, 76} имеется указание, что при реакции пятихлористого фосфора с веществами, обладающими двойными связями, атом хлора присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода, а группа PCl_4 к наиболее гидрогенизированному.

Таким же образом пятихлористый фосфор присоединяется к дивинилу. Так, согласно патентным данным, этиловый эфир дивинилфосфиновой кислоты получается действием пятихлористого фосфора на дивинил⁷⁷.



Дегидрохлорирование промежуточного продукта осуществляется действием спиртового раствора едкого кали.

Анисимов и другие значительно расширили реакцию присоединения пятихлористого фосфора к различным непредельным соединениям и в частности, к диеновым углеводородам^{78, 79}.

Фосфорорганические галоидангидриды реакцией со спиртами в присутствии пиридина превращались в эфиры⁸⁰.

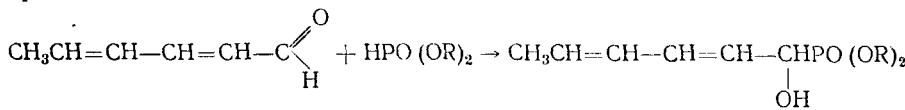
Фосфорорганические диены получались также из ацетиленовых углеводородов. Зинновьев и другие⁸¹ изучали реакцию взаимодействия ацетиленовых углеводородов с треххлористым фосфором и кислородом. Было обнаружено, что атом галоида и группа POCl_2 присоединяются к ацетиленовой связи с образованием диенов.

Петров и другие⁸² присоединяли пятихлористый фосфор к винил-этилацетилену.

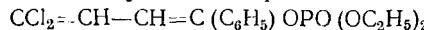
Вовси и другие⁸³ впервые провели взаимодействие пятихлористого фосфора с изопропенилацетиленом.

Анисимов и другие осуществили присоединение пятихлористого фосфора к этинилциклогексену⁸⁴ и изопропенилацетилену⁸⁵. Ими были также изучены свойства образующихся диеновых хлорангидридов, которые, как и следовало ожидать, легко реагировали со спиртами с образованием полных эфиров. Фосфорорганические диены получались также присоединением эфиров фосфорной кислоты к полиенам.

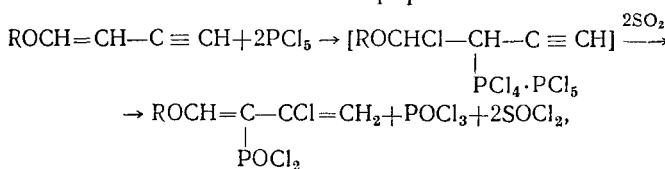
Пудовик и Китаев⁸⁶ синтезировали полифункциональные фосфоросодержащие диены-1,3 по схеме:



Аллен и Джонсон⁸⁷ получили фосфорзамещенный диен, содержащий ароматический радикал, следующего строения:



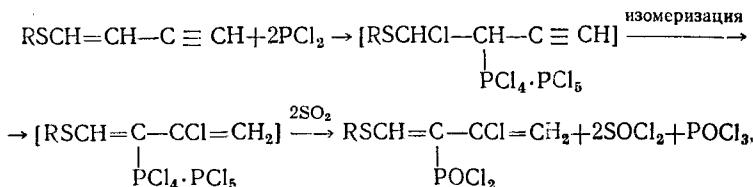
Гетерозамещенные фосфорорганические диены были получены также на основе этинилвинилалкиловых эфиров⁸⁸



где $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$.

Строение полученных соединений было доказано при помощи спектров комбинационного рассеяния⁸⁹. Были получены также эфиры и амиды этих хлорангидридов⁹⁰.

Продолжением начатого исследования⁸⁸ этого класса органических соединений был синтез⁹¹ 1-алкилтио-2-оксидихлорфосфин-3-хлорбутадиенов-1,3 по схеме:



$\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$.

Строение полученных тиохлорангидридов было установлено при помощи инфракрасных спектров. Изучались также некоторые химические свойства указанных выше 1-алкилтио-2-оксидихлорфосфин-3-хлорбутадиенов-1,3. В частности были синтезированы их полные эфиры, амиды, меркапто- и другие производные^{92, 94}.

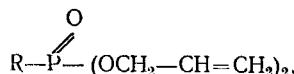
2. Некоторые химические свойства

Из химических свойств фосфорорганических мономеров особое значение имеет их переход в высокомолекулярные соединения, многие из которых широко применяются в различных областях народного хозяйства. В последние годы химия высокомолекулярных фосфорорганических соединений развивается более интенсивно. Значительное количество исследований посвящено вопросам полимеризации и сополимеризации эфиров и амидов различных фосфорных кислот. Обнаружено, что из аллиловых и металлиловых эфиров фосфиновых кислот сравнительно легко могут быть получены высокомолекулярные соединения.

В 1940 г. Варрен и Той⁹⁵⁻⁹⁷ обнаружили способность к полимеризации аллиловых и металлиловых эфиров арилфосфиновых кислот, приведших к образованию прозрачных огнестойких, стеклообразных полимеров. При этом существенное влияние на образование полимеров имеет строение и количество отдельных групп, находящихся в составе исходного мономера. Например, эфиры кислот фосфора, имеющие в своем составе одну аллильную группу, в лучшем случае образуют только низкомолекулярные продукты. Соединения с двумя аллильными группами легко полимеризуются из исходного мономера⁹⁸⁻¹⁰².

На основе исследований ряда авторов^{101, 103-105}, можно считать, что на склонность к полимеризации и на свойства полимеров, аллиловых и металлиловых эфиров кислот фосфора оказывают влияние следующие факторы: а) величина молекулярного веса мономера и размер заместителей при атоме фосфора; б) электронный характер этих заместителей; в) наличие или отсутствие ингибирующих групп в молекуле эфира.

Так, в соединениях общего типа



где в качестве заместителей (R) могут быть H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$ и C_4H_9 , твердый полимер образуют те представители, у которых вели-

чина R наименьшая и по мере возрастания величины последнего твердость полимеров понижается до гелеобразных веществ. С увеличением эфирной части молекулы мономера уменьшается твердость образующегося полимера. По-видимому, в подобных случаях оказывается влияние увеличения молекулярного веса мономера, которое при прочих равных условиях затрудняет полимеризацию.

На твердость упомянутых выше полимеров оказывает существенное влияние степень электроотрицательности заместителя. Так, стеклообразные полимеры получаются из таких представителей аллиловых эфиров, у которых электроотрицательность заместителя, непосредственно связанного с фосфором, выше, чем у метильной группы (изобутиенил-, арил-, бензил-, фенокси-группа и др.).

Наличие некоторых атомов или групп в составе аллиловых эфиров кислот фосфора ингибирует полимеризацию, позволяя в лучшем случае получать густые сиропы или масла, но не твердые полимеры. К числу ингибирующих атомов или групп можно отнести серу и азот, находящиеся между фосфором и аллильными группами¹⁰⁶.

Имеются указания^{99, 101}, что наличие кратных двойных связей в молекулах аллиловых эфиров арилфосфиновых кислот не всегда обуславливает способность этих веществ к полимеризации. Однако, вопреки этому последнему утверждению, другие исследователи получили из диаллиловых эфиров арилфосфиновых кислот твердые прозрачные полимеры^{100, 106-108}.

Полимеризационная способность виниловых эфиров кислот фосфора исследована Апсоном¹⁰⁹, Гефтером и Кабачником¹¹⁰, а также другими учеными^{111, 112}. Оказалось, что соединения этого класса, обладающие двумя или тремя двойными связями, при нагревании в присутствии перекиси бензоила образуют твердые стеклообразные полимеры. Эфиры же с одной двойной связью либо совсем не полимеризуются, либо дают густые жидкости или гелеобразные массы.

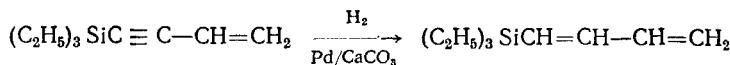
VI. КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ БУТАДИЕНЫ-1,3

В связи с бурным развитием промышленности кремнийорганических полимеров разработка новых способов синтеза и исследование химических свойств кремнийсодержащих мономеров приобретают особое значение. В ряду таких мономеров кремнийзамещенные бутадиены-1,3 занимают особое положение. Поэтому нам казалось интересным суммировать имеющуюся по данному вопросу литературу.

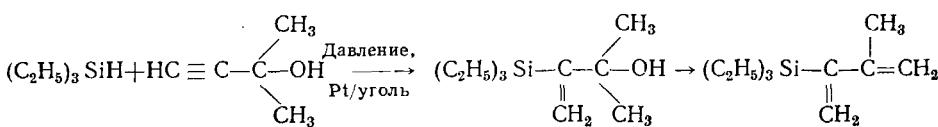
1. Способы получения

Существующие пути синтеза кремнийзамещенных бутадиенов-1,3 основаны на разнообразных химических превращениях следующих исходных органических соединений: хлоропрена и винилацетилена, триалкилсиланов, кремнийсодержащих ацетиленовых спиртов, и, наконец, гидридсиланов.

Петров и Садых-заде¹¹³ синтезировали триэтилбутадиенилсилан селективным гидрированием триэтилсилилвиналацетилена над палладием на CaCO_3 :

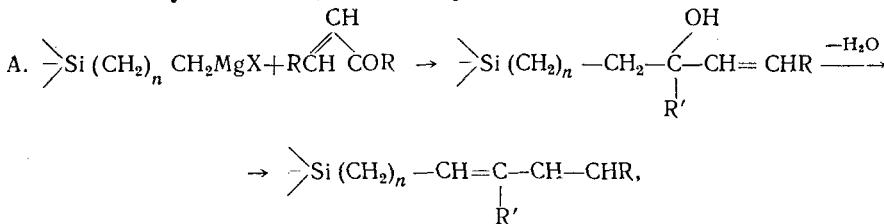


Шуковская и другие¹¹⁴ получили кремнийуглеводород диеновой структуры дегидратацией кремниевого непредельного спирта:

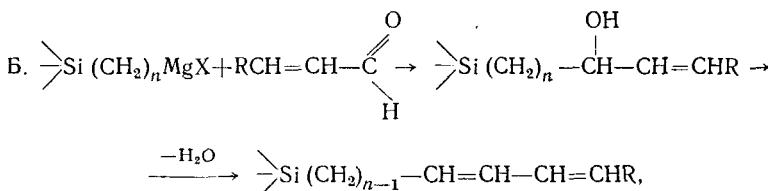


Синтез исходного кремнийорганического спирта осуществлялся при повышенном давлении и с платиной на активированном угле в качестве катализатора.

Подобным методом Садых-заде и Петров^{115, 116} получили различные триалкилсилилбутадиены-1,3 по следующей схеме:



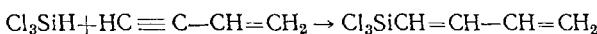
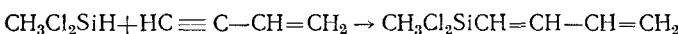
где $n=2,6$; $R=H, CH_3, C_6H_5$; $R'=H, CH_3$.



где $n=1,3$; $R=H, CH_3, C_6H_5$.

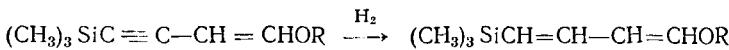
Дегидратацию спиртов проводили при действии $KHSO_4$.

В дальнейшем было показано, что синтез бутадиенсиланов¹¹⁷ может быть осуществлен присоединением силанов к винилацетилену при комнатной температуре:



Оказалось, что наилучшим катализатором для таких реакций является 0,1 N раствор платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте, т. е. так называемый катализатор Спейера¹¹⁸.

Ряд кремнийорганических диенов был получен Шостаковским, Гравчевой и Каютенко¹¹⁹. Эти авторы селективным гидрированием триметилсилилэтинилвинилбутилового эфира синтезировали триметилсилилбутокси-4-бутадиен-1,3.

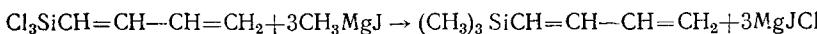
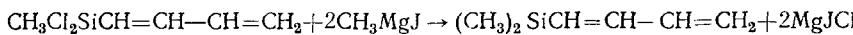


Гидрирование осуществляют при помощи смеси катализаторов 2% Pd на $CaCO_3$ и 5% Pt на угле.

2. Некоторые химические превращения кремнийсодержащих бутадиенов-1,3

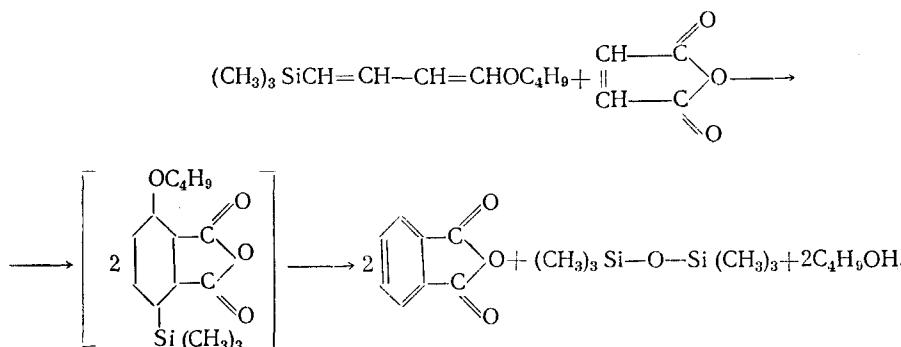
Литература, посвященная синтезу и свойствам кремнийорганических диенов, очень немногочисленна. Этот интересный раздел химии диено- вых соединений находится в начальной стадии развития.

Реакцией алкилирования соответствующих кремнийзамещенных бутадиенов подвижные атомы хлора можно заместить, например, на метильные группы¹²⁰:



Была изучена склонность вышеописанных кремнийсодержащих диновых углеводородов к реакциям конденсации и димеризации¹²¹. Конденсацию бутадиенсиланов проводили с акролеином, метиловым эфиром акриловой кислоты и акрилонитрилом. Во всех случаях с хорошими выходами были получены соответствующие циклические аддукты.

Шостаковский, Грачева и Каютенко¹¹⁹ провели конденсацию trimetilsilylbutoksi-4-бутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. Оказалось, что образующийся при этом циклический аддукт неустойчив и уже в условиях реакции происходит отщепление бутанола. В итоге удалось выделить лишь гексаметилдисилоксан и фталевый ангидрид.



ЛИТЕРАТУРА

1. G. Meier, *Ber.*, **17**, 108 (1944).
2. С. М. Макин, Б. К. Крупцов, *ЖОХ*, **30**, 3276 (1960).
3. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, *ДАН*, **117**, 823 (1957).
4. Ch. G. Farmilo, R. V. V. Nicholls, *Can. J. Res.*, **28**, 689 (1950).
5. L. Marion, Ch. G. Farmilo, *Там же*, **25B**, 118 (1947).
6. C. Wichterle, *C.*, 1939, II, 1466.
7. A. Treibs, *Angew. Chem.*, **60**, 293 (1948).
8. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, *ДАН*, **114**, 1250 (1957).
9. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 320.
10. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, *ДАН*, **118**, 716 (1958).
11. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, *ДАН*, **121**, 1034 (1958).
12. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, *ЖОХ*, **30**, 3918 (1960).
13. W. Flraig, *Reichsamt Wirtschaftsausbau, Chem. Ber. Prüf.*, № 093 (ED52020), 1073 (1942); *C. A.*, **41**, 6189 (1947).
14. K. Ziegler, W. Flraig, G. Velling, *App.*, **567**, 204 (1950).
15. W. Flraig, *Ann.*, **568**, 1 (1950).
16. C. Wichterle, *Collection of Czechoslov. Chem. comm.*, **10**, 497 (1938).
17. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, *ДАН*, **120**, 301 (1958).
18. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, *ДАН*, **124**, 107 (1959).
19. Е. Н. Прилежаева, И. И. Гусейнов, М. Ф. Шостаковский, *ЖОХ*, **29**, 3227 (1959).
20. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Н. С. Андерев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1279.

21. W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, B. C. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2822 (1958).
22. А. П. Терентьев, Вестник МГУ, **6**, 9 (1947).
23. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ЖОХ, **19**, 1467 (1949).
24. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, Вестник МГУ, **8**, 63 (1949).
25. А. В. Домбровский, Укр. хим. журн., **16**, 539 (1950).
26. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ДАН, **67**, 859 (1949).
27. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ДАН, **65**, 513 (1949).
28. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ДАН, **64**, 513 (1949).
29. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ЖОХ, **21**, 704 (1951).
30. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ЖОХ, **21**, 706 (1951).
31. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, ЖОХ, **21**, 278 (1951).
32. V. Baliah, Sp. Shaumuganathan, *J. Org. Chem.*, **23**, 1233 (1958).
33. Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **31**, 2487 (1961).
34. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1505.
35. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, ДАН, **136**, 595 (1961).
36. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1514.
37. I. E. Muskat, L. B. Grimsley, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3762 (1933).
38. W. Langenbeck, O. Gödde, L. Wesehky, R. Schaller, *Ber.*, **75**, 232 (1942).
39. C. H. McKeeve, J. W. Nemec, Ам. пат. 2617827 (1952); С. А., **48**, 1429а (1954).
40. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 519.
41. M. F. Fegley, N. M. Bortnick, G. H. McKeeve, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4140 (1957).
42. W. Repp, *Ann.*, **596**, 12 (1955).
43. А. А. Петров, И. А. Мартина, ЖОХ, **30**, 96 (1960).
44. А. А. Петров, И. А. Мартина, ЖОХ, **29**, 2458 (1959).
45. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, ЖОХ, **30**, 3179 (1960).
46. C. S. Col, T. F. Dauplai, Ам. пат. 2478243 (1949); С. А., **44**, 1128 (1950).
47. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, ДАН, **129**, 1303 (1959).
48. С. С. Новиков, И. С. Корсакова, К. В. Бабиевский, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 944.
49. H. Schlubach, *Ann.*, **594**, 59 (1955).
50. В. В. Перекалин, Непредельные нитросоединения, Госхимиздат, 1961, стр. 25.
51. Н. К. Кочетков, Н. В. Дудыкина, ЖОХ, **28**, 2399 (1958).
52. H. Wieland, H. Stenzl, *Ann.*, **360**, 299 (1908).
53. P. W. Neber, F. Föhr, P. Bauer, *Ann.*, **478**, 197 (1930).
54. H. Wieland, H. Stenzl, *Ber.*, **40**, 4825 (1907).
55. W. Ried, E. Köhler, *Ann.*, **598**, 145 (1956).
56. O. Moldenhauer, W. Irion, D. Mastaglio, R. Pluger, H. Marwitz, *Ann.*, **583**, 46 (1953).
57. A. S. Carter, F. W. Johnson, Ам. пат. 2276156; С. А., **36**, 4524³ (1942).
58. H. Gudgeon, R. Hill, Ам. пат. 2264025; С. А., **36**, 1622³ (1942).
59. W. E. Hanford, Ам. пат. 2334192; С. А., **38**, 2668⁸ (1944).
60. H. Gudgeon, Канад. пат. 398840 (1941); С. А., **35**, 7423¹ (1941).
61. H. Gudgeon, R. Hill, Ам. пат. 515737 (1939); С. А., **35**, 5916⁶ (1941).
62. D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1981 (1935).
63. B. C. McKusick, R. C. Heckert, T. L. Cairns, D. D. Coffman, H. F. Mowat, Там же, **80**, 2806 (1958).
64. R. A. Carboni, Ам. пат. 2719861 (1955); С. А., **50**, 13984 (1956).
65. R. A. Carboni, D. D. Coffman, E. G. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2838 (1958).
66. Е. Г. Катаев, Сообщ. о работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1955, стр. 46.
67. S. Hünig, H. Kahanek, *Ber.*, **90**, 238 (1957).
68. M. F. Fegley, N. H. Bortnick, Ch. H. McKeeve, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4736 (1957).
69. M. F. Fegley, N. M. Bortnick, Ch. H. McKeeve, Там же, **79**, 4144 (1957).
70. H. R. Snyder, J. M. Stewart, R. L. Myers, Там же, **71**, 1055 (1949).
71. H. R. Snyder, G. L. Poos, Там же, **72**, 4096 (1950).
72. H. R. Snyder, G. J. Poos, Там же, **71**, 1057 (1949).
73. H. R. Snyder, G. J. Poos, Там же, **71**, 1395 (1949).
74. E. Bergmann, A. Bondi, *Ber.*, **64**, 1455 (1931).
75. G. Kosolapoff, F. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2540 (1946).
76. J. Bachman, K. Hutton, Там же, **66**, 1613 (1944).
77. G. Kosolapoff, Ам. пат. 2389576 (1945); С. А., **40**, 1536 (1946).

78. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 923.
 79. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Там же, 1956, 927.
 80. Т. Melodendzki, A. Sachnowski, Chem. Polski, 15, 34 (1917).
 81. Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, 24, 380 (1954).
 82. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, В. И. Савченко, ЖОХ, 29, 4096 (1959).
 83. Б. А. Вовси, Ю. А. Шаранин, А. А. Петров, Л. К. Маслий, Т. В. Яковлева, Научн. доклады высшей школы 1958, № 2, 335.
 84. К. Н. Анисимов, Г. М. Куницкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 274.
 85. К. Н. Анисимов, Г. М. Куницкая, Н. А. Словохотова, Там же, 1961, 64.
 86. А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев, ЖОХ, 22, 467 (1952).
 87. J. F. Allen, O. H. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 77, 2871 (1955).
 88. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Л. И. Шмонина, Г. С. Васильев, Б. В. Лопатин, ЖОХ, 30, 2836 (1960).
 89. М. И. Батуев, Л. И. Шмонина, А. Д. Матвеева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 513.
 90. М. Ф. Шостаковский, Л. И. Шмонина, И. И. Гусейнова, ЖОХ, 31, 734 (1961).
 91. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, 30, 2832 (1960).
 92. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, 32, 375 (1962).
 93. И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 32, 378 (1962).
 94. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, ЖОХ, 32, 380 (1962).
 95. D. E. Warren, Plastics Chicago, 78, № 1, 39, 71 (1947).
 96. A. D. F. Toy, Chem. Eng. News, 25, 2030 (1947).
 97. A. D. F. Toy, Mod. Plastics, 24, № 12, 226 (1947).
 98. Г. Камай, В. А. Кухтин, Труды КХТИ им. С. М. Кирова, 1952, № 16, 29.
 99. Г. Камай, В. А. Кухтин, ДАН, 89, 309 (1953).
 100. А. Д. F. Toy, R. S. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 76, 2191 (1954).
 101. Г. Камай, В. А. Кухтин, ЖОХ, 24, 1855 (1954).
 102. R. D. Bartlett, R. Altschul, J. Am. Chem. Soc., 67, 816 (1945).
 103. А. Д. F. Toy, Там же 70, 186 (1948).
 104. А. D. F. Toy, L. V. Brown, Ind. Eng. Chem., 40, 2276 (1948).
 105. E. C. Shokal, L. N. Whitehill, Англ. пат. 645222; С. А., 45, 4267 (1951).
 106. J. Kennedy, E. C. Lane, B. K. Robinson, J. Appl. Chem., 8, 459 (1958).
 107. D. Нагман, A. R. Stiles, Ам. пат. 2601520; С. А., 46, 8417 (1952).
 108. J. Kennedy, Chem. and Ind., 1956, 378.
 109. R. W. Upson, Ам. пат. 2557805; С. А., 45, 8298 (1951); J. Am. Chem. Soc., 75, 1763 (1953).
 110. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, ДАН, 114, 541 (1957).
 111. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомол. соед., I, 641 (1959).
 112. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Там же, I, 367 (1959).
 113. А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, ДАН, 85, 1297 (1952).
 114. Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, ЖОХ, 26, 3383 (1956).
 115. С. И. Садых-заде, И. А. Авгушевич, А. Д. Петров, ДАН, 112, 662 (1957).
 116. С. И. Садых-заде, А. Д. Петров, ЖОХ, 28, 1542 (1958).
 117. А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 513.
 118. J. Speier, I. Webster, G. Вагнер, J. Am. Chem. Soc., 79, 974 (1957).
 119. М. Ф. Шостаковский, Е. И. Грачева, Л. А. Каютенко, ДАН, 132, 153 (1960).
 120. А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, ДАН, 129, 584 (1959).
 121. В. В. Коршак, А. Д. Петров, Н. Г. Матвеева, В. Ф. Миронов, Г. И. Никитин, С. И. Садых-заде, ЖОХ, 26, 1209 (1956).