

УДК 547.332

1,3-ДИХЛОРБУТЕН-2 И НОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

В. И. Исагулянц и Г. Т. Есяян

ОГЛАВЛЕНИЕ

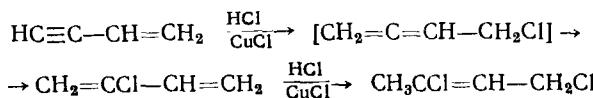
I. Введение	52
II. γ -Хлоркртиловый спирт и его простые эфиры	53
III. γ -Хлоркртиловые эфиры карбоновых кислот	55
IV. Конденсация с ароматическими углеводородами и родственные реакции	56
V. Реакции с металлоорганическими соединениями	57
VI. Синтезы на базе продуктов конденсации дихлорбутена с малоновым и ацетоуксусными эфирами	58
VII. Синтез хлорированных углеводородов	64
VIII. Синтез азотсодержащих соединений	64
IX. Дегидрохлорирование 1,3-дихлорбутена-2	67
X. Синтез серусодержащих соединений	68
XI. Синтез элементоорганических соединений	70

I. ВВЕДЕНИЕ

1,3-Дихлорбутен-2, один из побочных продуктов при производстве хлоропренового каучука¹⁻⁵, вскоре после открытия последнего привлек внимание химиков, искавших пути его использования.

Имеется несколько обзорных статей, посвященных реакциям дихлорбутена и его применению⁶⁻⁹; последняя опубликована в 1954 г. и охватывает только некоторые аспекты этого вопроса. В последние годы появились многочисленные работы, в которых описываются различные интересные синтезы на базе дихлорбутена. Это побудило нас возвратиться к этому вопросу и попытаться выявить значение проделанных исследований.

В производстве хлоропренового каучука дихлорбутен образуется в результате присоединения второй молекулы хлористого водорода к моновинилацетилену в присутствии медного катализатора^{1,2}:

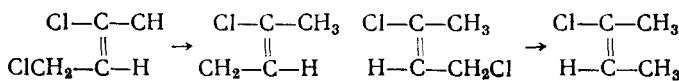


В обычных условиях получения хлоропрена выход дихлорбутена не превышает 3%; последний, естественно, может быть увеличен при избытке HCl². Карозерс, впервые описавший дихлорбутен, приводит для него следующие константы: т. кип. 127—129° (756 мм, 53—54°) 50 мм; d_4^{20} 1,1591; n_D^{20} 1,47239². Перегнанный дихлорбутен представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом и слезоточивым действием.

В дальнейшем было выяснено, что полученный при гидрохлорировании моновинилацетилена дихлорбутен состоит из двух стереоизомеров (*цик*- и *транс*-). Гач и сотрудники разделили дихлорбутен на геометрические изомеры фракционной перегонкой и изучили их свойства¹⁰⁻¹³.

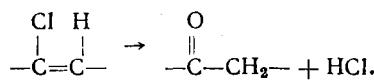
По данным этих авторов, подвижность аллильного галоида в высококипящем изомере — β (т. кип. 131°/748 мм) больше, чем в низкокипящем — α (т. кип. 127,8/745 мм); последняя превышает подвижность галоида в хлористом аллиле¹¹⁻¹³. Нагревание способствует переходу β -изомера в α -^{10, 11}.

Вопрос о конфигурации стереоизомеров был убедительно решен восстановлением при помощи LiAlH_4 α - и β -форм в *транс*- и, соответственно, *цис*-2-хлорбутены-2¹³.



Большая реакционная способность дихлорбутена проявляется главным образом в подвижности аллильного атома хлора. Так, дихлорбутен легко омыляется, вступает в реакции с ароматическими углеводородами, с малоновым и ацетоуксусными эфирами, с аммиаком и аминами, с цианистым натрием, роданистыми солями, тиомочевиной и т. п.

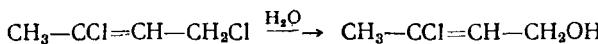
Двойная связь в дихлорбутене достаточно легко вступает в реакции присоединения и разрывается действием окислителей. Как и следовало ожидать, атом хлора при двойной связи не способен к реакциям замещения: как в самом дихлорбутене, так и его производных он может быть отщеплен в виде HCl под действием щелочей и серной кислоты. В первом случае образуется ацетиленовое соединение или продукт его изомеризации; в последнем — карбонильное соединение (сернокислотный гидролиз).



Таким образом, дихлорбутен дает неисчерпаемые возможности для синтеза. Полученные заменой аллильного атома хлора различными группами соединения (простые и сложные эфиры, амины и т. д.) могут представить самостоятельный интерес и явиться исходными продуктами для получения самых разнообразных веществ. Особенно плодотворными оказались реакции сернокислотного гидролиза, окисления, отщепления элементов хлористого водорода. В настоящем обзоре рассматриваются основные направления синтезов на базе дихлорбутена.

II. γ -ХЛОРОКРОТИЛОВЫЙ СПИРТ И ЕГО ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Омыление дихлорбутена в хлорбутенол в присутствии различных щелочных реагентов (Na_2SO_3 , NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) было впервые осуществлено Клебанским и Чевычаловой¹⁴. Лучший выход хлороспирта достигается при применении Na_2CO_3 . Эта реакция была подробно изучена и Тищенко¹⁵.



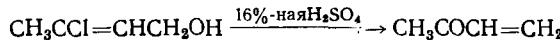
Акопян и сотрудники показали, что в присутствии скелетного никелевого катализатора хлорбутенол легко гидрируется в бутиловый спирт¹⁶. Рядом авторов было показано, что в присутствии CrO_3 хлорбутенол окисляется в хлоркротиловый альдегид^{17, 18}, из которого получены *транс*- β -хлоркротоновая кислота¹⁷ (катализическое окисление), метилхинолин¹⁸ (конденсация с анилином), 4-метилпиридин¹⁹ (конденсация с гуанидином) и другие соединения.

Действием спиртовой щелочи хлорбутенол дегидрохлорируется в бутин-2-ол-1^{12, 17, 20}. Последний под действием водного или порошкообразного едкого кали расщепляется с образованием метилацетилена²⁰

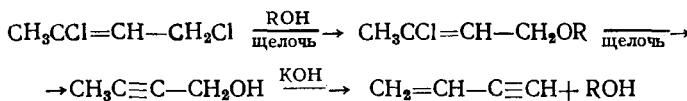


а окислением при помощи хромовой смеси превращается в тетроловую кислоту (выход 35,8%)¹⁷.

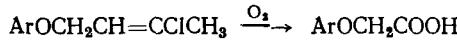
Сернокислотным гидролизом хлорбутенола получен с хорошим выходом (70%) метилвинилкетон²¹:



Простые эфиры хлорбутенола могут быть получены как непосредственно из дихлорбутена, так и через хлорбутенол. γ -Хлоркротиловые эфиры простейших спиртов и фенола синтезированы взаимодействием щелочных растворов последних с дихлорбутеном^{14, 22-25}. Эта реакция протекает количественно и может быть использована для определения омыляемого хлора²⁶. Как показал Мкрян, при действии избытка спиртовой щелочи хлоркротиловые эфиры отщепляют HCl и образуют ацетиленовые эфиры²⁷. Последние под действием порошкообразного едкого кали расщепляются на винилацетилен и соответствующий спирт (фенол)²⁸.



Исагулянц и Азизян получили большой ряд γ -хлоркротиловых эфиров фенолов и спиртов и изучили их окисление²⁹⁻³². Было показано, что в присутствии марганцевокислого калия и азотной кислоты γ -хлоркротиловые эфиры спиртов, подобно самому дихлорбутену³³, окисляются по двойной связи. Окислением хлоркротиловых эфиров фенолов получены соответствующие ароксикусусные кислоты

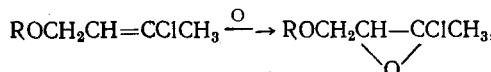


где Ar=фенил, *m*-крезил, *p*-трет.-бутил-, *o*-метокси и *o*-этокси, *o*- и *p*-нитро-, 2,4-динитрофенил, *m* и *p*-фенилен.

Как известно, фенокси-, 2,4-дихлорфеноксикусусные кислоты и другие соединения этого ряда являются активными стимуляторами и регуляторами роста растений и гербицидами. Предложенный метод синтеза ароксикусусных кислот выгодно отличается от известных тем, что исключает применение хлоруссусной кислоты.

Аналогично окислением хлоркротиловых эфиров целлюлозы³⁴⁻³⁶ получены соединения типа карбоксиметилцеллюлозы³⁴⁻³⁵, ценность которой в различных отраслях промышленности хорошо известна.

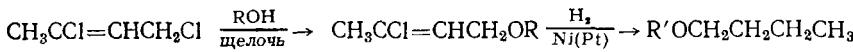
Дургарян и Титанян показали, что окисление при помощи надбензойной кислоты ароксихлобутенов, как и других соединений, содержащих γ -хлоркротильную группу, приводит к образованию эпоксибутанов³⁷.



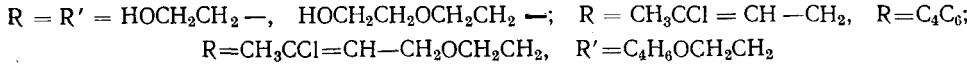
где R=алкил, фенил.

Вартанян и Тосунян предложили новый путь синтеза высококипящих растворителей: дибутилового эфира, бутилцеллозольва, дибутилцеллозольва, бутилкарбитола и др., заключающийся в каталитическом

восстановлении (Ni, Pt) под давлением 25 ат соответствующих γ -хлоркотиловых эфиров^{38, 39}.

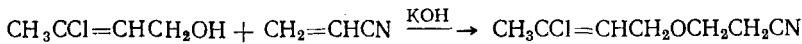


где

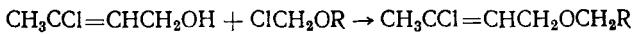


Таким образом, для синтеза ценных растворителей бутиловый спирт может быть заменен дихлорбутеном.

Цианетилированием хлорбутенола эти же авторы получили β -цианэтил- γ -хлоркотилэфир, который омылением превращен в соответствующую кислоту⁴⁰



Ряд алcoxиметил- γ -хлоркотиловых эфиров получен с хорошими выходами (60—90%) взаимодействием хлоркотилового спирта с хлорметиловыми эфирами различных спиртов⁴¹.

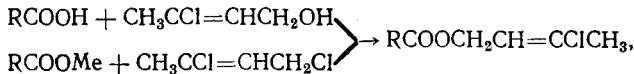


где R=H, изоалкил (C₁—C₅)

III. γ -ХЛОРКРОТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Реакция этерификации карбоновых кислот хлоркотиловым спиртом была впервые изучена Петровым⁴².

С целью получения гербицидных препаратов Довлатян синтезировал γ -хлоркотиловые эфиры^{43—48} и амиды⁴⁸ ряда карбоновых кислот. Синтез эфиров осуществлен с хорошими выходами как этерификацией карбоновых кислот γ -хлоркотиловым спиртом, так и взаимодействием солей карбоновых кислот с дихлорбутеном в присутствии катализических количеств пиридина и других оснований:



где R=арокси, α - и β -нафтоокси, алкил, хлорметил, трихлорметил.

Из синтезированных эфиров особый интерес представляет хлоркотиловый эфир 2,4-дихлорфеноксусной кислоты (котилин)^{43, 47}, который по гербицидным свойствам не уступает высокоактивному бутиловому эфиру⁴⁹, для получения которого требуется бутиловый спирт. Котилин успешно испытывался в производственных условиях в различных сельскохозяйственных районах страны^{49—51}.

Против широколистных сорняков высокой гербицидной активностью обладают и хлоркотиловые эфиры 4-хлор- и 2-метил-4-хлорфеноксусных кислот, а против злаковых сорняков — хлоркотиловый эфир трихлорускусной кислоты⁴⁴.

γ -Хлоркотилзамещенные амиды тех же карбоновых кислот, которые получаются с наилучшим выходом и взаимодействием γ -хлоркотиламина (см. раздел аминов) со свободной кислотой, против ожидания не показали высокой гербицидной активности⁴⁸.

γ -Хлоркотиловые эфиры адипиновой, себациновой, тиодипропионовой и фталевой кислот были синтезированы Гефтером взаимодействием

хлоркротилового спирта с кислотами (ангидридом в случае фталевой кислоты) в присутствии *p*-толуолсульфокислоты⁵².

Вартанян и сотрудники получили дихлоркротиловый эфир фталевой кислоты с лучшим выходом (70 вместо 50%) взаимодействием натриевой соли фталевой кислоты с дихлорбутеном в присутствии катализитических количеств пиридина⁵³. Эфир выделен в виде двух стереоизомеров (жидкий и кристаллический). Испытания отдельных изомеров и их смеси показали, что они как пластификаторы не уступают дигидрофталату. Смешанные эфиры фталевой кислоты и хлоркротиловый эфир салициловой кислоты также могут представить интерес как пластификаторы⁵³.

Вопрос о внедрении хлоркротиловых эфиров карбоновых кислот в качестве пластификаторов в настоящее время широко изучается⁵⁴.

IV. КОНДЕНСАЦИЯ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И РОДСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Исагулянц и Мушегян показали, что дихлорбутен легко конденсируется с ароматическими углеводородами в присутствии $AlCl_3$ с образованием 1-арил-3-хлорбутенов⁵⁵⁻⁵⁸:

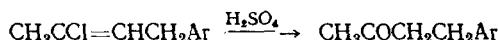


где $Ar=$ фенил, *p*-толил, *p*-кумил, α -нафтил.

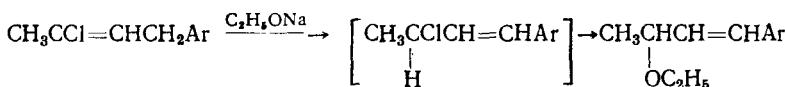
Эта реакция была проведена другими авторами в присутствии металлического алюминия⁵⁹ и безводного $ZnCl_2$ ⁶⁰.

Продукт конденсации нафтилина с дихлорбутеном в присутствии $ZnCl_2$ предложен как пластификатор для каучука^{61, 62}.

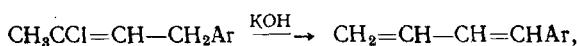
1-Арил-3-хлорбутены-2 были подвергнуты различным превращениям. Так, действием концентрированной серной кислоты получены соответствующие кетоны⁵⁷:



При взаимодействии арилхлорбутенов с алкоголятом натрия получаются 1-арилбутин-2 и 1-арил-3-этоксибутены-1⁵⁷. Образование последних объясняется первоначальным перемещением двойной связи в сторону арильного радикала под действием щелочи:

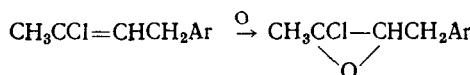


При действии порошкообразного едкого кали в инертном растворителе (бензол, толуол) на арилхлорбутены последние претерпевают аналогичное превращение. Конечными продуктами реакции являются 1-арилбутадиены-1,3 и их димеры⁶³⁻⁶⁷:



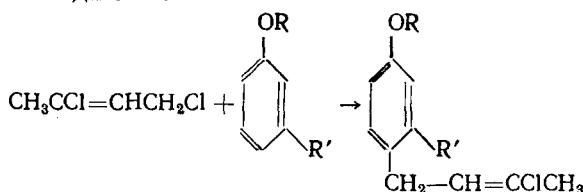
где $Ar=$ фенил, *p*-толил, *p*-кумил, α -нафтил, *p*-феноксифенил.

Окисление арилхлорбутенов при помощи марганцевокислого калия приводит к образованию соответствующих арилкарбоновых кислот^{56, 58}. При действии надбензойной кислоты получаются эпоксибутаны, как в случае аллокси-фенокси-хлорбутенов и дихлорбутена³⁷:



Из последних действием тиомочевины синтезированы производственные 2-аминотиозолы⁶⁸.

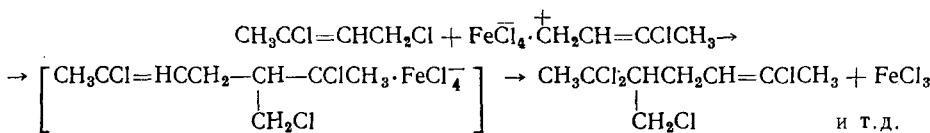
Исагулянц и Азизян показали, что фенолы и их эфиры также конденсируются с дихлорбутеном в присутствии $AlCl_3$ с образованием 4-хлоркротилпроизводных⁶⁹:



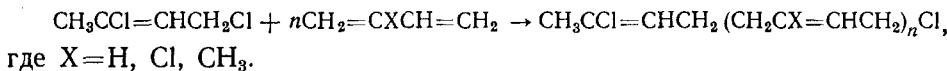
где $R=H, C_2H_5$; $R'=H, CH_3$.

При конденсации p -(γ -хлоркротил)-фенола с формальдегидом получена прозрачная смола, аналогичная «100%-ным смолам»⁶⁹.

В присутствии хлоридов металлов дихлорбутен полимеризуется в пленкообразующие вещества⁷⁰. Клебанский, Саядян и Бархударян подробно изучили эту реакцию⁷¹; выделены как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные продукты полимеризации, образование которых представляется следующей схемой:

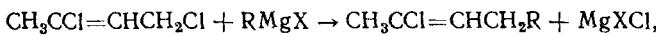


В аналогичных условиях дихлорбутен образует с хлорпреном⁷², изопреном и дивинилом⁷³ также низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения — по-видимому, продукты теломеризации:



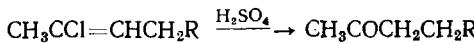
V. РЕАКЦИИ С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

При взаимодействии дихлорбутена с алкилмагнийгалогенидами получены соответствующие продукты конденсации⁷⁴⁻⁷⁹:

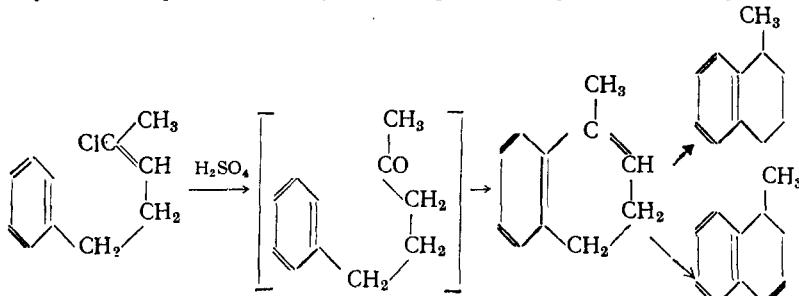


где R = алкил, арил, бензил.

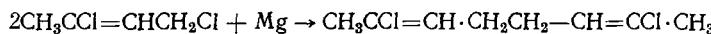
Как и арилхлорбутены, алкилхлорбутены под действием серной кислоты образуют соответствующие кетоны⁴¹:



В случае, когда R = бензил, промежуточное карбонильное соединение циклизуется с образованием углеводородов нафталинового ряда⁷⁴⁻⁷⁵:

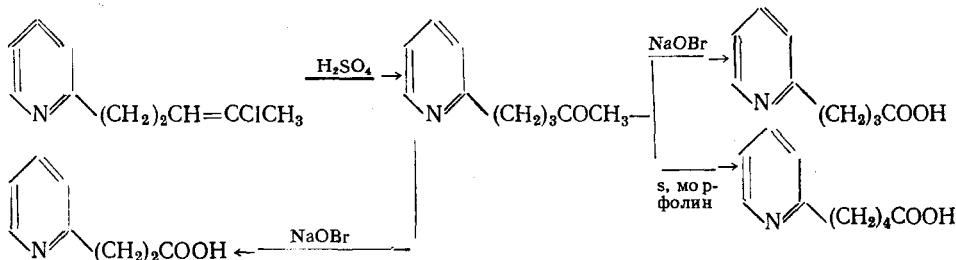


О возможности получения 2,7-дихлороктадиена-2,6 при взаимодействии дихлорбутена с металлическим магнием указывается в одном сообщении фирмы Дюпон⁸⁰:



Это соединение было также получено Клебанским и Восик взаимодействием металлического магния с 1-иод-3-хлорбутеном-2- синтезированным действием иодистого калия на дихлорбутен⁸¹.

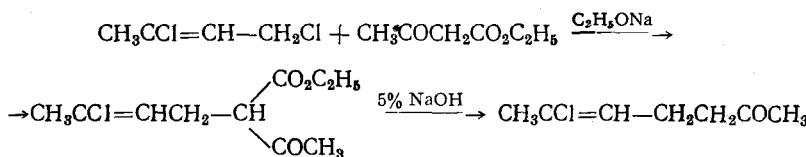
Продукт взаимодействия дихлорбутена с натриевым производным николина может служить исходным продуктом для получения ряда пиридилилжирных кислот⁸²:



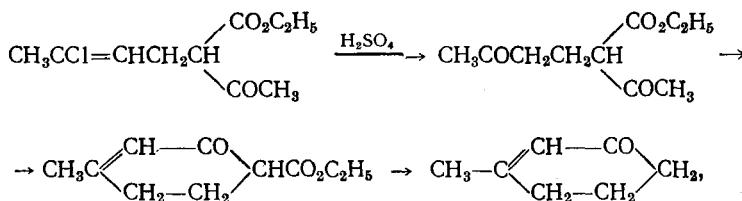
VI. СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРБУТЕНА С МАЛОНОВЫМ И АЦЕТОУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ.

Как и следовало ожидать, дихлорбутен особенно легко реагирует с ацетоуксусным эфиром, малоновым эфиром и другими соединениями, содержащими активную метиленовую группу.

Вихтерле и сотрудники^{83, 84} и независимо от них Исагулянц⁸⁵ получили γ -хлоркетилацетоуксусный эфир и кетонным расщеплением последнего — хлоргептенон:



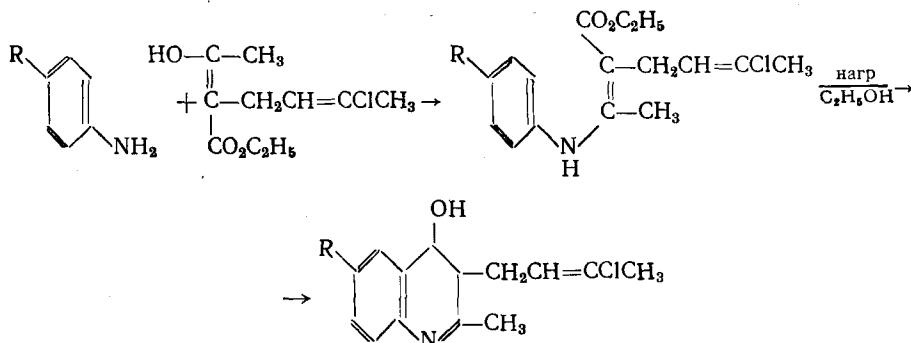
Было показано, что какmono- γ -хлоркетилацетоуксусный, так и дизамещенный ацетоуксусный эфир под действием серной кислоты подвергаются сернокислотному гидролизу и последующей циклизации. Первый образует эфир 4-метилциклогексен-3-он-2-карбоновой-1 кислоты и продукт кетонного расщепления последнего — 1-метилциклогексен-1-он-3^{83, 84}



второй — дибутанонилацетоуксусный эфир и продукт дальнейшей циклизации, строение которого не было установлено с полной достоверностью⁸⁴⁻⁸⁶.

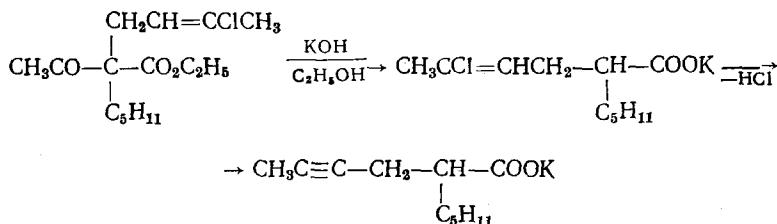
Синтез 1-метилциклогексен-1-она-3 и его 5-алкилзамещенных был осуществлен тем же путем и через хлоргептенон независимо Татевосяном и сотрудниками⁸⁷⁻⁹⁰. В частности, получен 1-метил-5-изопропилциклогексен-1-он-3⁸⁹ (*d*, *l*-пиперитон), который, как известно, находит применение в производстве терпенов.

Взаимодействием γ -хлоркротилацетоуксусного эфира с замещенными анилинами Гюльбудагян и сотрудники получили производные 2-метил-3-(γ -хлоркротил)-4-оксихинолина⁹¹⁻⁹³.



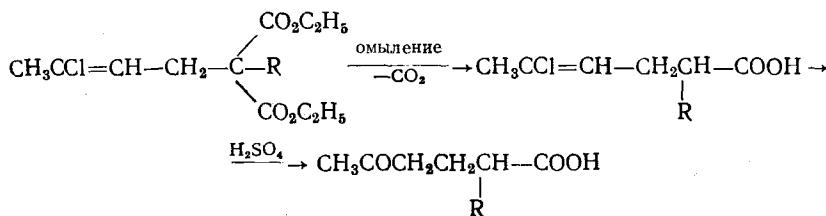
где $R=H$, алкил, алокси, CH_3CONH .

Хлоркротилацетоуксусные эфиры могут служить удобными исходными веществами для получения карбоновых кислот различного строения. Так, кислотным расщеплением γ -хлоркротилизоамилацетоуксусного эфира и последующим отщеплением HCl получена изодецинкарбоновая кислота⁹⁴:



Кислотным расщеплением (γ -хлоркротил)-карбоксиметилацетоуксусного эфира получены γ -хлоркротилянтарная кислота и ее эфиры⁹⁵.

Татевосян и сотрудники⁹⁶ и независимо от них Вихтерле⁹⁷ омылением γ -хлоркротилмалонового эфира получили δ -хлор- γ -гексановую кислоту и сернокислотным гидролизом последней — кетокислоту; эта реакция была распространена на алкил-^{98, 99} и фенилхлоркротилмалоновые¹⁰⁰ эфиры:

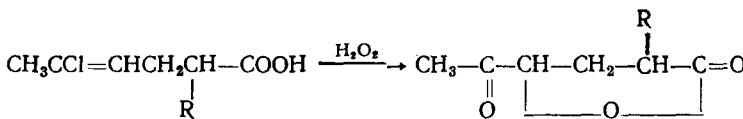


где $R=H$, алкил, фенил.

Синтезированные хлоргексеновые и ацетилмасляные кислоты, в свою очередь, могут послужить исходными продуктами для различных син-

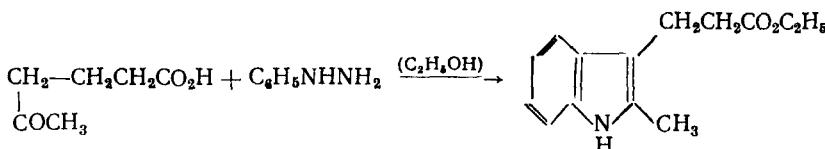
тезов. Так, действием спиртового едкого кали на α -этилхлоргексеновую кислоту получена гептин-2-карбоновая-5 кислота⁹⁸.

Как показали Данян и сотрудники, окисление хлоргексеновой кислоты и ее α -замещенных при помощи перекиси водорода в среде муравьиной или уксусной кислоты приводит к образованию δ -оксо- γ -лактонов, что может служить удобным путем их синтеза¹⁰¹⁻¹⁰³:

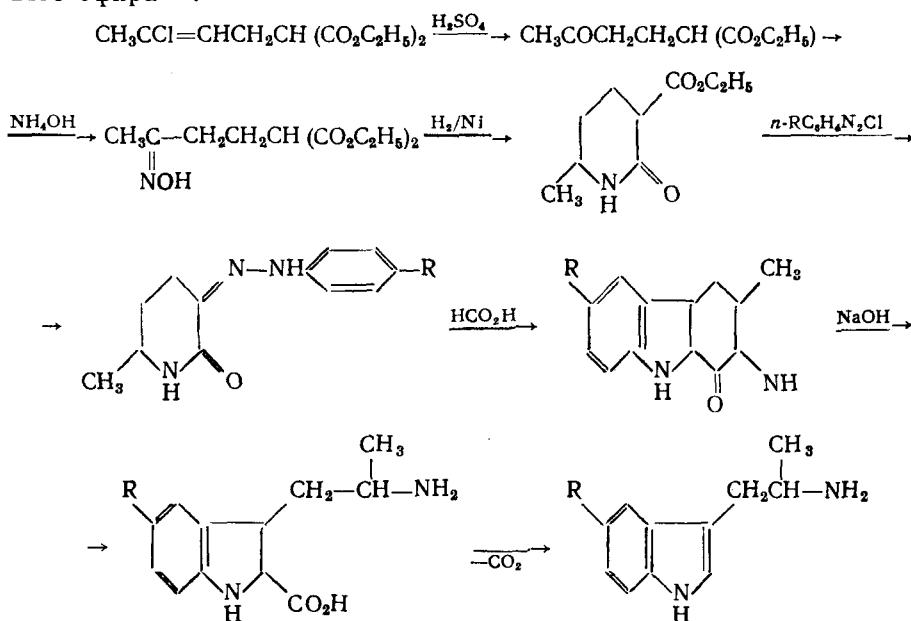


где $\text{R}=\text{H}$, алкил, циклогексил, фенил, бензил.

γ -Ацетилмасляная кислота¹⁰⁴ и ее α -замещенные¹⁰⁵ легко конденсируются с фенилгидразином с образованием эфиров β -(2-метилиндолил-3)-пропионовых кислот, из которых получены гидразиды, индолимеркаптооксациозолы¹⁰⁵, индолилпропиламины¹⁰⁶ и их N -диалкилзамещенные¹⁰⁷:



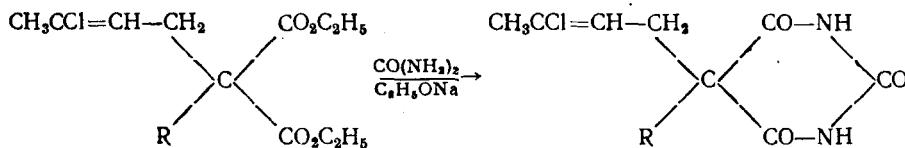
Другие производные индола, гомологи триптамина и 5-метокситриптамина с α -метильной группой в боковой этиламинной цепи, представляющие особый интерес как биологически активные вещества (ингибиторыmonoаминоксидазы)^{108, 109}, синтезированы из γ -хлоркротилмалонового эфира¹⁰⁹:



где $\text{R}=\text{H}, \text{OCH}_3$.

5-Алкил-5- γ -хлоркротил- и 5,5-ди-(γ -хлоркротил)-барбитуровые кислоты синтезированы Татевосяном и сотрудниками^{110, 111}, а также Вих-

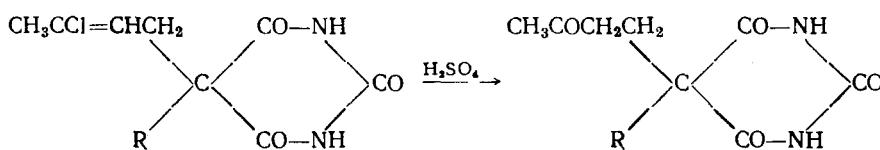
терле и Немечек¹¹² взаимодействием мочевины с соответствующим малоновым эфиром:



где R = алкил, γ -хлоркротил.

Против ожидания, эти соединения не обладали снотворными свойствами и оказались токсичными для животных¹¹¹. Такими же свойствами обладала синтезированная аналогичным путем 5-этил-5-(γ -хлоркротил)-тиобарбитуровая кислота^{113, 114}.

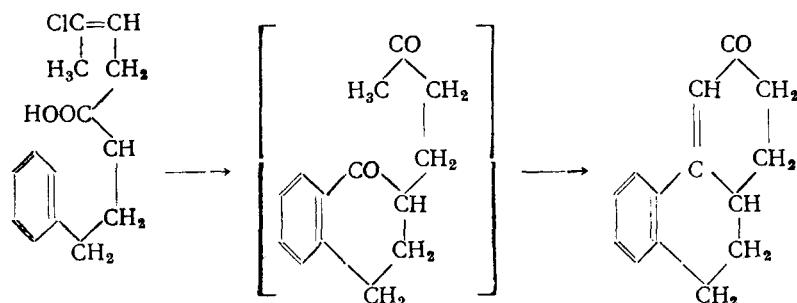
Сернокислотным гидролизом γ -хлоркротил- и алкил-(γ -хлоркротил)-барбитуровых кислот получены соответствующие кетопроизводные¹¹⁵:



где R = H, алкил, циклогексил.

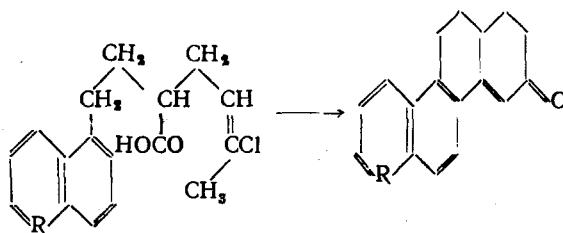
Татевосян и сотрудники вели обширные исследования по синтезу полициклических гидроароматических кетонов, основанному на сернокислотном гидролизе и последующей двойной циклизации γ -хлоркротиларалкилкарбоновых кислот, полученных из аралкил-(γ -хлоркротил)-малоновых эфиров. Гидроароматические кетоны служат исходными веществами для синтеза физиологически активных соединений, в частности канцерогенов, известные методы получения которых, как правило, мало доступны.

Действием серной кислоты на α -(3-хлоркротил)- γ -фенилмасляную кислоту получен 3-кето-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантрен (выход 75%)¹¹⁶.

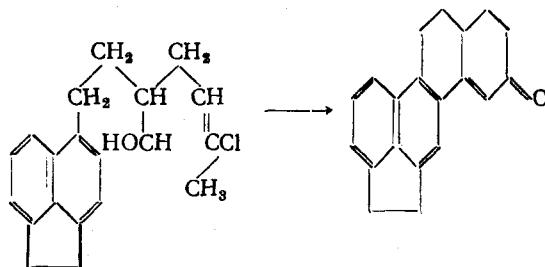


Аналогичным путем синтезированы 7-метил-¹¹⁷, 6-метил-¹¹⁸, 6- и 7-метокси-¹¹⁹, 8-метил- и 8-метокси-3-кето-1,2,3,9,10,10a-гексагидрофенантрены¹²⁰.

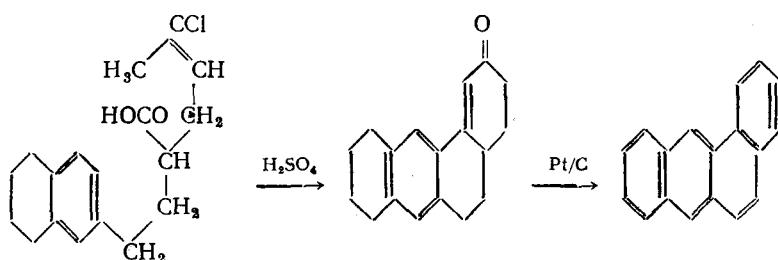
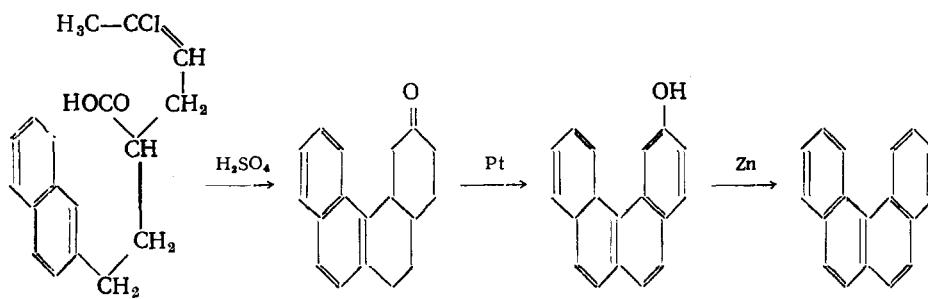
Кетоны хризенового ряда получены действием серной кислоты на α -(3-хлоркротил)- γ -(1-нафтил)-¹²¹, α -(3-хлоркротил)- γ -(5-метоксинафтил)-¹²², α -(3-хлоркротил)- γ -(аценафтил)-¹²³ масляные кислоты:



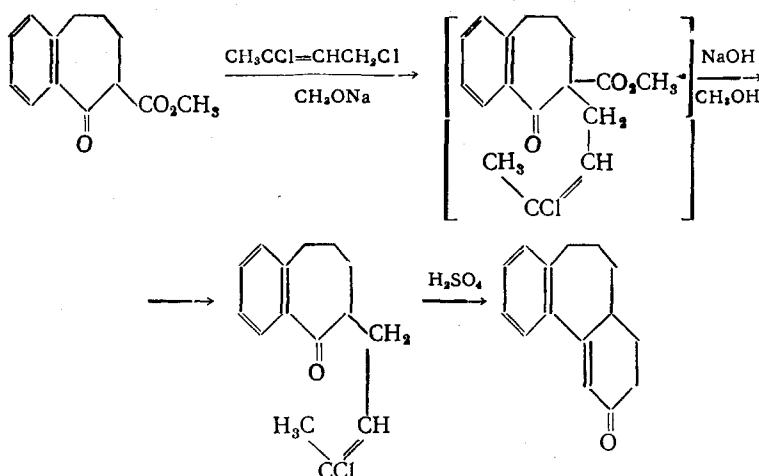
где $R = H, OCH_3$.



α -(3-Хлоркротил)- γ -(2-нафтил) масляная кислота при действии серной кислоты образует кетоны 3,4-бензфенантренового ряда¹²⁴, а 5,6,7,8-тетрагидронаптильные производные 1,2-бензфенантренового ряда¹²⁵. Дегидрированием этих кетонов получены соответствующие бензфенандрены:



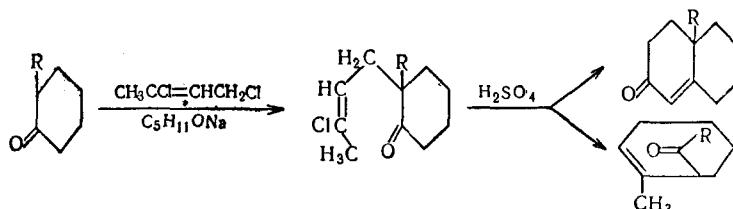
2-Кето-2,3,4,4a,6,7-гексагидро-5 Н-дибенз [a, c] циклогептатриен может быть синтезирован двустадийной циклизацией α -(3-хлоркротил)- δ -фенилвалериановой кислоты. Он получается с лучшим выходом из бензсуберона¹²⁶:



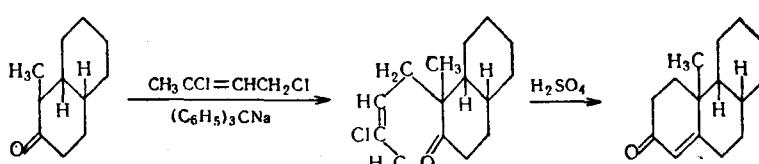
Аналогичная циклизация проведена Прелогом и др. в случае 1-карбетокси-1-(3-хлоркротил)-цикланонов-2¹²⁷:



Исследования по синтезу некоторых кетонов, производных бицикло-[1,3,3]-нонена и гексагидрофталина из продуктов конденсации дихлорбутена с циклогексаноном, 2-метилциклогексаноном и изофороном приводил Жюля¹²⁸⁻¹³⁰:



Аналогичная циклизация осуществлена Пиндером и Робинсоном исходя из продукта конденсации дихлорбутена с 1-метил-*цис*-2-декалоном¹³¹:



VII. СИНТЕЗ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

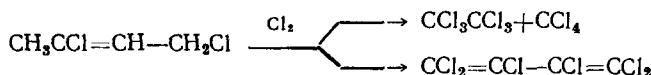
Карозерс и сотрудники показали, что при хлорировании дихлорбутена в четыреххлористом углероде и в отсутствие растворителя получается сложная смесь хлорпроизводных^{132, 133}.

При 40—60° главным продуктом реакции является 1,2,3,3-тетрахлорбутан, а при низких температурах — 1,2,3-трихлорбутен-3 и 1,2,3-3,4-пентахлорбутан.

При дегидрохлорировании 1,2,3-трихлорбутена-3 в присутствии спиртового едкого кали образуется 2,3-дихлорбутадиен-1,3, а при дегидрохлорировании 1,2,2,3,4-пентахлорбутана — 1,2,3-трихлорбутадиен-1,3^{134, 135}. Последний при сополимеризации с хлоропреном дает каучукоподобные продукты¹³⁵.

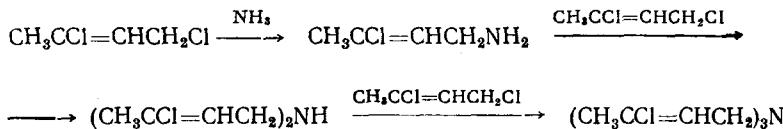
Клебанский и сотрудники подробно изучали вышеупомянутые превращения и установили оптимальные условия получения как продуктов хлорирования, так и дегидрохлорирования¹³⁶.

Хлорирование дихлорбутена при высокой температуре (400—500°) в присутствии активированного угля ведет к образованию четыреххлористого углерода и гексахлорэтана¹³⁷, а в отсутствие катализатора — гексахлорбутадиена-1,3¹³⁸. Последний предложен как средство борьбы с филоксерой:



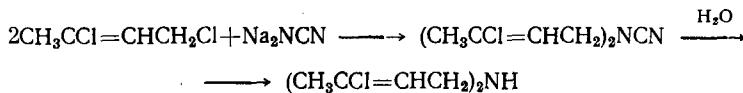
VIII. СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вихтерле и Гудлицки показали, что при взаимодействии дихлорбутена с водным аммиаком (даже с большим избытком последнего) образуется главным образом третичный амин, а в жидким аммиаке — первичный и вторичные амины¹³⁹:



Бабаян и Григорян синтезировали эти амины, проводя реакцию в этаноле; показано, что в зависимости от условий (температура, избыток аммиака) получаются преимущественно первичный, вторичный или третичный амин¹⁴⁰. На аналогичный путь получения γ-хлоркротиламинов указывают японские химики¹⁴¹.

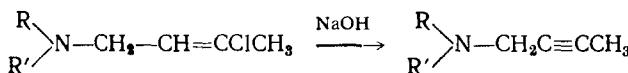
Вторичный амин может быть получен гидролизом продукта конденсации дихлорбутена с цианамидом натрия¹⁴²:



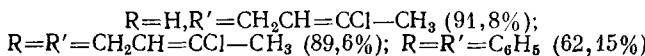
Так же легко замещаются γ-хлоркротильной группой атомы водорода в первичных и вторичных аминах^{139—141, 143—152}, в амидах^{139, 153, 154}, имидах¹⁵⁵ и сульфамидах¹⁵⁶.

Реакцию дегидрохлорирования γ-хлоркротиламинов изучали Бабаян и сотрудники. Было установлено, что как диалкил-^{144, 157} и диарил-¹⁴⁹

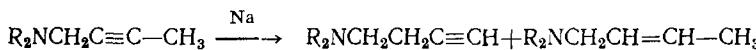
γ -хлоркротиламины, так и ди- и три- γ -хлоркротиаламины¹⁴⁹ под действием едких щелочей образуют соответствующие ацетиленовые амины:



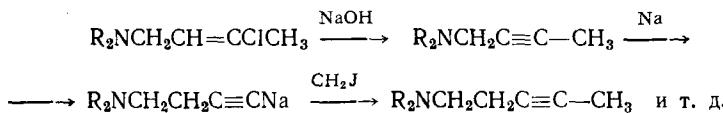
где



Эти соединения под действием металлического натрия особенно легко изомеризуются в аминобутины-1; одновременно образуются аминобутины-2¹⁵⁸:

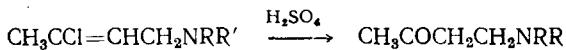


На основании этих данных был предложен весьма доступный путь синтеза ацетиленовых аминов¹⁵⁷:



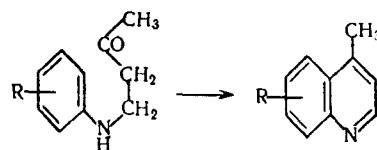
Диалкиламиnobутины-1 и -бутины-2 могут служить удобным сырьем для получения различных галоидированных диалкиламиnobутанов и -бутинов^{159, 160}.

γ -Хлоркротиламин¹³⁹ и содержащие одну γ -хлоркротильную группу амины^{144, 145, 161} при действии конц. H_2SO_4 образуют соответствующие аминобутиноны:



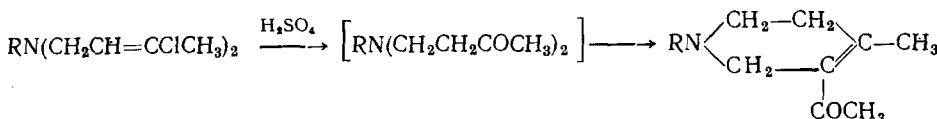
где R, R'=H, алкил, арил.

Как показал Вавречка¹⁴³ и независимо от него Бабаян и сотрудники^{161, 162}, ариламиnobутиноны в присутствии FeCl_3 и других катализаторов легко циклизируются в лепидины:



Лепидины могут также быть получены в условиях гидратации бутиниламинов^{146, 163}.

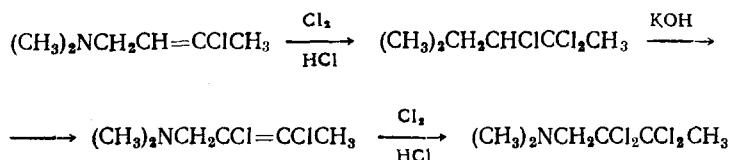
По данным Вихтерле и Гудлицки, амины и амиды, содержащие две¹³⁹ и три¹⁶⁴ γ -хлоркротильные группы, в условиях сернокислого гидролиза подвергаются циклизации. Так, ди-(γ -хлоркротил)-амины, амиды карбоновых и сульфокислот при этом превращаются в производные гидропиридинна.



где R=H, алкил, ацил, бензил, *n*-толилсульфонил.

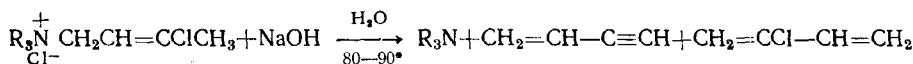
Три-(γ -хлоркротил)амин в тех же условиях образует бициклическое соединение.

На примере 1-диметиламино-3-хлорбутена-2 показано, что γ -хлоркротиламины легко хлорируются в растворе соляной кислоты с образованием трихлорпроизводных. Путем дегидрохлорирования последнего и дальнейшего хлорирования получены ди- и тетрахлорпроизводные¹⁶⁵:



Из других превращений γ -хлоркротиламинов представляет интерес взаимодействие γ -хлоркротил-2,5-диметил-4-пиперидола с хлористым бензоилом¹⁶⁶; образовавшийся бензоат, как и другие соединения этого ряда¹⁵¹, может обладать анестезирующим действием.

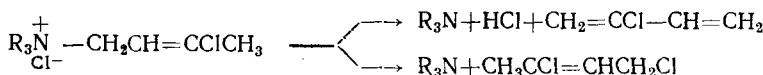
Бабаян и сотрудники вели обширные исследования в области четвертичных аммониевых соединений, содержащих, в частности, γ -хлоркротильную группу. На многочисленных примерах было установлено, что четвертичные соли, содержащие радикалы 3-хлорбутенил или бутинил, при нагревании с водной щелочью легко расщепляются с образованием диенов (енинов) и третичного амина^{167, 168}:



Эта реакция может служить удобным способом получения, с одной стороны, диенов и енинов, а с другой,— третичных аминов.

Действием щелочи на четвертичные аммониевые соли, содержащие хлорбутенильный радикал, при более низкой температуре осуществлено их дегидрохлорирование¹⁶⁸, которое происходит значительно легче, чем в случае третичных аминов¹⁴⁴.

При термическом расщеплении аммониевых солей, содержащих хлорбутенильный радикал, наряду с дихлорбутеном образуется хлорпрен^{169, 170}:



Первое направление аналогично расщеплению четвертичных аммониевых солей в присутствии щелочей и может быть использовано для получения как диена, так и третичных аминов.

Первичные и вторичные амины легко могут быть алкилированы четвертичной аммониевой солью, содержащей хлорбутильный радикал¹⁴⁵, или же дихлорбутеном в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей¹⁷¹ (N-алкилирование).

Подобным образом алкилируются другие соединения, содержащие подвижный атом водорода — ацетоуксусный эфир, малоновый эфир, фенилацетилен, ацетилацетон¹⁷², ди-(дифенилсульфонил)-метан¹⁷³ (С-алкилирование), фенолы и спирты¹⁷³⁻¹⁷⁵ (O-алкилирование), меркаптаны и тиофенолы¹⁷³ (S-алкилирование).

При взаимодействии хлористого диметилди-(3-хлорбутенил)-аммония с третичными аминами, содержащими N-метильную группу, последние обменивают метильную группу на хлорбутильную¹⁷⁶. Эта реакция

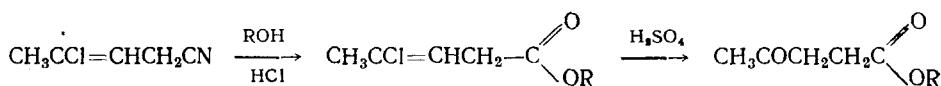
переалкилирования позволяет заменить для синтеза третичных аминов вторичные амины обычно более доступными третичными аминами (например, метиланилин — диметиланилином).

Из других азотсодержащих соединений, полученных на базе дихлорбутена, представляет интерес γ -хлоркротилцианид.

Первые указания на получение этого соединения взаимодействием дихлорбутена с цианистым натрием и его гидролиз в амид имеются в кратком сообщении Азатяна и Аракелян ¹⁷⁷:



Варданян показал, что путем омыления γ -хлоркротилцианида этиловым спиртом в присутствии серной кислоты с последующим сернокислотным гидролизом полученного хлорпентенового эфира получается левулиновый эфир ¹⁷⁸. Омылением нитрила в присутствии соляной кислоты получен с удовлетворительным выходом ряд эфиров левулиновой кислоты ¹⁷⁹:



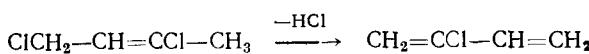
где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉, изо-C₅H₁₁.

Фетизон и Жуля получили левулиновую кислоту аналогичным путем — сернокислотным гидролизом хлорпентеновой кислоты ¹⁸⁰.

IX. ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,3-ДИХЛОРБУТЕНА-2

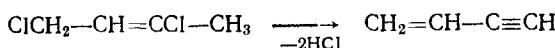
Реакция дегидрохлорирования дихлорбутена была предметом особых тщательных исследований, поскольку речь шла о возможности получить обратно и возвратить в производство основной продукт производства — хлоропрен, или же исходный винилацетилен.

Первые исследования в этом направлении велись Клебанским и сотрудниками ^{14, 181}. Ими было показано, что дихлорбутен дегидрохлорируется в хлоропрен с удовлетворительным выходом применением расплавленного едкого кали и пропусканием через медный катализатор при 250—300° (лучше при 350—400°) в присутствии водяных паров ¹⁸¹:



Имеются указания на то, что можно проводить дегидрохлорирование дихлорбутена в хлоропрен при высокой температуре (530°) в отсутствие катализатора ¹⁸².

Дегидрохлорирование дихлорбутена в присутствии едкого кали в этиленгликоле предложено как лабораторный метод получения винилацетилен (выход 50%) ¹⁸³:



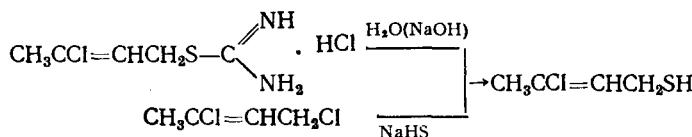
Как уже упоминалось выше, Бабаян и сотрудники показали, что при щелочном ^{167, 168} и термическом ^{169, 170} расщеплении четвертичных солей, содержащих хлорбутенильный радикал, наряду с третичным амином образуется хлоропрен и винилацетилен.

Х. СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

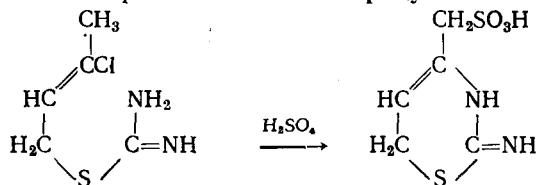
Как известно, одними из удобных исходных продуктов для получения различных сераорганических соединений являются продукты конденсации галоидалкилов с тиомочевиной — S-замещенные изотиомочевины (соли тиурония). Продукт конденсации дихлорбутена с тиомочевиной — хлоргидрат S-(γ -хлоркротил)-изотиомочевины — описан впервые Прохазка и Вихтерле¹⁸⁴ и независимо от них Есаяном и Саркисян¹⁸⁵.



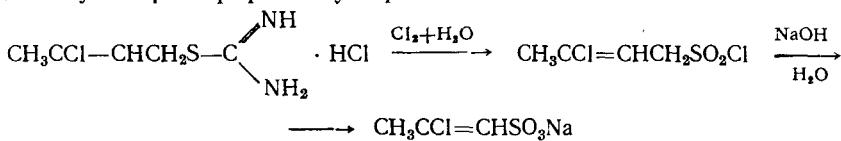
Недавно было показано, что это соединение является активным дефолиантом и десикантом для хлопчатника¹⁸⁶. Щелочным гидролизом этого соединения синтезирован хлоркротилмеркаптан¹⁸⁴. Последний может быть получен непосредственно из дихлорбутена при его взаимодействии с гидросульфидом натрия^{184, 187}.



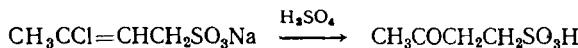
Сернокислотный гидролиз S-(γ -хлоркротил)-изотиомочевины приводит к образованию кристаллического продукта^{184, 188}:



Хлорированием в водной среде S-производного тиомочевины синтезирован γ -хлоркротилсульфохлорид, омылением которого в щелочной среде получен γ -хлоркротилсульфонат¹⁸⁵:



Последний получен с лучшим выходом взаимодействием дихлорбутена с SO_2 в щелочной среде в виде стереоизомеров (*цикло*- и *транс*-), которые были разделены фракционной кристаллизацией¹⁸⁹. Сернокислотный гидролиз этого соединения приводит к образованию кетосульфокислоты^{189, 190}:

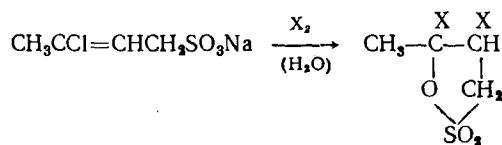


В тех же условиях γ -хлоркротилсульфохлорид расщепляется на метилвинилкетон, SO_2 и HCl ¹⁹⁰:



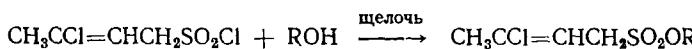
При галоидировании γ -хлоркротилсульфоната натрия в водной среде получаются кристаллические продукты^{185, 189, 191}, строение которых как

сультонов было убедительно доказано Экснером и Вихтерле¹⁸⁹:



где $\text{X}=\text{Cl}$, Br , J .

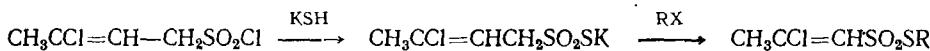
Эфиры γ -хлоркротилсульфокислоты синтезированы взаимодействием γ -хлоркротилсульфохлорида с соответствующими гидроксильными соединениями в щелочной среде¹⁹²⁻¹⁹⁷:



где R = фенил, *o*-метокси, *o*-метил, 2-метил-4-хлор-, *o*-нитро-, *p*-хлорфенил, 8-хинолил, 4-метил-7-кумарил, β -нафтил, *p*-фенилен, бензил, октил, β -хлорэтил, γ -хлорбутил.

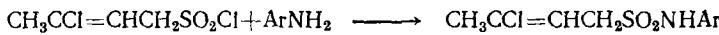
Некоторые из этих эфиров показали высокую инсектицидную (акарицидную) активность^{192, 193}.

Практический интерес представляют также эфиры γ -хлоркротилтиосульфокислоты, которые были синтезированы по схеме¹⁹⁸:

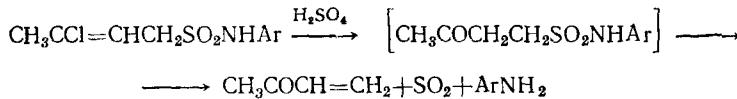


где $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$, CH_2COOH ; $\text{X}=\text{Cl}$, Br . Эти соединения показали бактерицидную активность (в частности, в борьбе с раком томата).

Легко протекает также реакция γ -хлоркротилсульфохлорида с ароматическими аминами^{188, 199}:



Подобно γ -хлоркротилсульфохлориду эти сульфамиды при сернокислотном гидролизе подвергаются расщеплению¹⁸⁸:



Ди(γ -хлоркротил)-сульфид получен в виде двух стереоизомеров взаимодействием дихлорбутена с Na_2S . Аналогично синтезирован аллил-(γ -хлоркротил)-сульфид. Взаимодействием дихлорбутена с Na_2S_2 получен ди-(γ -хлоркротил)-дисульфид также в виде двух стереоизомеров²⁰⁰.

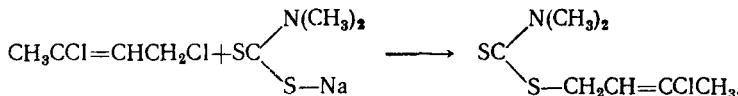
γ -Хлоркротилмеркаптоуксусная кислота синтезирована взаимодействием дихлорбутена с меркаптоуксусной кислотой в присутствии едкого натра. Из нее получен γ -хлоркротилмеркаптопенициллин, который оказался активным как антибиотик²⁰¹.

Среди производных дихлорбутена, содержащих сульфидную серу, интерес представляют также продукты конденсации дихлорбутена с полисульфидами, которые предложены в качестве мягчителей для лаков и каучука²⁰².

Из других серусодержащих производных дихлорбутена подробно изучался γ -хлоркротилтиоцианат. Это соединение легко получается взаимодействием дихлорбутена с роданистой солью в спиртовой¹⁸⁴ и

водноспиртовой²⁰³ среде. γ -Хлоркротилтиоцианат обладает высокой инсектицидной и акарицидной активностью²⁰³.

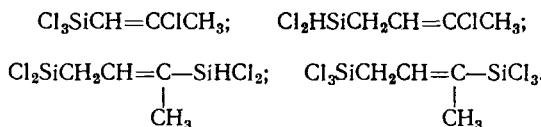
Наряду с карbamатами, содержащими γ -хлоркротильную группу (аналогами известного инсектицида Севина) взаимодействием дихлорбутена с диметилдитиокарбаматом натрия синтезирован γ -хлоркротильный эфир, N, N-диметилдитиокарбаминовой кислоты, который может представить интерес как фунгицид, нематоцид и гербицид²⁰⁴:



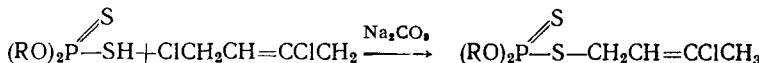
XI. СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Из элементоорганических соединений, содержащих γ -хлоркротильную группу, известны соединения кремния и фосфора.

Как показали Садых-Заде и Петров, взаимодействием дихлорбутена со сплавом Si—Cu при нагревании в стеклянной трубке образуется сложная смесь силанхлоридов²⁰⁵; путем фракционной перегонки в индивидуальном виде выделены следующие:



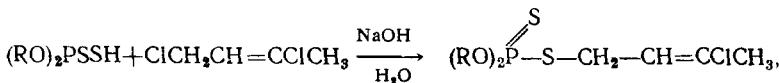
С целью получения инсектицидных препаратов Тихий синтезировал ряд O,O-диалкил-S-(γ -хлоркротил)-дитиофосфатов²⁰⁶



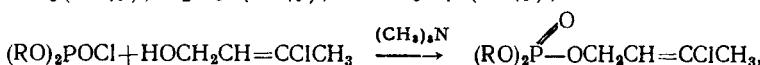
где $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9$.

По данным автора, эти соединения менее активны, чем известный инсектицид — акарицид — О,О-диэтил-О-*p*-нитрофенилтиофосфат (препараты тиофос, паратион).

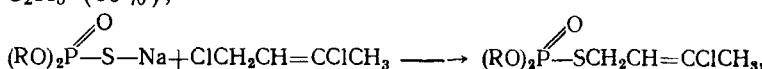
В ИНЭОС АН СССР кроме дитиофосфатов синтезированы диалкиль- γ -хлоркротилfosфаты и -тиофосфаты²⁰⁷:



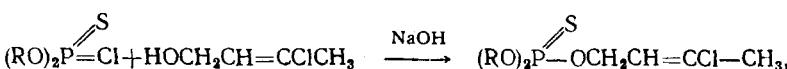
где $R = CH_3$ (74 %), C_2H_5 (85 %), изо- C_3H_7 (67 %);



где $R = C_2H_5$ (60%);



где $R = C_2H_5$ (60%), изо- C_3H_7 (68%);



где $R = C_2H_5$ (35%).

Синтезированные соединения обладают контактным инсектицидным действием. Наиболее активны тиофосфаты (тиольные и тионные формы).

* * *

Приведенные данные о синтезах на базе дихлорбутена показывают, что последний может найти самое разнообразное применение как в промышленности, так и в препаративном органическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers и сотрудники, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4203 (1931).
2. W. H. Carothers, G. I. Berghei, Там же, **54**, 4066 (1932).
3. Франц. пат. 721532; С., 1932, II, 2107.
4. Англ. пат. 387325 (1933).
5. Ам. пат. 2102611; С. А., **32**, 1282 (1938).
6. В. И. Исагулянц, ДАН Арм. ССР, **1**, № 5, 13 (1944).
7. В. И. Исагулянц, Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, **1944**, № 5—6, 3.
8. В. И. Исагулянц, Г. Т. Татевосяян, Г. Т. Есяян, Усп. химии, **19**, 744 (1950).
9. A. Stoy, Chemický průmysl, IV [29], 391 (1954).
10. L. F. Hatch, S. G. Ballin, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1039 (1949).
11. L. F. Hatch, S. G. Ballin, Там же, **71**, 1041 (1949).
12. L. F. Hatch, P. S. Hudson, Там же, **72**, 2505 (1950).
13. L. F. Hatch, R. H. Pergu, Там же, **77**, 1136 (1955).
14. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук, **1935**, № 6, 16.
15. Д. В. Тищенко, ЖОХ, **7**, 658 (1937).
16. А. Е. Акопян и сотрудники, ЖПХ, **33**, 2146 (1960).
17. M. Dohnal, M. Hudlicky, Chem. Listy, **45**, 452 (1951).
18. M. Julia, С. г., **234**, 2615 (1952).
19. M. Julia, С. г., **235**, 662 (1952).
20. Г. М. Мкрян, Изв. Арм. ССР, естеств. науки, **1947**, № 4, 79.
21. А. Н. Чурбаков, ЖОХ, **10**, 977 (1940).
22. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цурих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1935**, 189.
23. Ам. пат. 2079758; С., 1937, II, 2597.
24. Англ. пат. 443113; С., 1937, I, 383.
25. В. Д. Азатян, В. Н. Жамагорян, ДАН Арм. ССР, **7**, 211 (1947).
26. Е. Переход, Каучук и резина, **1937**, № 7—8, 63.
27. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм ССР, ФМЕТН, **1**, 259 (1948).
28. Г. М. Мкрян, ДАН Арм. ССР, **9**, 111 (1948).
29. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, **7**, 21 (1947).
30. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, Изв. Арм. ССР, ФМЕТН, **3**, 697 (1950).
31. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, **30**, 279 (1960).
32. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, Авт. свид. СССР 91572 (1951).
33. В. И. Исагулянц, Г. М. Мкрян, Изв. Арм. ССР, естеств. науки, **1944**, № 5—6, 17.
34. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, **27**, 75 (1958).
35. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, Авт. свид. СССР, 114490 (1958).
36. Англ. пат. 429949; С., 1936, I, 4098.
37. А. А. Дургариан, С. А. Титанян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **13**, 263 (1960).
38. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, ЖОХ, **31**, 1624 (1961).
39. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Авт. свид. СССР 135478 (1960).
40. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **14**, 469 (1961).
41. Ш. А. М. Мамедов, А. М. С. Рзаев, Азерб. хим. ж., **1960**, № 6, 83.
42. А. А. Петров, ЖОХ, **10**, 1418 (1940).
43. В. В. Довлатян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **12**, 125 (1959).
44. В. В. Довлатян, Там же, **12**, 201 (1959).
45. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Там же, **12**, 277 (1959).
46. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Там же, **12**, 417 (1959).
47. В. В. Довлатян, Авт. свид. СССР, 126689 (1960); РЖХим., **1961**, 1Л394.
48. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. Арм. ССР, хим. науки, **13**, 187 (1960).
49. Н. О. Карапетян, Защита растений от вредителей и болезней, **1959**, № 5, 40.
50. М. Н. Березовский, Доклады Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, **47**, 109 (1959).

51. Н. О. Карапетян, Защита растений от вредителей и болезней, **1960**, № 9, 35.
52. Е. Л. Гефтер, ЖОХ, **28**, 495 (1958).
53. С. А. Вартанян и сотрудники, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **13**, 31 (1960).
54. Р. А. Меликян, Г. А. Чухаджян, Э. Г. Багдасарян, С. А. Вартанян, ГНТК Совета Министров Арм. ССР, науч. техн. сб., серия химия и хим. технология, **1961**, № 1, 31.
55. В. И. Исагулянц, Н. Г. Мушегян, Изв. Арм. ФАН СССР, **1942**, № 3—4, 17.
56. В. И. Исагулянц, Н. Г. Мушегян, Там же, **1942**, № 9—10, 47.
57. В. И. Исагулянц, Н. Г. Мушегян, ДАН, **56**, 165 (1947).
58. В. И. Исагулянц, Н. Г. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, **1947**, № 4, 59.
59. В. Л. Азатян, Там же, **1946**, № 8, 81; ДАН, **59**, 901 (1948).
60. А. А. Дургариан, М. Т. Дангян, Научн. труды Ереванск. ун-та, **53**, 33 (1956).
61. J. Čech, V. Albrecht, Ам. пат. 2515335; С. А., **44**, 9985 (1950).
62. S. Landa, O. Němec, Ам. пат. 2605166; С. А., **46**, 11754 (1952).
63. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есян, ДАН Арм. ССР, **7**, 117 (1947).
64. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есян, Там же, **8**, 159 (1948).
65. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТН, **3**, 547 (1950).
66. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есян, ДАН, **76**, 531 (1951).
67. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есян, Авт. свид. СССР, 88097 (1950).
68. А. А. Дургариан, Изв. АН Арм. ССР, хим. наук, **14**, 51 (1961).
69. В. И. Исагулянц, Т. А. Азизян, Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, **1947**, № 4, 71.
70. А. Е. Акопян, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, Авт. свид. СССР 99328 (1952).
71. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ, **28**, 569 (1958).
72. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ, **28**, 574 (1958).
73. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ, **28**, 881 (1958).
74. С. А. Варданян, К. А. Бабаджанян, ДАН АН Арм. ССР, **13**, 9 (1951).
75. M. Hudlicky, Chem. listy, **51**, 336 (1957); Collection Czechoslov. Chem. Comm., **22**, 577 (1957).
76. М. Т. Дангян, А. А. Дургариан, Научн. труды Ереванск. ун-та, **36**, 41 (1952).
77. А. Т. Дангян, А. А. Дургариан, Там же, **44**, 3 (1954).
78. М. Т. Дангян, А. А. Дургариан, Там же, **44**, 13 (1954).
79. А. А. Дургариан, М. Т. Дангян, Там же, **60**, 41 (1960).
80. I. E. Du Pont de Nemours & Co, Chem. and Eng. News, **8**, 1085 (1946).
81. А. Л. Клебанский, В. Ф. Восик, ЖОХ, **30**, 1428 (1960).
82. M. Hudlicky, F. Mages, Chem. Listy, **51**, 1875 (1957); Collection Czechoslov. Chem. Comm., **24**, 46 (1959).
83. O. Wichterle, I. Procházka, Chem. Listy, **38**, 26 (1944).
84. O. Wichterle, I. Procházka, I. Hofman, Collection Czechoslov. Chem. Comm., **13**, 300 (1948).
85. Г. В. Исагулянц, ЖПХ, **19**, 35 (1946).
86. O. Wichterle, I. Hofman, Chem. Listy, **39**, 104 (1945).
87. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутерян, ДАН Арм. ССР, **2**, 9 (1945).
88. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, Там же, **3**, 135 (1945).
89. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, Там же, **7**, 159 (1947).
90. М. О. Меликян, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **21**, 696 (1951).
91. Л. В. Гюльбутагян, Научн. труды Ереванск. ун-та, **53**, 57 (1956).
92. Л. В. Гюльбутагян, Х. В. Абовян, Там же, **60**, 59 (1957).
93. А. В. Гюльбутагян, М. А. Калдирян, Там же, **60**, 67 (1957).
94. В. И. Исагулянц, А. А. Мелик-Адамян, ДАН Арм. ССР, **8**, 69 (1948).
95. М. Г. Залинян, М. Г. Дангян, Научн. труды Ереванск. ун-та, **60**, 3 (1957).
96. Г. Т. Татевосян и сотрудники, Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, **1944**, № 5—6, 37.
97. O. Wichterle, Chem. Listy, **37**, 180 (1943); Collection Czechoslov. Chem. Comm., **12**, 93 (1947).
98. Г. Т. Татевосян, Г. Т. Бабаян, ДАН Арм. ССР, **6**, 47 (1947).
99. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ, **17**, 975 (1947).
100. Г. Т. Татевосян, А. Г. Варданян, ДАН Арм. ССР, **4**, 97 (1946).
101. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, А. А. Дургариан, Научн. труды Ереванск. ун-та, **1954**, **44**, 25.
102. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Там же, **53**, 15 (1956).
103. М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Там же, **60**, 3 (1957).
104. А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян, С. П. Экмаджян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **10**, 291 (1957).

105. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян и сотрудники, Там же, **11**, 127 (1958).
106. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян и сотрудники, Там же, **12**, 139 (1959).
107. А. Л. Мнджоян, А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян, Там же, **13**, 69 (1960).
108. Е. И. Кузнец, В. С. Шашков, Л. С. Тер-Вартанян, М. Н. Преображенская, Н. Н. Суровов, Г. П. Сычева, М. Н. Щукина, ДАН, **136**, 1231 (1961).
109. А. Г. Терзян, Р. Р. Сафрабекян, Р. С. Сукасян, Г. Т. Татевосян, Изв АН Арм. ССР, **14**, 261 (1961).
110. Г. Т. Татевосян, М. Г. Тутерян, Изв. АН ССР, естеств. науки, 1944, № 5—6, 29.
111. Г. Т. Татевосян, М. Г. Тутерян, ЖПХ, **20**, 287 (1947).
112. O. Wichterle, O. Němecek, Chem. Listy, **37**, 105 (1943).
113. D. L. Tabern, E. H. Volwiler, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1961 (1935).
114. E. H. Volwiler, D. L. Tabern, Am. pat., 2153729, С. А., **33**, 5599 (1939).
115. O. Wichterle, O. Němecek, Chem. Listy, **37**, 281 (1943).
116. Г. Т. Татевосян, А. Г. Варданян, ДАН Арм. ССР, **4**, 71 (1946); ЖОХ, **17**, 1528 (1947).
117. Г. Т. Татевосян, А. Г. Варданян, ЖОХ, **19**, 327 (1949).
118. Г. Т. Татевосян, А. Г. Варданян, ЖОХ, **21**, 1170 (1951).
119. Г. Т. Татевосян, П. А. Загорец, А. Т. Варданян, **23**, 941 (1953).
120. Г. Т. Татевосян, А. Г. Варданян, ЖОХ, **24**, 1845 (1954).
121. Г. Т. Татевосян, С. А. Варданян, ЖОХ, **19**, 332 (1949).
122. Г. Т. Татевосян, С. А. Варданян, ЖОХ, **21**, 1239 (1951).
123. С. А. Варданян, П. А. Загорец, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **23**, 829 (1953).
124. Г. Т. Татевосян, В. О. Бабаян, ЖОХ, **22**, 142 (1952).
125. В. О. Бабаян, А. П. Загорец, Г. Т. Татевский, ЖОХ, **23**, 1214 (1953).
126. Г. Т. Татевосян и сотрудники, ЖОХ, **25**, 1766 (1955).
127. V. Prelog, R. Vagtap, M. Zimmettapp, Helv. chim. Acta, **32**, 1284 (1949).
128. S. Julia, C. r., **237**, 913 (1953).
129. S. Julia, M. Julia, C. r., **237**, 1714 (1953).
130. S. Julia, Bull. Soc. chim. France, **1954**, 780.
131. A. R. Pinder, R. Robinson, J. Chem. Soc., **1952**, 1224.
132. W. H. Carothers, G. I. Berchot, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1628 (1933).
133. Ам. пат. 1964720; С. А., **28**, 5080 (1934).
134. G. I. Berchot, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2004 (1933).
135. Ам. пат. 1965369; С. **1935**, I, 3724.
136. А. Л. Клебанский, А. П. Беленская, К. К. Чевычалова, ЖПХ, **19**, 200 (1946).
137. А. Н. Акопян, Г. Т. Есаян, В. Мартиросян, ЖПХ, **21**, 146 (1948).
138. J. Jelinek, M. Hudlicky, Chem. Listy, **50**, 1853 (1956).
139. O. Wichterle, M. Hudlicky, Там же, **38**, 67 (1944).
140. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, ДАН Арм. ССР, **6**, 143 (1947).
141. Kyosuke Tsuda, Nabiuchiro Yoshida, J. Pharm. Soc. Japan, **68**, 98 (1948).
142. А. Л. Клебанский, В. В. Маркин, К. К. Чевычалова, ЖОХ, **26**, 2433 (1956).
143. I. Vavgelska, Collection Czechoslov. Comm., **14**, 399 (1949).
144. А. Т. Бабаян, А. Т. Терзян, ДАН Арм. ССР, **9**, 105 (1948).
145. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТН, **3**, 563 (1950).
146. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян. Там же, **6**, 73 (1953).
147. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Я. Зуробов. Там же, **9**, 25 (1956).
148. А. Т. Бабаян и сотрудники, ЖОХ, **30**, 2263 (1960).
149. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, Изв. АРМ. ССР, ФМЕТН, **5**, 39 (1952).
150. R. Lukeš, M. Hudlický, Z. Japi, Chem. Listy, **50**, 258 (1956).
151. Н. Н. Назаров, А. Ш. Шарифканов, К. Ф. Данилова, Изв. АН ССР, ОХН, **1958**, 739.
152. М. Т. Дангян, М. А. Оганесян, ДАН Арм. ССР, **6**, 76 (1947).
153. М. Т. Дангян, Л. В. Гюлбутагян, Х. В. Абоян, Научн. труды Ереванск. ун-та, **36**, 5 (1952).
154. М. Т. Дангян, Л. В. Гюлбутагян, С. В. Аракелян, Там же, **44**, 43 (1954).
155. М. Т. Дангян, ДАН Арм. ССР, **3**, 69 (1945).
156. O. Wichterle, M. Hudlický, Collection Czechoslov. Chem. Comm., **12**, 129 (1947).
157. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, ЖОХ, **26**, 2789 (1956).
158. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Вартанян, ДАН Арм. ССР, **19**, 83 (1954).
159. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, **29**, 386 (1959).
160. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм. ССР, **26**, 153 (1958).

161. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбариан, Сб. статей по общей химии, 1, 666 (1953).
 162. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбариан, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТН, 6, 99 (1953).
 163. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбариан, ДАН Арм. ССР, 18, 33 (1954).
 164. М. Hudlický, Chem. Listy 43, 125 (1949); Collection Czechoslov. Chem. Comm., 13, 206 (1948).
 165. А. Т. Бабаян, И. Е. Мозгов, А. А. Григорян, М. Г. Кашкин, ДАН Арм. ССР, 26, 81 (1958).
 166. А. Ш. Шарифканов, П. С. Ибранов, Изв. АН Каз. ССР, Сер. хим., 1960, 105.
 167. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 1610 (1955).
 168. А. Т. Бабаян, Н. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
 169. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм. ССР, 30, 271 (1960).
 170. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 31, 819 (1961).
 171. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТН, 8, 81 (1955).
 172. А. Т. Бабаян и сотрудники, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
 173. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).
 174. А. Т. Бабаян, М. Т. Инджикян, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, 31, 79 (1960).
 175. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
 176. А. Т. Бабаян и сотрудники, ДАН Арм. ССР, 17, 39 (1953).
 177. В. Д. Азатян, М. Аракелян, Работы хим. ин-тов АН СССР, 1943, 310.
 178. С. А. Вартанян, ЖПХ, 25, 1322 (1952).
 179. С. А. Вартанян, Ц. Е. Агаджанян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 10, 341 (1957).
 180. M. Fetizon, M. Julia, C. r., 1654 (1952).
 181. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, А. П. Беленькая, ЖПХ, 9, 1985 (1936).
 182. Ам. пат. 2391827 (1945); С. А., 40, 1347 (1946).
 183. G. F. Nennion, Ch. C. Price, Th. F. McKeon, J. Am. Chem. Soc., 76, 5160 (1954).
 184. J. Procházka, O. Wichterle, Collection Czechoslov. Chem. Comm., 14, 156 (1949).
 185. Г. Т. Есаян, Р. С. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТН, 6, 107 (1953).
 186. Н. Е. Рожков, И. П. Цукерваник, Узбекский хим. журнал, 1961, № 6, 51.
 187. А. Л. Клебанский, Г. Т. Есаян, ЖОХ, 26, 239 (1956).
 188. Г. Т. Есаян, Р. М. Оганесян, Изв. Арм. ССР, ФМЕТН, 2, 31 (1956).
 189. О. Ехлег, О. Wichterle, Chem. Listy, 50, 922 (1956).
 190. Г. Т. Есаян, Р. М. Оганесян, Изв. Арм. ССР, ФМЕТН, 7, 59 (1954).
 191. O. Wichterle, I. Vavgescak, M. Pelant, Франц. пат. 881828 (1941).
 192. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, Г. М. Устян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 10, 277 (1957).
 193. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Там же, 10, 353 (1957).
 194. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Там же, 11, 119 (1958).
 195. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Там же, 11, 369 (1958).
 196. Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, Там же, 12, 297 (1959).
 197. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, А. О. Ншанян, Там же, 14, 173 (1961).
 198. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, ДАН Арм. ССР, 23, 169 (1956).
 199. Г. Т. Есаян, А. Г. Варданян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 10, 71 (1957).
 200. В. Д. Азатян, Р. С. Тюли-Кевхян, Н. Г. Мушегян, Изв. АН СССР, ФМЕТН, 3, 715 (1950).
 201. I. H. Ford, H. A. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 70, 3522 (1948).
 202. А. Л. Клебанский, Н. М. Долгопольский, М. Швер, ЖПХ, 9, 1079 (1936).
 203. Г. М. Марджанян, Г. Т. Есаян, Изв. Арм. ССР, Библ. и с./х. науки, 9, № 8, 59 (1956).
 204. Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, Г. А. Конджикян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 14, 505 (1961).
 205. С. Н. Садых-Заде, А. Д. Петров, ДАН, 96, 765 (1954).
 206. V. Tichý, Chemické zrcasti, 9, 232 (1955).
 207. Т. А. Мастрюкова, Е. Л. Гефтер, Ю. С. Каган, Д. М. Пайкин, М. П. Шабанова, Н. М. Гампер, Л. Ф. Ефимова, М. И. Кабачник, ЖОХ, 30, 2813 (1960).