

УДК 547.332

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

В. И. Исагуляни и Г. Т. Есаян

## ОГЛАВЛЕНИЕ

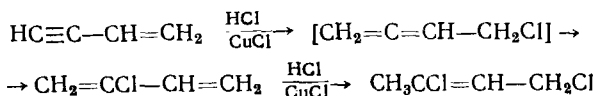
I. Введение	52
II. $\gamma$ -Хлоркритиловый спирт и его простые эфиры	53
III. $\gamma$ -Хлоркритиловые эфиры карбоновых кислот	55
IV. Конденсация с ароматическими углеводородами и родственные реакции	56
V. Реакции с металлоорганическими соединениями	57
VI. Синтезы на базе продуктов конденсации дихлорбутена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

## I. ВВЕДЕНИЕ

1,3-Дихлорбутен-2, один из побочных продуктов при производстве хлоропренового каучука<sup>1-5</sup>, вскоре после открытия последнего привлек внимание химиков, искавших пути его использования.

Имеется несколько обзорных статей, посвященных реакциям дихлорбутена и его применению<sup>6-9</sup>; 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 вернуться 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<sup>1,2</sup>:

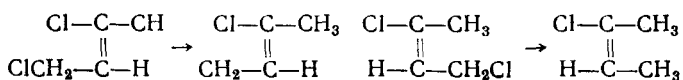


В обычных условиях получения хлоропрена выход дихлорбутена не превышает 3%; последний, естественно, может быть увеличен при избытке HCl<sup>2</sup>. Карозерс, впервые описавший дихлорбутен, приводит для него следующие константы: т. кип. 127—129° (756 мм, 53—54°) 50 мм;  $d_4^{20}$  1,1591;  $n_D^{20}$  1,47239<sup>2</sup>. Перегранный 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 (цис- и транс-). Гач и сотрудники разделили дихлорбутен на геометрические изомеры фракционной перегонкой и изучили их свойства<sup>10-13</sup>.

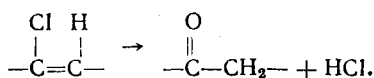
По данным этих авторов, подвижность аллильного галоида в высококипящем изомере —  $\beta$  (т. кип.  $131^\circ/748$  мм) больше, чем в низкокипящем —  $\alpha$  (т. кип.  $127,8/745$  мм); последняя превышает подвижность галоида в хлористом аллиле<sup>11-13</sup>. Нагревание способствует переходу  $\beta$ -изомера в  $\alpha$ -<sup>10, 11</sup>.

Вопрос о конфигурации стереоизомеров был убедительно решен восстановлением при помощи  $\text{LiAlH}_4$   $\alpha$ - и  $\beta$ -форм в *транс*- и, соответственно, *цис*-2-хлорбутены-2<sup>13</sup>.



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, тиомочевинной и т. п.

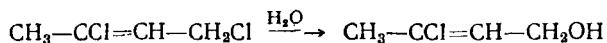
Двойная связь в дихлорбутене достаточно легко вступает в реакции присоединения и разрывается действием окислителей. Как и следовало ожидать, атом хлора при двойной связи не способен к реакциям замещения: как в самом дихлорбутене, так и его производных он может быть отщеплен в виде  $\text{HCl}$  под 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.

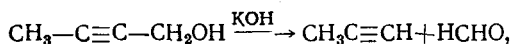
## II. $\gamma$ -ХЛОРКРОТИЛОВЫЙ СПИРТ И ЕГО ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Омыление дихлорбутена в хлорбутенол в присутствии различных щелочных реагентов ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) было впервые осуществлено Клебанским и Чевычаловой<sup>14</sup>. Лучший выход хлороспирта достигается при применении  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эта реакция была подробно изучена и Тищенко<sup>15</sup>.



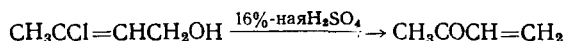
Акопян и сотрудники показали, что в присутствии скелетного никелевого катализатора хлорбутенол легко гидрируется в бутиловый спирт<sup>16</sup>. Рядом авторов было показано, что в присутствии  $\text{CrO}_3$  хлорбутенол окисляется в хлоркротилловый альдегид<sup>17, 18</sup>, из которого получены *транс*- $\beta$ -хлоркротоновая кислота<sup>17</sup> (каталитическое окисление), метилхинолин<sup>18</sup> (конденсация с анилином), 4-метилпиридин<sup>19</sup> (конденсация с гуанидином) и другие соединения.

Действием спиртовой щелочи хлорбутенол дегидрохлорируется в бутин-2-ол-1<sup>12, 17, 20</sup>. Последний под действием водного или порошкообразного едкого кали расщепляется с образованием метилацетилена<sup>20</sup>

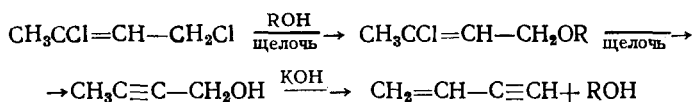


а окислением при помощи хромовой смеси превращается в тетроловую кислоту (выход 35,8%)<sup>17</sup>.

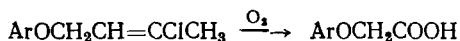
Сернокислотным гидролизом хлорбутенола получен с хорошим выходом (70%) метилвинилкетон<sup>21</sup>:



Простые эфиры хлорбутенола могут быть получены как непосредственно из дихлорбутена, так и через хлорбутенол.  $\gamma$ -Хлоркротилловые эфиры простейших спиртов и фенола синтезированы взаимодействием щелочных растворов последних с дихлорбутеном<sup>14, 22-25</sup>. Эта реакция протекает количественно и может быть использована для определения омыляемого хлора<sup>26</sup>. Как показал Мкрян, при действии избытка спиртовой щелочи хлоркротилловые эфиры отщепляют HCl и образуют ацетиленовые эфиры<sup>27</sup>. Последние под действием порошкообразного едкого кали расщепляются на винилацетилен и соответствующий спирт (фенол)<sup>28</sup>.



Исагулянц и Азизян получили большой ряд  $\gamma$ -хлоркротилловых эфиров фенолов и спиртов и изучили их окисление<sup>29-32</sup>. Было показано, что в присутствии марганцевокислого калия и азотной кислоты  $\gamma$ -хлоркротилловые эфиры спиртов, подобно самому дихлорбутену<sup>33</sup>, окисляются по двойной связи. Окислением хлоркротилловых эфиров фенолов получены соответствующие ароксиксусные кислоты

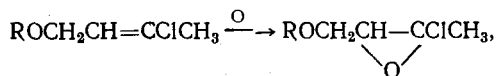


где Ag=фенил, *m*-крезил, *p*-трет.-бутил-, *o*-метокси и *o*-этоксид, *o*- и *p*-нитро-, 2,4-динитрофенил, *m* и *p*-фенилен.

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

Аналогично окислением хлоркротилловых эфиров целлюлозы<sup>34-36</sup> получены соединения типа карбоксиметилцеллюлозы<sup>34-35</sup>, ценность которой в различных отраслях промышленности хорошо известна.

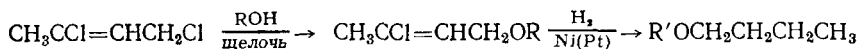
Дургарян и Титанян показали, что окисление при помощи надбензойной кислоты ароксиксусных, как и других соединений, содержащих  $\gamma$ -хлоркротильную группу, приводит к образованию эпоксибутанов<sup>37</sup>.



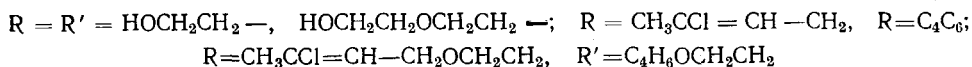
где R=алкил, фенил.

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  $\gamma$ -хлоркротиловых эфиров<sup>38, 39</sup>.

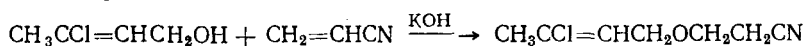


где

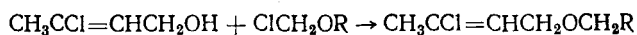


Таким образом, для синтеза ценных растворителей бутиловый спирт может быть заменен дихлорбутеном.

Цианэтилизацией хлорбутенола эти же авторы получили  $\beta$ -цианэтил- $\gamma$ -хлоркротилэфир, который омылением превращен в соответствующую кислоту<sup>40</sup>



Ряд алкоксиметил- $\gamma$ -хлоркротиловых эфиров получен с хорошими выходами (60—90%) взаимодействием хлоркротилового спирта с хлорметилowymi эфирами различных спиртов<sup>41</sup>.

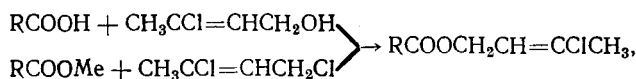


где  $\text{R} = \text{H}$ , изоалкил ( $\text{C}_1-\text{C}_5$ )

### III. $\gamma$ -ХЛОРКРОТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Реакция этерификации карбоновых кислот хлоркротиловым спиртом была впервые изучена Петровым<sup>42</sup>.

С целью получения гербицидных препаратов Довлатян синтезировал  $\gamma$ -хлоркротиловые эфиры<sup>43-48</sup> и амиды<sup>48</sup> ряда карбоновых кислот. Синтез эфиров осуществлен с хорошими выходами как этерификацией карбоновых кислот  $\gamma$ -хлоркротиловым спиртом, так и взаимодействием солей карбоновых кислот с дихлорбутеном в присутствии каталитических количеств пиридина и других оснований:



где  $\text{R} =$  арокси,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтокси, алкил, хлорметил, трихлорметил.

Из синтезированных эфиров особый интерес представляет хлоркротиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (кротилин)<sup>43, 47</sup>, который по гербицидным свойствам не уступает высокоактивному бутиловому эфиру<sup>49</sup>, для получения которого требуется бутиловый спирт. Кротилин успешно испытывался в производственных условиях в различных сельскохозяйственных районах страны<sup>49-51</sup>.

Против широколистных сорняков высокой гербицидной активностью обладают и хлоркротиловые эфиры 4-хлор- и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусных кислот, а против злаковых сорняков — хлоркротиловый эфир трихлоруксусной кислоты<sup>44</sup>.

$\gamma$ -Хлоркротилзамещенные амиды тех же карбоновых кислот, которые получаются с наилучшим выходом и взаимодействием  $\gamma$ -хлоркротиламина (см. раздел аминов) со свободной кислотой, против ожидания не показали высокой гербицидной активности<sup>48</sup>.

$\gamma$ -Хлоркротиловые эфиры адипиновой, себациновой, тиодипропионовой и фталевой кислот были синтезированы Гефтером взаимодействием

хлоркротилового спирта с кислотами (ангидридом в случае фталевой кислоты) в присутствии *p*-толуолсульфокислоты<sup>52</sup>.

Вартанян и сотрудники получили дихлоркротиловый эфир фталевой кислоты с лучшим выходом (70 вместо 50%) взаимодействием натриевой соли фталевой кислоты с дихлорбутеном в присутствии каталитических количеств пиридина<sup>53</sup>. Эфир выделен в виде двух стереоизомеров (жидкий и кристаллический). Испытания отдельных изомеров и их смеси показали, что они как пластификаторы не уступают дибутилфталату. Смешанные эфиры фталевой кислоты и хлоркротиловый эфир салициловой кислоты также могут представить интерес как пластификаторы<sup>53</sup>.

Вопрос о внедрении хлоркротиловых эфиров карбоновых кислот в качестве пластификаторов в настоящее время широко изучается<sup>54</sup>.

#### IV. КОНДЕНСАЦИЯ С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И РОДСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Исагулянц и Мушегян показали, что дихлорбутен легко конденсируется с ароматическими углеводородами в присутствии  $\text{AlCl}_3$  с образованием 1-арил-3-хлорбутенов<sup>55-58</sup>:

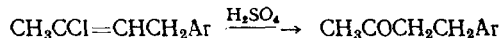


где Ar = фенил, *p*-толил, *p*-кумил,  $\alpha$ -нафтил.

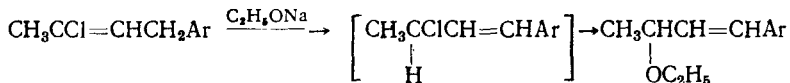
Эта реакция была проведена другими авторами в присутствии металлического алюминия<sup>59</sup> и безводного  $\text{ZnCl}_2$ <sup>60</sup>.

Продукт конденсации нафталина с дихлорбутеном в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  предложен как пластификатор для каучука<sup>61, 62</sup>.

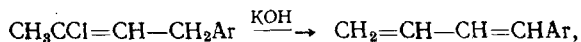
1-Арил-3-хлорбутены-2 были подвергнуты различным превращениям. Так, действием концентрированной серной кислоты получены соответствующие кетоны<sup>57</sup>:



При взаимодействии арилхлорбутенов с алкоголем натрия получают 1-арилбутины-2 и 1-арил-3-этоксидбутены-1<sup>57</sup>. Образование последних объясняется первоначальным перемещением двойной связи в сторону арильного радикала под действием щелочи:

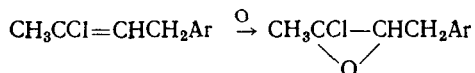


При действии порошкообразного едкого кали в инертном растворителе (бензол, толуол) на арилхлорбутены последние претерпевают аналогичное превращение. Конечными продуктами реакции являются 1-арилбутадиены-1,3 и их димеры<sup>63-67</sup>:



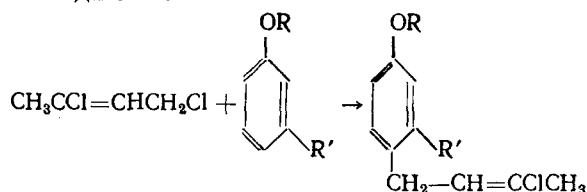
где Ar = фенил, *p*-толил, *p*-кумил,  $\alpha$ -нафтил, *p*-феноксифенил.

Окисление арилхлорбутенов при помощи марганцевокислого калия приводит к образованию соответствующих арилкарбоновых кислот<sup>56, 59</sup>. При действии надбензойной кислоты получают эпоксибутаны, как в случае алкокси-фенокси-хлорбутенов и дихлорбутена<sup>37</sup>:



Из последних действием тиомочевины синтезированы производственные 2-аминотиозола<sup>68</sup>.

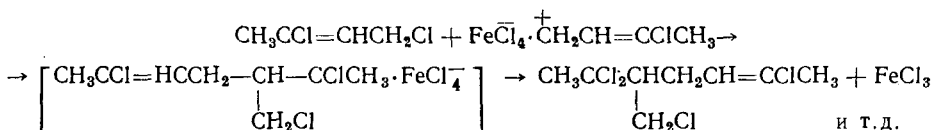
Исагулянц и Азизян показали, что фенолы и их эфиры также конденсируются с дихлорбутеном в присутствии  $\text{AlCl}_3$  с образованием 4-хлоркротилпроизводных<sup>69</sup>:



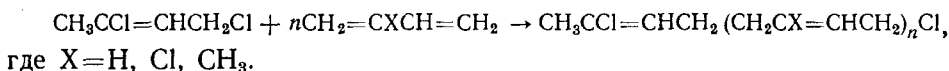
где  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}'=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ .

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

В присутствии хлоридов металлов дихлорбутен полимеризуется в пленкообразующие вещества<sup>70</sup>. Клебанский, Саядян и Бархударян подробно изучили эту реакцию<sup>71</sup>; выделены как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные продукты полимеризации, образование которых представляется следующей схемой:

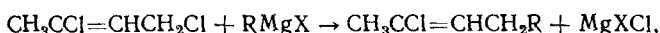


В аналогичных условиях дихлорбутен образует с хлоропреном<sup>72</sup>, изопреном и дивинилом<sup>73</sup> также низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения — по-видимому, продукты теломеризации:



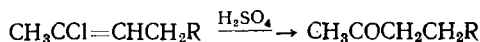
## V. РЕАКЦИИ С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

При взаимодействии дихлорбутена с алкилмагниихалогенидами получены соответствующие продукты конденсации<sup>74-79</sup>:

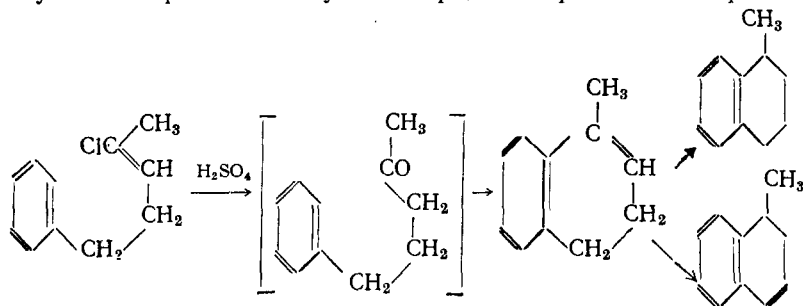


где  $\text{R}=\text{алкил}$ ,  $\text{арил}$ ,  $\text{бензил}$ .

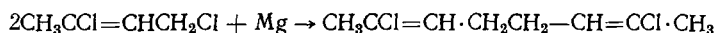
Как и арилхлорбутены, алкилхлорбутены под действием серной кислоты образуют соответствующие кетоны<sup>41</sup>:



В случае, когда  $\text{R}=\text{бензил}$ , промежуточное карбонильное соединение циклизуется с образованием углеводородов нафталинового ряда<sup>74-75</sup>:

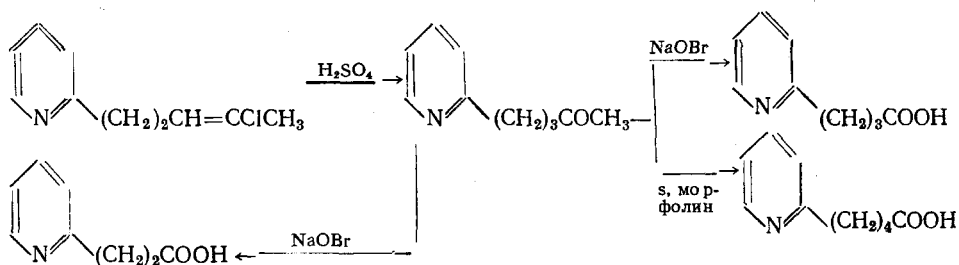


О возможности получения 2,7-дихлороктадиена-2,6 при взаимодействии дихлорбутена с металлическим магнием указывается в одном сообщении фирмы Дюпон<sup>80</sup>:



Это соединение было также получено Клебанским и Восик взаимодействием металлического магния с 1-иод-3-хлорбутеном-2- синтезированным действием иодистого калия на дихлорбутен<sup>81</sup>.

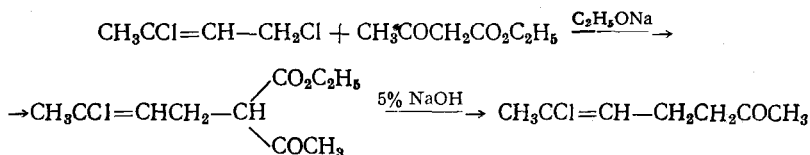
Продукт взаимодействия дихлорбутена с натриевым производным пикolina может служить исходным продуктом для получения ряда пиридилжирных кислот<sup>82</sup>:



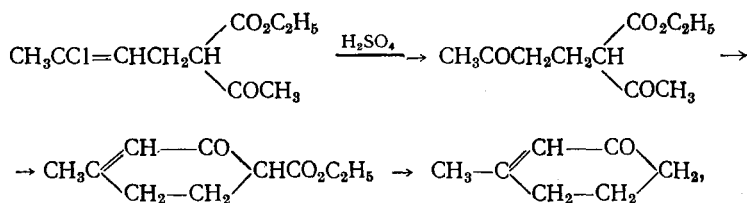
#### VI. СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ДИХЛОРБУТЕНА С МАЛОНЫМ И АЦЕТОУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ.

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

Вихтерле и сотрудники<sup>83, 84</sup> и независимо от них Исагулянц<sup>85</sup> получили  $\gamma$ -хлоркротилацетоуксусный эфир и кетонным расщеплением последнего — хлорпентенон:



Было показано, что как моно- $\gamma$ -хлоркротилзамещенный, 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<sup>83, 84</sup>



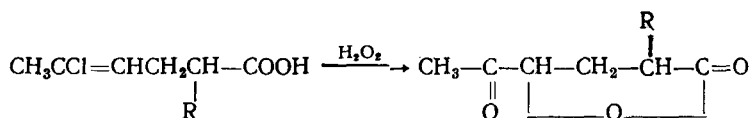
второй — дибутанонилацетоуксусный эфир и продукт дальнейшей циклизации, строение которого не было установлено с полной достоверностью<sup>84-86</sup>.





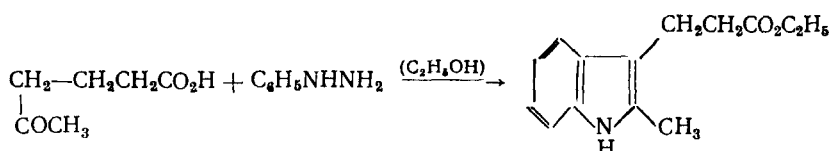
тезов. Так, действием спиртового едкого кали на  $\alpha$ -этилхлоргексеновую кислоту получена гептин-2-карбоновая-5 кислота<sup>98</sup>.

Как показали Дангян и сотрудники, окисление хлоргексеновой кислоты и ее  $\alpha$ -замещенных при помощи перекиси водорода в среде муравьиной или уксусной кислоты приводит к образованию  $\delta$ -оксо- $\gamma$ -лактонов, что может служить удобным путем их синтеза<sup>101-103</sup>:

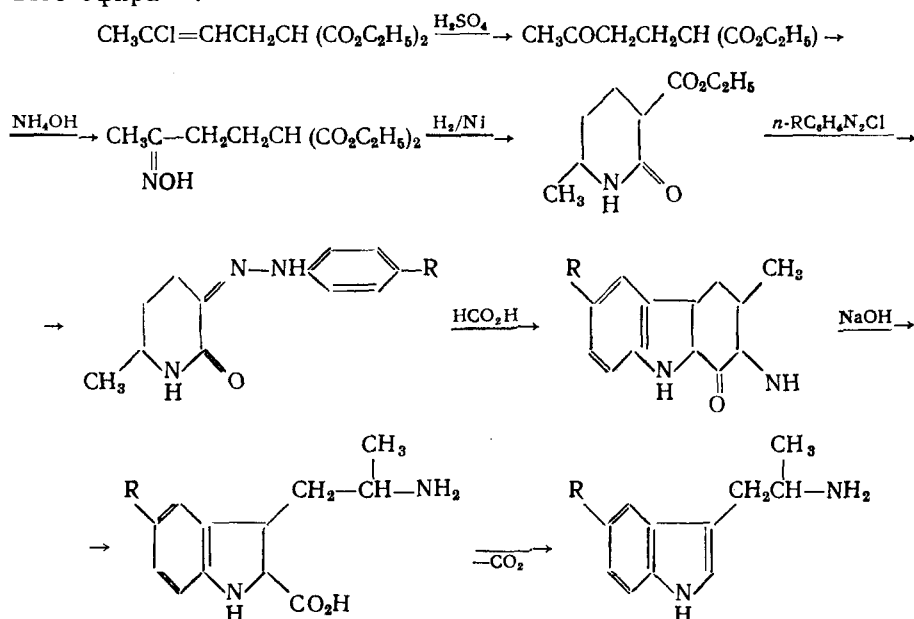


где R = H, алкил, циклогексил, фенил, бензил.

$\gamma$ -Ацетилмасляная кислота<sup>104</sup> и ее  $\alpha$ -замещенные<sup>105</sup> легко конденсируются с фенилгидразином с образованием эфиров  $\beta$ -(2-метилиндолил-3)-пропионовых кислот, из которых получены гидразиды, индолилмеркаптооксадиозолы<sup>105</sup>, индолилпропиламины<sup>106</sup> и их N-диалкилзамещенные<sup>107</sup>:



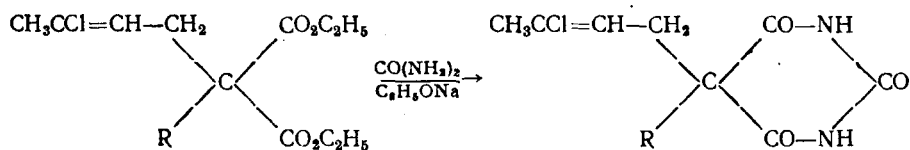
Другие производные индола, гомологи триптимина и 5-метокситриптимина с  $\alpha$ -метильной группой в боковой этиламинной цепи, представляющие особый интерес как биологически активные вещества (ингибиторы моноаминоксидазы)<sup>108, 109</sup>, синтезированы из  $\gamma$ -хлоркротилмалонowego эфира<sup>109</sup>:



где R = H, OCH<sub>3</sub>.

5-Алкил-5- $\gamma$ -хлоркротил- и 5,5-ди-( $\gamma$ -хлоркротил)-барбитуровые кислоты синтезированы Татевосяном и сотрудниками<sup>110, 111</sup>, а также Вих-

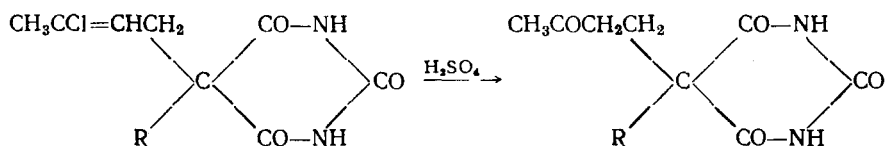
терле и Немецек<sup>112</sup> взаимодействием мочевины с соответствующим малоновым эфиром:



где R = алкил, γ-хлоркротил.

Против ожидания, эти соединения не обладали снотворными свойствами и оказались токсичными для животных<sup>111</sup>. Такими же свойствами обладала синтезированная аналогичным путем 5-этил-5-(γ-хлоркротил)-тиобарбитуровая кислота<sup>113, 114</sup>.

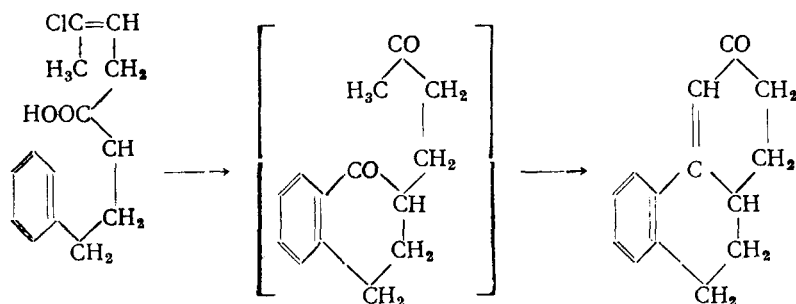
Сернокислотным гидролизом γ-хлоркротил- и алкил-(γ-хлоркротил) барбитуровых кислот получены соответствующие кетопроизводные<sup>115</sup>:



где R = H, алкил, циклогексил.

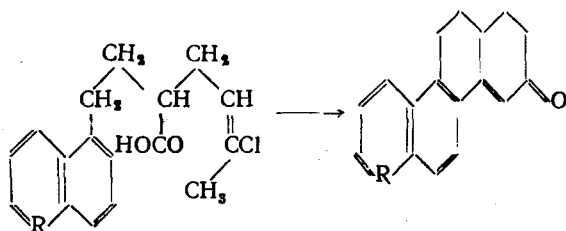
Татевосян и сотрудники вели обширные исследования по синтезу полициклических гидроароматических кетонов, основанному на сернокислотном гидролизе и последующей двойной циклизации γ-хлоркротиларалкилкарбоновых кислот, полученных из аралкил-(γ-хлоркротил)-малоновых эфиров. Гидроароматические кетоны служат 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<sup>116</sup> получен 3-кето-1,2,3,9,10,11-гексагидрофенантрен (выход 75%)<sup>116</sup>.

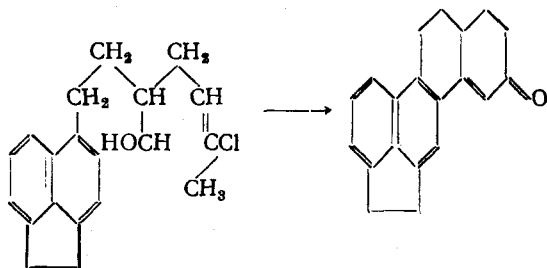


Аналогичным путем синтезированы 7-метил-<sup>117</sup>, 6-метил-<sup>118</sup>, 6- и 7-метокси-<sup>119</sup>, 8-метил- и 8-метокси-3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрены<sup>120</sup>.

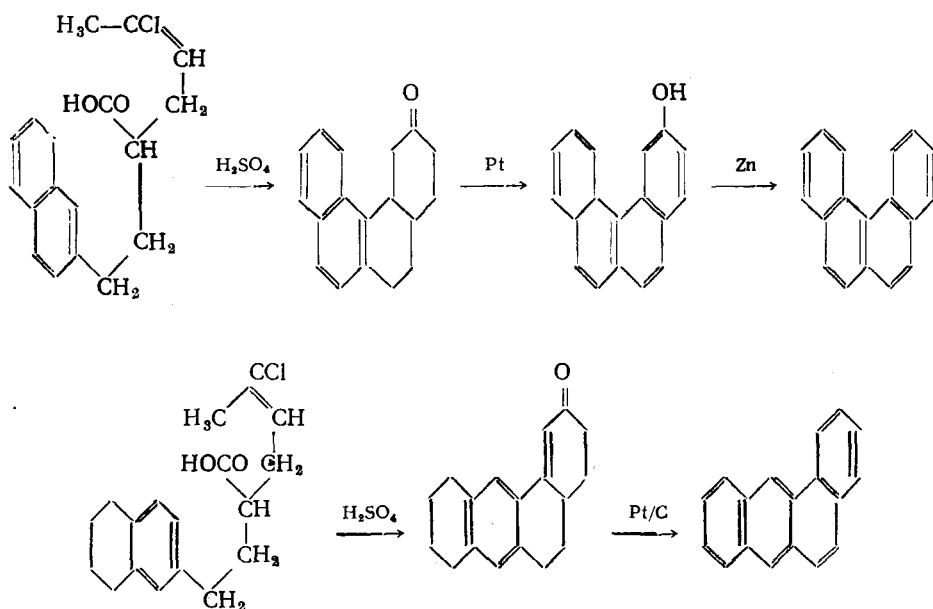
Кетоны хризенового ряда получены действием серной кислоты на α-(3-хлоркротил)-γ-(1-нафтил)-<sup>121</sup>, α-(3-хлоркротил)-γ-(5-метоксинафтил)-<sup>122</sup>, α-(3-хлоркротил)-γ-(аценафтил)-<sup>123</sup> масляные кислоты:



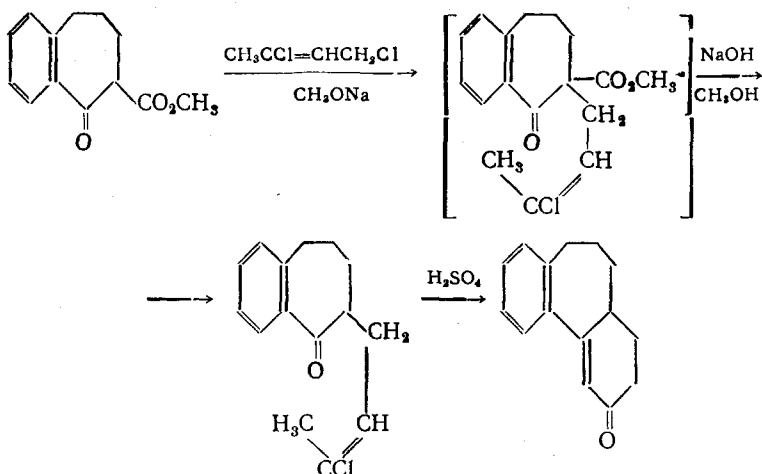
где  $R = H, OCH_3$ .



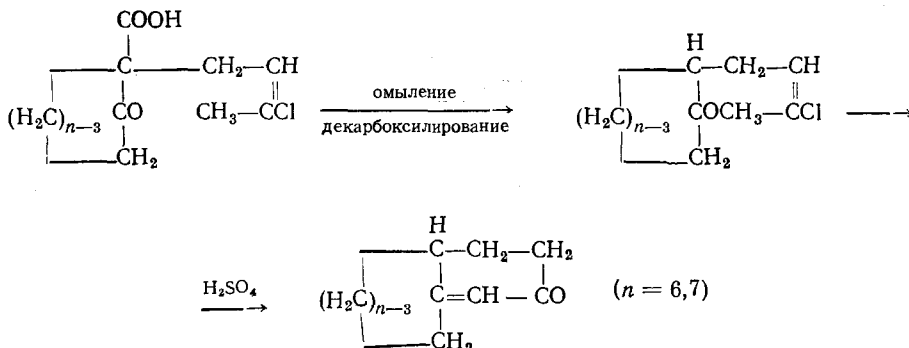
$\alpha$ -(3-Хлоркритил)- $\gamma$ -(2-нафтил)масляная кислота при действии серной кислоты образует кетоны 3,4-бензфенантренового ряда<sup>124</sup>, а 5,6,7,8-тетрагидронафтильные производные 1,2-бензфенантренового ряда<sup>125</sup>. Дегидрированием этих кетонов получены соответствующие бензфенантрены:



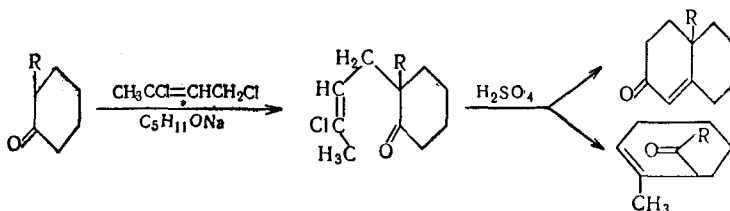
2-Кето-2,3,4,4а,6,7-гексагидро-5 Н-дibenз [а, с] циклогептатриен может быть синтезирован двустадийной циклизацией  $\alpha$ -(3-хлоркритил)- $\delta$ -фенилвалериановой кислоты. Он получается с лучшим выходом из бензсуберона<sup>126</sup>.



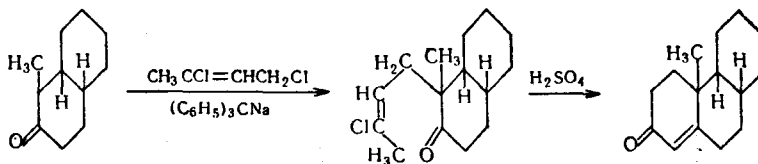
Аналогичная циклизация проведена Прелогом и др. в случае 1-карбэтокси-1-(3-хлоркритил)-цикланов-2<sup>127</sup>:



Исследования по синтезу некоторых кетонов, производных бицикло-[1,3,3]-нонена и гексагидронафталина из продуктов конденсации дихлорбутена с циклогексаном, 2-метилциклогексаном и изофором проводил Жюля<sup>128-130</sup>:



Аналогичная циклизация осуществлена Пиндером и Робинсоном исходя из продукта конденсации дихлорбутена с 1-метил-*цис*-2-декалоном<sup>131</sup>:



## VII. СИНТЕЗ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

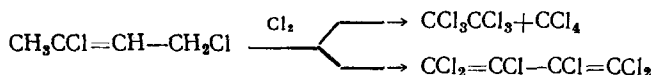
Карозерс и сотрудники показали, что при хлорировании дихлорбутена в четыреххлористом углероде и в отсутствие растворителя получается сложная смесь хлорпроизводных<sup>132, 133</sup>.

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

При дегидрохлорировании 1,2,3-трихлорбутена-3 в присутствии спиртового едкого кали образуется 2,3-дихлорбутadiен-1,3, а при дегидрохлорировании 1,2,2,3,4-пентахлорбутана — 1,2,3-трихлорбутadiен-1,3<sup>134, 135</sup>. Последний при сополимеризации с хлоропреном дает каучукоподобные продукты<sup>135</sup>.

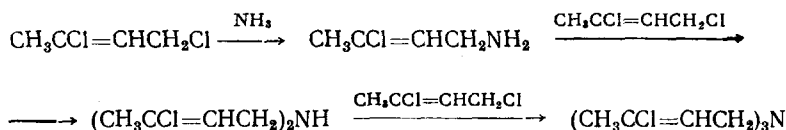
Клебанский и сотрудники подробно изучали вышеупомянутые превращения и установили оптимальные условия получения как продуктов хлорирования, так и дегидрохлорирования<sup>136</sup>.

Хлорирование дихлорбутена при высокой температуре (400—500°) в присутствии активированного угля ведет к образованию четыреххлористого углерода и гексахлорэтана<sup>137</sup>, а в отсутствие катализатора — гексахлорбутadiена-1,3<sup>138</sup>. Последний предложен как средство борьбы с филоксерой:



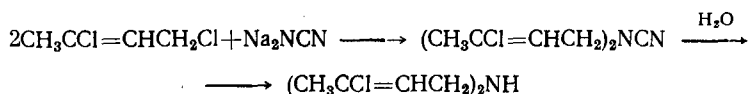
## VIII. СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вихтерле и Гудлицки показали, что при взаимодействии дихлорбутена с водным аммиаком (даже с большим избытком последнего) образуется главным образом третичный амин, а в жидком аммиаке — первичный и вторичные амины<sup>139</sup>:



Бабаян и Григорян синтезировали эти амины, проводя реакцию в этаноле; показано, что в зависимости от условий (температура, избыток аммиака) получают преимущественно первичный, вторичный или третичный амин<sup>140</sup>. На аналогичный путь получения γ-хлоркротиламинов указывают японские химики<sup>141</sup>.

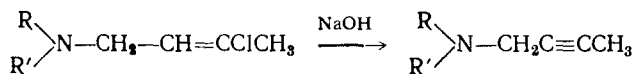
Вторичный амин может быть получен гидролизом продукта конденсации дихлорбутена с цианамидом натрия<sup>142</sup>:



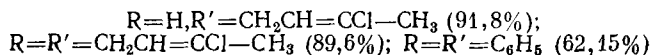
Так же легко замещаются γ-хлоркротильной группой атомы водорода в первичных и вторичных аминах<sup>139–141, 143–152</sup>, в амидах<sup>139, 153, 154</sup>, имидах<sup>155</sup> и сульфамидах<sup>156</sup>.

Реакцию дегидрохлорирования γ-хлоркротиламинов изучали Бабаян и сотрудники. Было установлено, что как диалкил-<sup>144, 157</sup> и диарил-<sup>149</sup>

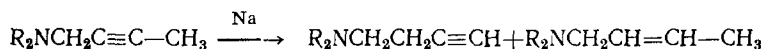
$\gamma$ -хлоркротиламины, так и ди- и три- $\gamma$ -хлоркротиамины<sup>149</sup> под действием едких щелочей образуют соответствующие ацетиленовые амины:



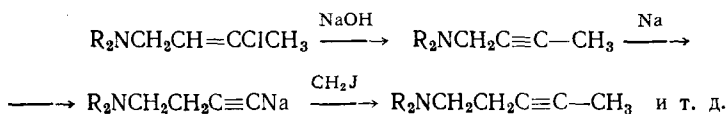
где



Эти соединения под действием металлического натрия особенно легко изомеризуются в аминобутены-1; одновременно образуются аминобутены-2<sup>158</sup>:

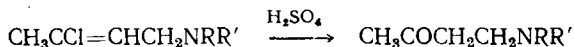


На основании этих данных был предложен весьма доступный путь синтеза ацетиленовых аминов<sup>157</sup>:



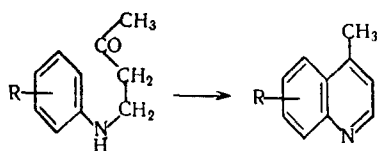
Диалкиламинобутены-1 и -бутены-2 могут служить удобным сырьем для получения различных галогидрированных диалкиламинобутанов и -бутенов<sup>159, 160</sup>.

$\gamma$ -Хлоркротиламин<sup>139</sup> и содержащие одну  $\gamma$ -хлоркротильную группу амины<sup>144, 145, 161</sup> при действии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуют соответствующие аминобутаноны:



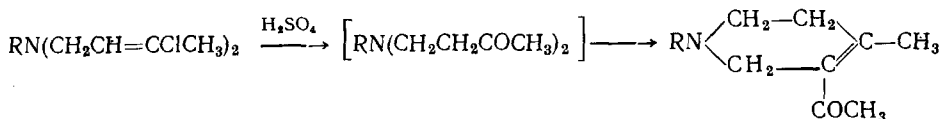
где R, R' = H, алкил, арил.

Как показал Вавречка<sup>143</sup> и независимо от него Бабаян и сотрудники<sup>161, 162</sup>, ариламинобутаноны в присутствии  $\text{FeCl}_3$  и других катализаторов легко циклизируются в лепидины:



Лепидины могут также быть получены в условиях гидратации бутинил-аминов<sup>146, 163</sup>.

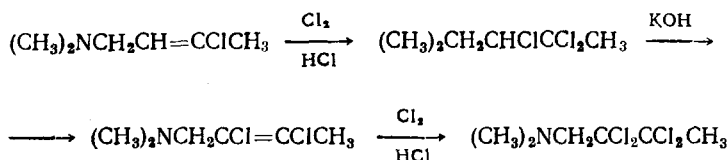
По данным Вихтерле и Гудлики, амины и амиды, содержащие две<sup>139</sup> и три<sup>164</sup>  $\gamma$ -хлоркротильные группы, в условиях сернокислого гидролиза подвергаются циклизации. Так, ди-( $\gamma$ -хлоркротил)-амины, амиды карбоновых и сульфокислот при этом превращаются в производные гидропиридина.



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

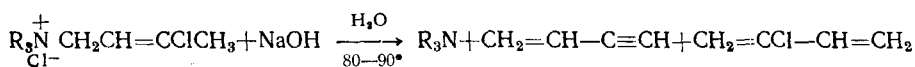
Три-(γ-хлоркротил)амин в тех же условиях образует бициклическое соединение.

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 тетрахлорпроизводные<sup>165</sup>:



Из других превращений γ-хлоркротиламинов представляет интерес взаимодействие γ-хлоркротил-2,5-диметил-4-пиперида с хлористым бензоилом<sup>166</sup>; образовавшийся бензоат, как и другие соединения этого ряда<sup>151</sup>, может обладать анестезирующим действием.

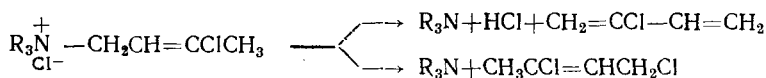
Бабаян и сотрудники вели обширные исследования в области четвертичных аммониевых соединений, содержащих, в частности, γ-хлоркротильную группу. На многочисленных примерах было установлено, что четвертичные соли, содержащие радикалы 3-хлорбутенил или бутинил, при нагревании с водной щелочью легко расщепляются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



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 дегидрохлорирование<sup>168</sup>, которое происходит значительно легче, чем в случае третичных аминов<sup>144</sup>.

При термическом расщеплении аммониевых солей, содержащих хлорбутенильный радикал, наряду с дихлорбутеном образуется хлоропрен<sup>169, 170</sup>:



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 радикал<sup>145</sup>, или же дихлорбутеном в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей<sup>171</sup> (N-алкилирование).

Подобным образом алкилируются другие соединения, содержащие подвижный атом водорода — ацетоуксусный эфир, малоновый эфир, фенилацетилен, ацетилацетон<sup>172</sup>, ди-(дифенилсульфонил)-метан<sup>173</sup> (C-алкилирование), фенолы и спирты<sup>173-175</sup> (O-алкилирование), меркаптаны и тиофенолы<sup>173</sup> (S-алкилирование).

При взаимодействии хлористого диметилди-(3-хлорбутенил)-аммония с третичными аминами, содержащими N-метильную группу, последние обменивают метильную группу на хлорбутильную<sup>176</sup>. Эта реакция

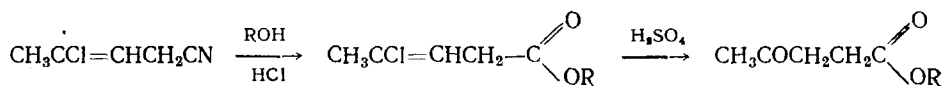
переалкилирования позволяет заменить для синтеза третичных аминов вторичные амины обычно более доступными третичными аминами (например, метиланилин — диметиланилином).

Из других азотсодержащих соединений, полученных на базе дихлорбутена, представляет интерес  $\gamma$ -хлоркротилцианид.

Первые указания на получение этого соединения взаимодействием дихлорбутена с цианистым натрием и его гидролиз в амид имеются в кратком сообщении Азатьяна и Аракелян<sup>177</sup>:



Варданын показал, что путем омыления  $\gamma$ -хлоркротилцианида этиловым спиртом в присутствии серной кислоты с последующим сернокислотным гидролизом полученного хлорпентенового эфира получается левулиновый эфир<sup>178</sup>. Омылением нитрила в присутствии соляной кислоты получен с удовлетворительным выходом ряд эфиров левулиновой кислоты<sup>179</sup>:



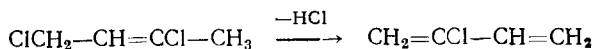
где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>.

Фетизон и Жуля получили левулиновую кислоту аналогичным путем — сернокислотным гидролизом хлорпентеновой кислоты<sup>180</sup>.

## IX. ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,3-ДИХЛОРБУТЕНА-2

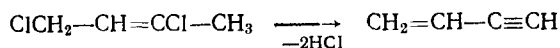
Реакция дегидрохлорирования дихлорбутена была предметом особых тщательных исследований, поскольку речь шла о возможности получить обратно и возратить в производство основной продукт производства — хлоропрен, или же исходный винилацетилен.

Первые исследования в этом направлении велись Клебанским и сотрудниками<sup>14, 181</sup>. 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<sup>181</sup>:



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

Дегидрохлорирование дихлорбутена в присутствии едкого кали в этиленгликоле предложено как лабораторный метод получения винилацетилена (выход 50%)<sup>183</sup>:

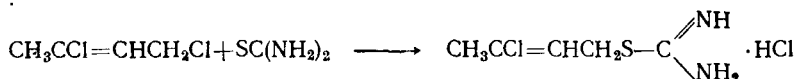


Как уже упоминалось выше, Бабаян и сотрудники показали, что при щелочном<sup>167, 168</sup> и термическом<sup>169, 170</sup> расщеплении четвертичных солей, содержащих хлорбутенильный радикал, наряду с третичным амином образуется хлоропрен и винилацетилен.

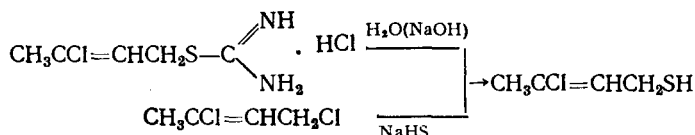


## Х. СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

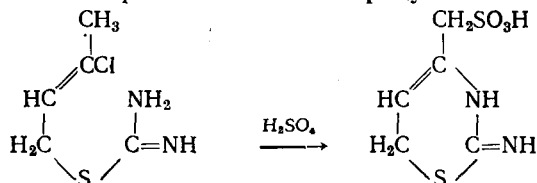
Как известно, одними из удобных исходных продуктов для получения различных сераорганических соединений являются продукты конденсации галоидалкилов с тиомочевинной — S-замещенные изотиомочевинны (соли тиурония). Продукт конденсации дихлорбутена с тиомочевинной — хлоргидрат S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевинны — описан впервые Прохазка и Вихтерле<sup>184</sup> и независимо от них Есаян и Саркисян<sup>185</sup>:



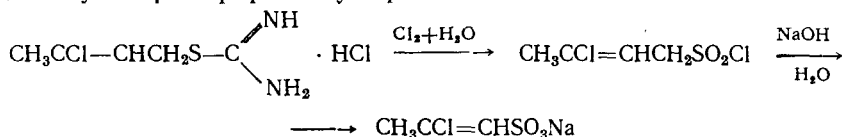
Недавно было показано, что это соединение является активным дефолиантом и десикантом для хлопчатника<sup>186</sup>. Щелочным гидролизом этого соединения синтезирован хлоркротилмеркаптан<sup>184</sup>. Последний может быть получен непосредственно из дихлорбутена при его взаимодействии с гидросульфидом натрия<sup>184, 187</sup>



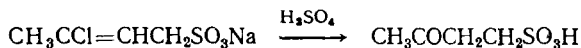
Сернокислотный гидролиз S-(γ-хлоркротил)-изотиомочевинны приводит к образованию кристаллического продукта<sup>184, 188</sup>:



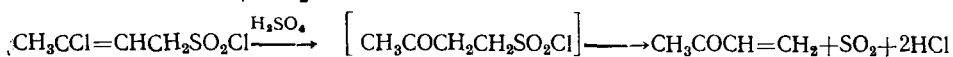
Хлорированием в водной среде S-производного тиомочевинны синтезирован γ-хлоркротилсульфохлорид, омылением которого в щелочной среде получен γ-хлоркротилсульфонат<sup>185</sup>:



Последний получен с лучшим выходом взаимодействием дихлорбутена с  $\text{SO}_2$  в щелочной среде в виде стереоизомеров (*цис*- и *транс*-), которые были разделены фракционной кристаллизацией<sup>189</sup>. Сернокислотный гидролиз этого соединения приводит к образованию кетосульфокислоты<sup>189, 190</sup>:

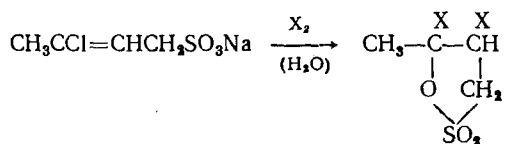


В тех же условиях γ-хлоркротилсульфохлорид расщепляется на метилвинилкетон,  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ <sup>190</sup>:



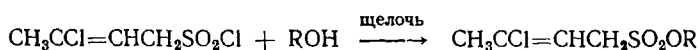
При галоидировании γ-хлоркротилсульфоната натрия в водной среде получаются кристаллические продукты<sup>185, 189, 191</sup>, строение которых как

сультонов было убедительно доказано Экснером и Вихтерле<sup>189</sup>:



где X = Cl, Br, J.

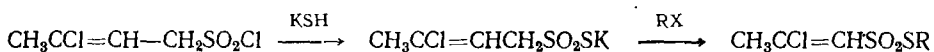
Эфиры γ-хлоркротилсульфокислоты синтезированы взаимодействием γ-хлоркротилсульфохлорида с соответствующими гидроксильными соединениями в щелочной среде<sup>192-197</sup>:



где R = фенил, *o*-метоксн, *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.

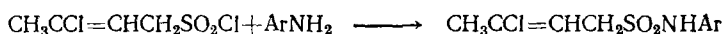
Некоторые из этих эфиров показали высокую инсектицидную (акарицидную) активность<sup>192, 193</sup>.

Практический интерес представляют также эфиры γ-хлоркротилтиосульфокислоты, которые были синтезированы по схеме<sup>198</sup>:

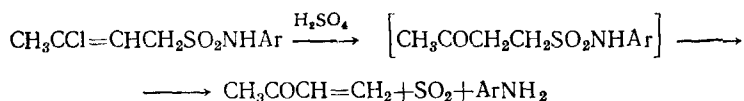


где R = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CClCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COOH; X = Cl, Br. Эти соединения показали бактерицидную активность (в частности, в борьбе с раком томата).

Легко протекает также реакция γ-хлоркротилсульфохлорида с ароматическими аминами<sup>188, 199</sup>:



Подобно γ-хлоркротилсульфохлориду эти сульфамиды при серно-кислотном гидролизе подвергаются расщеплению<sup>188</sup>:



Ди(γ-хлоркротил)-сульфид получен в виде двух стереоизомеров взаимодействием дихлорбутена с Na<sub>2</sub>S. Аналогично синтезирован аллил-(γ-хлоркротил)-сульфид. Взаимодействием дихлорбутена с Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> получен ди-(γ-хлоркротил)-дисульфид также в виде двух стереоизомеров<sup>200</sup>.

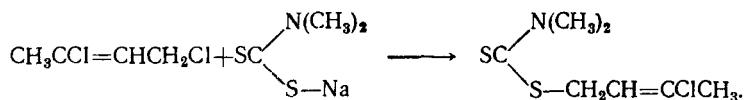
γ-Хлоркротилмеркаптоуксусная кислота синтезирована взаимодействием дихлорбутена с меркаптоуксусной кислотой в присутствии едкого натра. Из нее получен γ-хлоркротилмеркаптопенициллин, который оказался активным как антибиотик<sup>201</sup>.

Среди производных дихлорбутена, содержащих сульфидную серу, интерес представляют также продукты конденсации дихлорбутена с полисульфидами, которые предложены в качестве мягчителей для лаков и каучука<sup>202</sup>.

Из других серосодержащих производных дихлорбутена подробно изучался γ-хлоркротилтиоцианат. Это соединение легко получается взаимодействием дихлорбутена с роданистой солью в спиртовой<sup>184</sup> и

водноспиртовой <sup>203</sup> среде.  $\gamma$ -Хлоркротилтиоцианат обладает высокой инсектицидной и акарицидной активностью <sup>203</sup>.

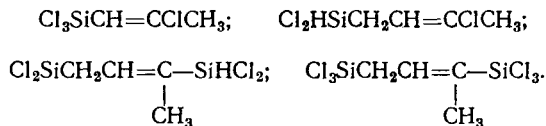
Наряду с карбаматами, содержащими  $\gamma$ -хлоркротильную группу (аналогами известного инсектицида Севина) взаимодействием дихлорбутена с диметилдитиокарбаматом натрия синтезирован  $\gamma$ -хлоркротильный эфир, N, N-диметилдитиокарбаминовой кислоты, который может представить интерес как фунгицид, нематоцид и гербицид <sup>204</sup>.



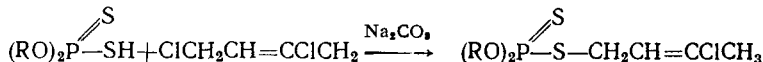
# XI. СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Из элементоорганических соединений, содержащих  $\gamma$ -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 силанхлоридов <sup>205</sup>; путем фракционной перегонки в индивидуальном виде выделены следующие:



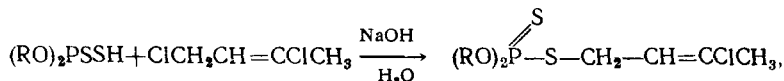
С целью получения инсектицидных препаратов Тихий синтезировал ряд O,O-диалкил-S-( $\gamma$ -хлоркротил)-дитиофосфатов <sup>206</sup>



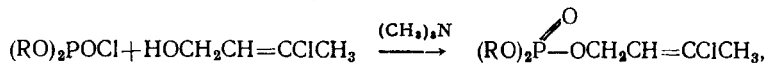
где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

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

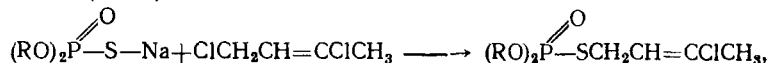
В ИНЭОС АН СССР кроме дитиофосфатов синтезированы диалкил- $\gamma$ -хлоркротилфосфаты и -тиофосфаты <sup>207</sup>:



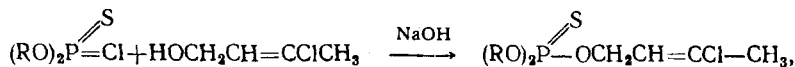
где R = CH<sub>3</sub> (74%), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (85%), изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (67%);



где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (60%);



где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (60%), изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (68%);



где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (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. Berchet, 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. Татевосян, Г. Т. Есаян, 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. Perry, 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. Жамагорцян, ДАН Арм. ССР, **7**, 211 (1947).
26. Е. Перегуд, 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. Дургарян, С. А. Титанян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **13**, 263 (1960).
38. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, ЖОХ, **31**, 1624 (1961).
39. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Авт. свид. СССР 135478 (1960).
40. С. А. Вартамян, 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. Варданян 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. Дургарян, М. Т. Дангян, Научн. труды Ереванск. ун-та, 53, 33 (1956).
61. J. Sesh, V. Albrecht, Ам. пат. 2515335; С. А., 44, 9985 (1950).
62. S. Landa, O. Němeček, Ам. пат. 2605166; С. А., 46, 11754 (1952).
63. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, ДАН Арм. ССР, 7, 117 (1947).
64. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, Там же, 8, 159 (1948).
65. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТИ, 3, 547 (1950).
66. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, ДАН, 76, 531 (1951).
67. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, Авт. свид. СССР, 88097 (1950).
68. А. А. Дургарян, 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. Дургарян, Научн. труды Ереванск. ун-та, 36, 11 (1952).
77. А. Т. Дангян, А. А. Дургарян, Там же, 44, 3 (1954).
78. М. Т. Дангян, А. А. Дургарян, Там же, 44, 13 (1954).
79. А. А. Дургарян, 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. Mares, 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. Тугерян, 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. Гюльбудагян, Научн. труды Ереванск. ун-та, 53, 57 (1956).
92. Л. В. Гюльбудагян, Х. В. Абовян, Там же, 60, 59 (1957).
93. А. В. Гюльбудагян, 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. Дургарян, 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. Мнджоян, 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. Суворов, 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. Němeček, 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, Ам. пат., 2153729, С. А., **33**, 5599 (1939).
115. O. Wichterle, O. Němeček, 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, P. Barman, M. Zimmermann, 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. Berchet, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1628 (1933).
133. Ам. пат. 1964720; С. А., **28**, 5080 (1934).
134. G. I. Berchet, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2004 (1933).
135. Ам. пат. 1965369; С. **1935**, **1**, 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. Kuosuke Tsuda, Nabuichiro Yoshida, J. Pharm. Soc. Japan, **68**, 98 (1948).
142. А. Л. Клебанский, В. В. Маркин, К. К. Чевычалова, ЖОХ, **26**, 2433 (1956).
143. I. Vavrečka, 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. Зурабов, 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. Janu, Chem. Listy, **50**, 258 (1956).
151. Н. Н. Назаров, А. Ш. Шарифканов, К. Ф. Данилова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 739.
152. М. Т. Дангян, М. А. Оганесян, ДАН Арм. ССР, **6**, 76 (1947).
153. М. Т. Дангян, Л. В. Гюлбудагян, Х. В. Абовян, Научн. труды Ереванск. ун-та, **36**, 5 (1952).
154. М. Т. Дангян, Л. В. Гюлбудагян, 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. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Сб. статей по общей химии, **1**, 666 (1953).
162. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТН, **6**, 99 (1953).
163. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, ДАН Арм. ССР, **18**, 33 (1954).
164. M. Hudlický, Chem. Listy **43**, 125 (1949); Collection Czechoslov. Chem. Comm., **13**, 206 (1948).
165. А. Т. Бабалян, 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. Бабалян, Н. Г. Вартамян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, **25**, 1610 (1955).
168. А. Т. Бабалян, Н. Я. Зурабов, ЖОХ, **25**, 2445 (1955).
169. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм. ССР, **30**, 271 (1960).
170. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, **31**, 819 (1961).
171. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТН, **8**, 81 (1955).
172. А. Т. Бабалян и сотрудники, ЖОХ, **24**, 1887 (1954).
173. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, **28**, 67 (1959).
174. А. Т. Бабалян, М. Т. Инджикян, Т. А. Азизян, ДАН Арм. ССР, **31**, 79 (1960).
175. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, **27**, 1201 (1957).
176. А. Т. Бабалян 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. Вартамян, ЖПХ, **25**, 1322 (1952).
179. С. А. Вартамян, Ц. Е. Агаджанян, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, **10**, 341 (1957).
180. M. Fetizon, M. Julia, С. г., 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. Hennion, 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. O. Exner, O. Wichterle, Chem. Listy, **50**, 922 (1956).
190. Г. Т. Есаян, Р. М. Оганесян, Изв. Арм. ССР, ФМЕТН, **7**, 59 (1954).
191. O. Wichterle, I. Vavreska, M. Pelant, Франц. пат. 881828 (1941).
192. Г. Т. Есаян, Г. М. Марджанян, Р. М. Оганесян, Г. М. Устьян, 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 zvesti, **9**, 232 (1955).
207. Т. А. Мاستрюкова, 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).

Институт органической химии  
АН Арм. ССР