

УДК 547.311 : 547.312 : 547.431.4

**РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ  $\alpha$ -ХЛОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ**

*C. A. Варташян и A. O. Тосунян*

ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| 1. Введение . . . . .  | 618 |
| 2. Присоединение $\alpha$ -хлоралкилэфиров к олефинам . . . . .  | 618 |
| 3. Присоединение $\alpha$ -хлоралкилэфиров к сопряженным диолефинам . . . . .  | 620 |
| 4. Присоединение $\alpha$ -хлоралкилэфиров к ацетиленовым, винилацетиленовым и ди-<br>винилацетиленовым системам . . . . . | 625 |

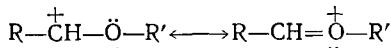
**1. Введение**

Обзору достижений о присоединении галоидалкилов к олефинам посвящена статья Арбузова<sup>1</sup>, в которой автор подробно остановился на реакции Эльтекова<sup>2</sup> и Кондакова<sup>3,4</sup>. Имеется также обзорная статья<sup>5</sup> по синтезу и превращениям  $\alpha$ -хлорэфиров, охватывающая литературу до 1955 г. Однако в обеих статьях очень мало уделено внимания реакции присоединения  $\alpha$ -хлорэфиров к непредельным соединениям. Между тем, в течение ряда лет опубликовано очень много интересных работ, посвященных электрофильному присоединению хлорэфиров по кратным связям. В предлагаемой статье мы попытались собрать и систематизировать накопленный к настоящему времени богатый материал по данному вопросу.

**2. Присоединение  $\alpha$ -хлоралкилэфиров к олефинам**

Как известно, реакционная способность  $\alpha$ -хлоралкиловых эфиров намного превышает реакционную способность алкилгалогенидов. Они ведут себя аналогично галогеноводородам.

Кокер, Лапворт и Валтон рассматривают активность подвижного атома хлора в  $\alpha$ -хлорэфирах при одновременном существовании иона карбония и иона оксония<sup>6</sup>:



Хлорметиловый эфир в водных и спиртовых растворах подвергается очень быстрому гидролизу и алкоголизу с образованием формальдегида или формалия соответственно. На основании того, что подобного рода процессы протекают очень быстро, многие авторы пришли к выводу, что рассматриваемые реакции являются мономолекулярными. Этот вывод был подтвержден и кинетически<sup>7</sup>. Стадией, определяющей скорость реакции, является ионизация хлорэфира с образованием мезомерного иона карбония, который быстро присоединяет гидроксил или аллокси-анион растворителя.



(R = H, алкил).

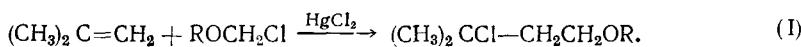
При комнатной температуре, в сухих растворителях (или без растворителя) в присутствии кислых катализаторов почти во всех случаях  $\alpha$ -хлоралкилэфиры присоединяются к олефинам по ионно-молекулярному механизму<sup>8</sup>.

$\alpha$ -Хлоралкилэфиры присоединяются к олефинам в присутствии разных катализаторов, например, хлористого висмута<sup>9, 10</sup>, хлористой ртути<sup>11</sup>, и чаще всего — хлористого цинка<sup>9, 11</sup>.

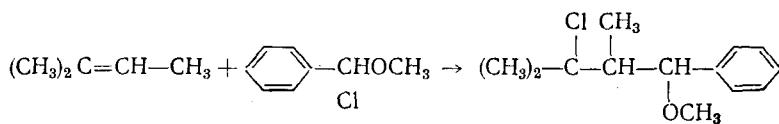
В 1935 г. впервые Скотт показал, что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого висмута присоединяются к пропилену с образованием 1-метокси-3-хлорбутана<sup>12</sup>; присоединение идет по правилу Марковникова:



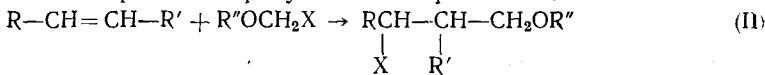
Штраус и Тил изучали присоединение хлорметиловых эфиров к изобутилену в присутствии хлористой ртути и получили соответствующие хлорэфиры (I)<sup>11</sup>:



Они показали, что в вышеуказанных условиях  $\alpha$ -хлорбензиловый эфир также способен присоединяться к олефинам<sup>11</sup>:

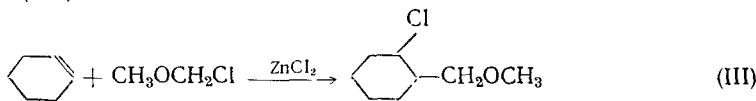


Мамедов, Зейналов, Пишнамез-заде<sup>13, 14, 15</sup> разработали доступный метод синтеза  $\alpha$ -галоидэфиров (II) путем присоединения разных хлор- или бромметиловых эфиров к олефинам в присутствии хлористого цинка:

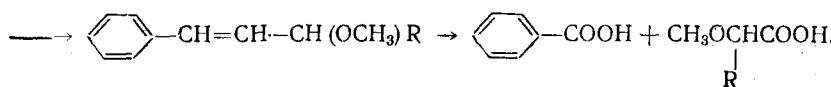
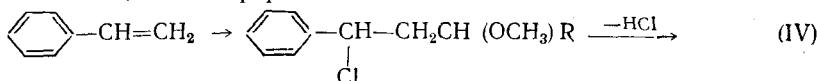


Показано, что выходы реакции в случае этилена ниже, чем в случае гомологов этилена. Установлено, что некоторые из синтезированных  $\gamma$ -галогеноэфиров обладают акарицидными и инсектицидными свойствами<sup>16</sup>.

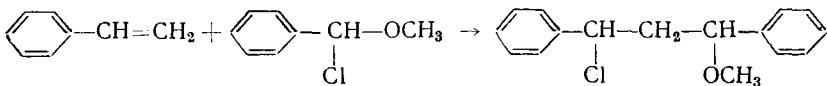
Хлорметиловые эфиры присоединяются также к циклоолефинам в присутствии хлористого цинка. Штраус<sup>11</sup> и Неницеску<sup>17</sup> присоединили к циклогексану хлорметиловый эфир и получили 1-хлор-2-метоксиметилциклогексан (III):



$\alpha$ -Хлоралкилэфиры присоединяются к стиролу с образованием соответствующего хлорэфира<sup>18, 19</sup>. Структура полученного хлорэфира (IV) доказана отщеплением хлористого водорода от хлорэфира и последующим окислением полученного ненасыщенного эфира<sup>19</sup>:

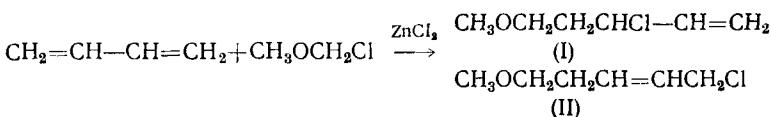


К стиролу был присоединен также  $\alpha$ -хлорбензилэфир<sup>11</sup>:



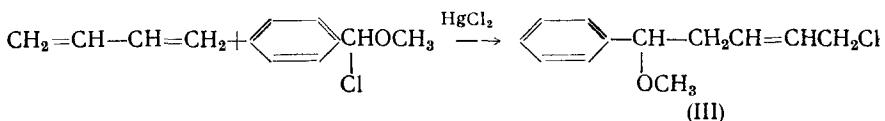
### 3. Присоединение $\alpha$ -хлоралкилэфиров к сопряженным диолефинам

Реакцию присоединения хлорметиловых эфиров к дивинилу в 1935—1936 гг. исследовали Скотт<sup>12</sup> и Штраус<sup>11</sup>. Они осуществили реакцию присоединения хлорметиловых эфиров к дивинилу в присутствии хлористой ртути и хлористого цинка. При этом была получена смесь двух изомерных хлоридов. Продукт 1,2-присоединения — 3-хлор-5-метокси-1-пентен (I) и 1,4-присоединения — 1-хлор-5-метокси-2-пентен (II):

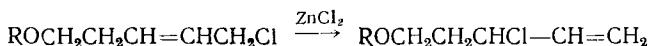


Показано, что продукт 1,2-присоединения при перегонке в нормальных условиях полностью изомеризуется в продукт 1,4-присоединения.

Вышеуказанные авторы, изучая реакцию присоединения  $\alpha$ -хлорбензилметилового эфира к дивинилу<sup>1</sup>, заметили, что в данном случае единственным продуктом реакции является продукт 1,4-присоединения (III):



Пудовик, Арбузов и другие подробно изучили реакцию присоединения хлорметиловых эфиров к дивинилу и исследовали полученные алcoxихлориды<sup>20, 21</sup>. Аналогичные результаты были получены и другими авторами<sup>22</sup>. Они показали, что общий выход реакции присоединения хлорметиловых эфиров к дивинилу составляет 75%. Продукт реакции на 75—80% образован за счет 1,2-присоединения и на 20—25% за счет 1,4-присоединения. Они же выяснили, что под действием катализатора, хлористого цинка, происходит взаимная изомеризация алcoxихлоридов, в результате чего получается смесь, состоящая из 55% продукта 1,4-присоединения и 45% продукта 1,2-присоединения:

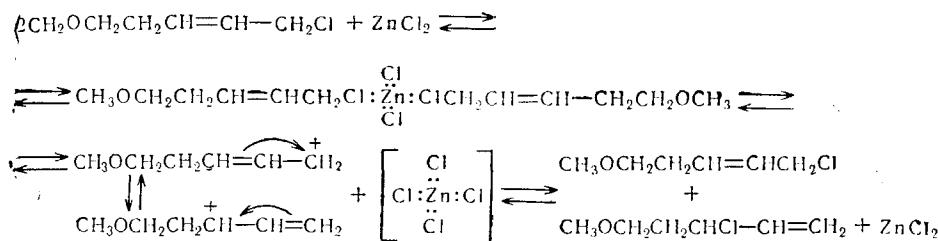


Установлено, что оба изомера при стоянии в течение целого года в отсутствие катализатора остаются без изменения, то есть не подвергаются изомеризации<sup>20</sup>.

Под действием 10%-ного хлористого цинка продукт 1,2-присоединения изомеризуется в продукт 1,4-присоединения на 90—93%, а обратная изомеризация протекает только на 4—7%<sup>20</sup>. Пудовик и Арбузов утверждают также, что при 100° без катализатора алcoxихлориды

ды не изомеризуются, однако при  $140^\circ$  продукт 1,2-присоединения почти количественно изомеризуется в продукт 1,4-присоединения.

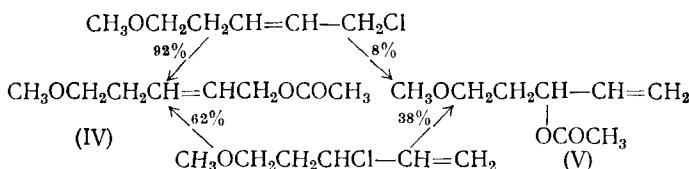
Взаимную изомеризацию в присутствии хлористого цинка двух изомерных хлоридов они представляют следующим образом<sup>20</sup>:



Мейзенгеймер и Шмидт<sup>23</sup> указывают, что аллиловые перегруппировки происходят также под действием разных случайных факторов (состав стекла, загрязненность).

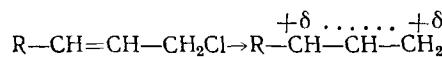
На основании вышеуказанного можно предположить, что хлорметилловые эфиры почти полностью присоединяются к дивинилу в положение 1,2. Но так как последние в условиях эксперимента очень легко изомеризуются в продукт 1,4-присоединения, то в результате реакции преобладает 1,4-изомер.

Аллиловые перегруппировки протекают не только с продуктами реакции присоединения хлорметиловых эфиров к дивинилу, но и при получении их производных. Так, например, действием уксуснокислого натрия на 1-хлор-5-метокси-2-пентен получен с 92%-ным выходом продукт нормального замещения (IV) и 8% изомерного продукта (V), а из 3-хлор-5-метокси-1-пентена с 62%-ным выходом получается изомерный продукт (IV) и только с 38%-ным выходом нормальный продукт (V)<sup>24</sup>.



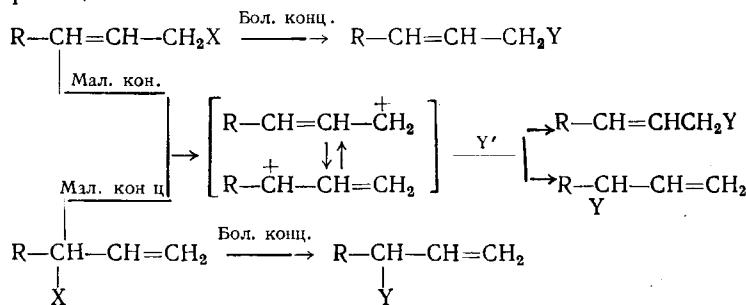
Оба изомерные хлорида аналогичным образом вступают в реакцию с натрмалоновым эфиром<sup>25</sup>, с фенилмагнийбромидом<sup>26</sup> и с роданистым аммонием<sup>22</sup>. Однако действием спиртов в присутствии едкого кали из 1-хлор-5-метокси-2-пентена почти с количественным выходом получен соответствующий нормальный продукт 1,5-диалкоксипентен-2<sup>8</sup>.

В течение ряда лет многими авторами на разных примерах установлено, что в случае нуклеофильного замещения хлора в аллилхлоридах в зависимости от условий реакции получаются два изомерных продукта. По этому вопросу в литературе имеются разные объяснения<sup>27-33</sup>. Прево<sup>30</sup> такое превращение рассматривает, как результат ионизации перегруппировывающихся молекул в соответствующий ион карбония:

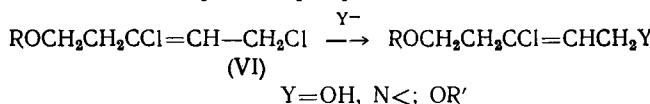


Показано, что в алленовых системах нуклеофильное замещение протекает по двум разным механизмам — мономолекулярным или бимолекулярным<sup>34</sup>. Причем, если атакующий реагент прибавляется к ал-

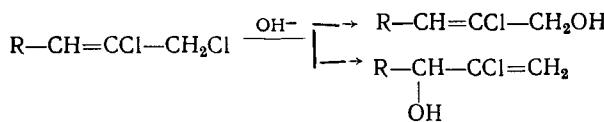
лилхлориду маленькими порциями, то реакция протекает по мономолекулярному механизму, в результате из обоих изомерных хлоридов получается такая смесь изомерных продуктов, которая соответствует обоим изомерным ионам карбония. А при добавлении атакующего реагента в больших концентрациях, в основном образуются нормальные продукты реакции:



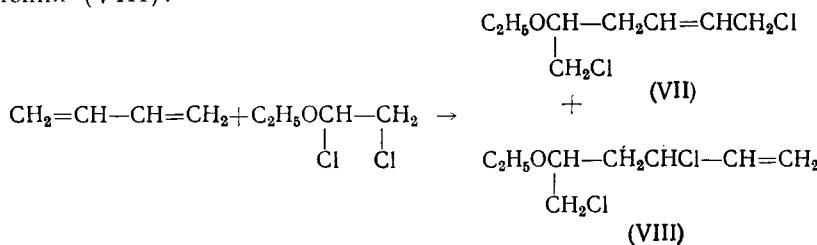
Однако существуют такие аллиловые системы, которые не подвергаются перегруппировкам. Так, например, при гидролизе первичного атома хлора 1,3-дихлор-5-аллокси-2-алкенов (VI) в соответствующие спирты, так и при получении из них эфиров, аминов и т. д. не замечается образования изомерных продуктов<sup>35, 36</sup>:



При гидролизе 1,2-дихлоралканов-2 происходит частичная аллильная перегруппировка, в результате чего наряду с нормальным продуктом реакции обнаружены и изомерные хлорспирты<sup>37</sup>:

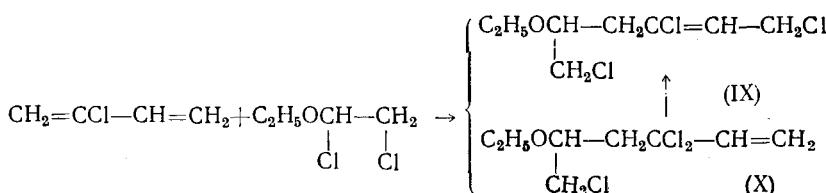


Впервые Пудовик<sup>38</sup> показал, что  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир также присоединяется к дивинилу в присутствии хлористого цинка, причем получается 74% продукта 1,4-присоединения (VII), а 26% 1,2-присоединения (VIII):



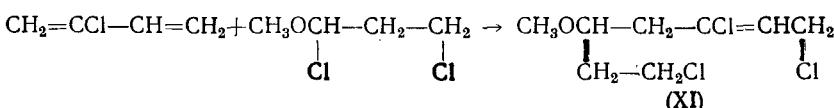
Интересно отметить, что в продукте 1,4-присоединения (VII) из двух первичных атомов хлора только  $\alpha$ -атом хлора способен вступать в реакцию, а  $\gamma$ -атом хлора не реакционноспособен<sup>38</sup>.

$\alpha,\beta$ -Дихлорэтиловый эфир в присутствии хлористого цинка присоединяется к хлоропрену, как в 1,4-положении, так и в 1,2-положении с образованием 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексена (IX) и 3,3,6-трихлор-5-этокси-1-гексена (X)<sup>39</sup>:



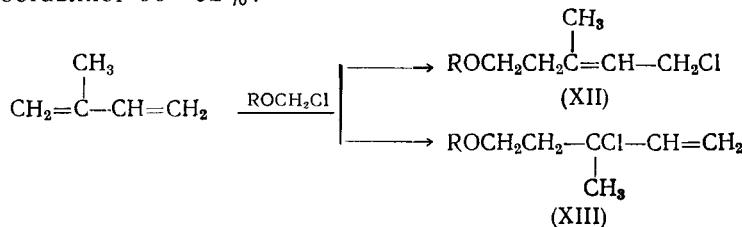
В присутствии хлористого цинка продукт 1,2-присоединения (X) при стоянии в течение 60 часов при комнатной температуре полностью изомеризуется в продукт 1,4-присоединения (IX).

Осуществлена также реакция присоединения  $\alpha$ ,  $\gamma$ -дихлорпропилметилового эфира к хлоропрену. При этом получен только продукт 1,4-присоединения (XI) <sup>40</sup>:

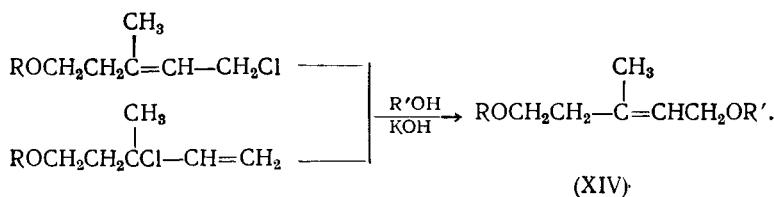


Хлорметиловые эфиры присоединяются к изопрену аналогично вышеописанному. Однако в данном случае выход реакции не превышает 30—37%, причем в продуктах реакции (XII), (XIII) преобладает продукт 1,4-присоединения (XII)<sup>41</sup>.

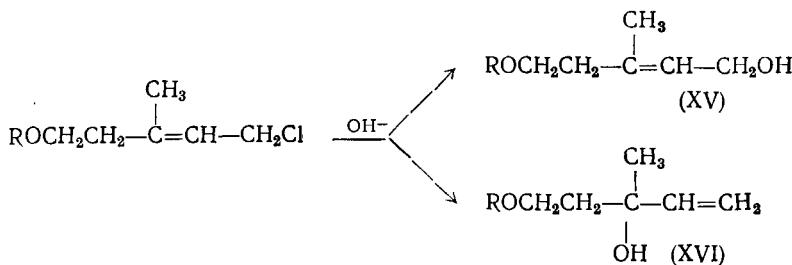
Взаимная изомеризация этих двух изомеров протекает очень быстро<sup>41</sup>, и после достижения равновесия продукт 1,4-присоединения (XII) составляет 90—92%:



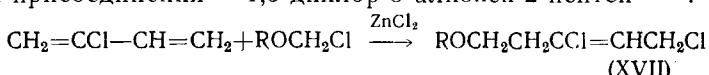
Оба изомера со спиртами в присутствии едкого кали образуют один и тот же продукт (XIV)<sup>41</sup>:



При гидролизе 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-пентена (VII) 15%-ным водным раствором карбоната калия получены два изомерных аллоксиспирта (XV), (XVI)<sup>42</sup>:

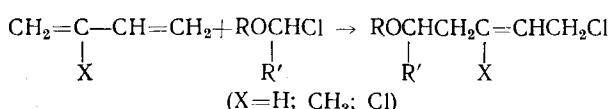


Подробно была изучена реакция присоединения хлорметиловых эфиров к хлоропрену в присутствии хлористого цинка. Показано, что в данном случае единственным продуктом реакции (XVII) является продукт 1,4-присоединения — 1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентен<sup>35, 43</sup>.

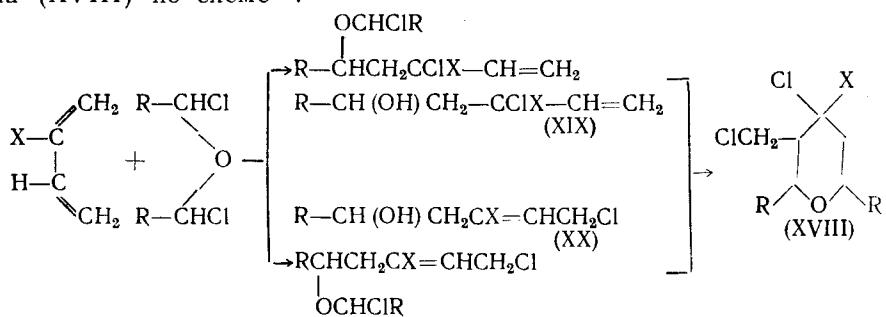


Показано, что эти дихлориды являются очень реакционноспособными соединениями. Первичный атом хлора в алcoxидихлоридах вступает во все реакции, специфичные для алкилгалогенидов<sup>44-48</sup>.

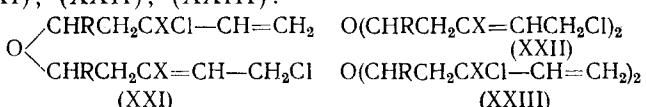
Присоединение  $\alpha$ -хлоралкилэфиров к изопрену, хлоропрену и дивинилу в присутствии хлористого цинка протекает аналогичным образом<sup>40, 49</sup>:



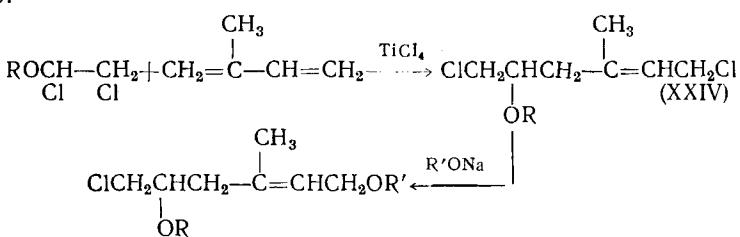
Была изучена реакция присоединения бис-(*α*-хлоралкил)-эфиров к хлоропрену и изопрену в присутствии хлористого цинка. При этом установлено, что получаются в основном производные тетрагидропирана (XVIII) по схеме<sup>50</sup>:



Показано, что кроме основного продукта реакции, производных тетрагидропирана, образуются также в малых количествах продукты гидролиза промежуточных эфиров (XIX), (XX) хлорспирты, а также продукты присоединения *bis*-( $\alpha$ -хлорметил)эфиров к двум молекулам диена<sup>54</sup> (XXI), (XXII), (XXIII):

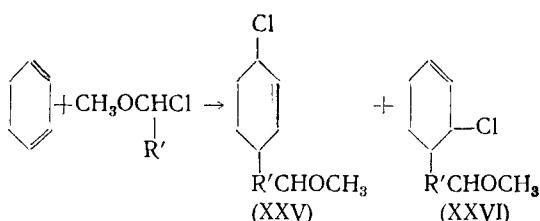


Для синтеза боковой цепи витамина А был присоединен  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир к изопрену в присутствии хлористого титана. При этом получен один продукт 1,4-присоединения (XXIV)<sup>51</sup>. Авторы показали, что в этом хлориде только один первичный атом хлора вступает в реакцию:

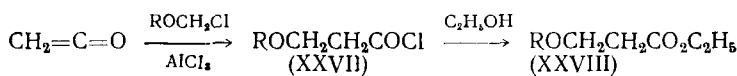


где  $R' = \text{CH}_3\text{CO}$ ; алкил.

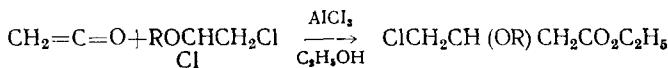
Реакция присоединения хлорметиловых эфиров к циклическим со-пряженным диенам, а именно к циклогексадиену, протекает аналогично вышеописанному. При этом получены два изомерных хлорида (XXV), (XXVI), которые являются продуктами 1,2- и 1,4-присоединения<sup>11</sup>:



Показано, что хлорметиловые эфиры присоединяются к кетонам в присутствии хлористого алюминия. Однако надо отметить, что в данном случае ожидаемые хлорангидриды алcoxикислот (XXVII) не были выделены. Промежуточный хлорангидрид обработан спиртом и получен этиловый эфир  $\beta$ -метоксипропионовой кислоты (XXVIII)<sup>52</sup>:

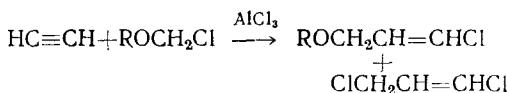


Аналогично протекает реакция между кетонами и  $\alpha,\beta$ -дихлорэфирями<sup>53</sup>:



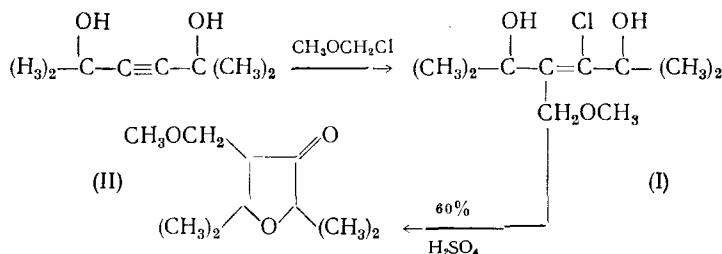
#### 4. Присоединение $\alpha$ -хлоралкиловых эфиров к ацетиленовым, винилацетиленовым и дивинилацетиленовым системам

Хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого алюминия присоединяются к ацетилену с образованием, в основном, 1-хлор-3-аллокси-1-пропена и в небольшом количестве 1,3-дихлор-1-пропена<sup>54</sup>:



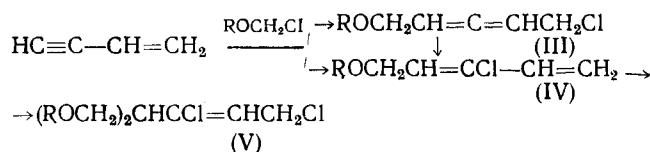
Установлено, что в указанных условиях феноксихлорметил неспособен присоединяться к ацетилену<sup>54</sup>.

Совсем недавно было показано, что хлорметиловые эфиры присоединяются по тройной связи тетраметилбутиндиона в присутствии хлоридов алюминия, олова и цинка<sup>55</sup>. При этом получается соответствующий гликоль с хлорвинильной группой (I), который подвергается сернокислотному гидролизу с помощью 60%-ной серной кислоты с образованием 2,2,5,5-тетраметил-4-метоксиметилфуран-3-она (II):



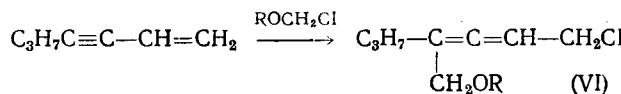
Реакция присоединения хлорметиловых эфиров к 1,4-бутиндиолам и ихmono- и диэфирам протекает аналогичным образом<sup>55</sup>.

Изучены также реакции присоединения хлорметиловых эфиров к винилацетиленовым соединениям. Впервые Дикстра<sup>10</sup> показал, что хлорметиловые эфиры присоединяются к винилацетилену в присутствии хлористого висмута в положении 1,4. Показано, что продукт 1,4-присоединения (III) способен подвергаться изомеризации как в условиях эксперимента, так и под влиянием однохлористой меди в растворе 18%-ной соляной кислоты. При этом получается алкооксихлорид (IV). К образовавшемуся хлориду (IV), в условиях эксперимента присоединяется еще одна молекула хлорметилового эфира, давая дихлорид (V)<sup>56</sup>:

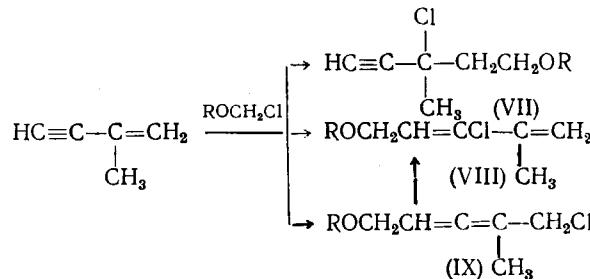


Было показано, что эта реакция протекает аналогично и в присутствии хлористого цинка<sup>56, 57</sup>. Дикстра получил эти хлориды с целью изучения их полимеризации, однако, по его указанию, полимеры, полученные из этих мономеров, не обладают хорошими качествами.

К пропилвинилацетилену присоединение хлорметиловых эфиров в вышеуказанных условиях протекает таким образом, что получается только один продукт 1,4-присоединения (VI). Изомерный хлорид в данном случае не получается. Кроме того, показано, что продукт реакции не подвергается изомеризации как в условиях эксперимента, так и под влиянием однохлористой меди в 18- и 36%-ной соляной кислоте<sup>56</sup>.



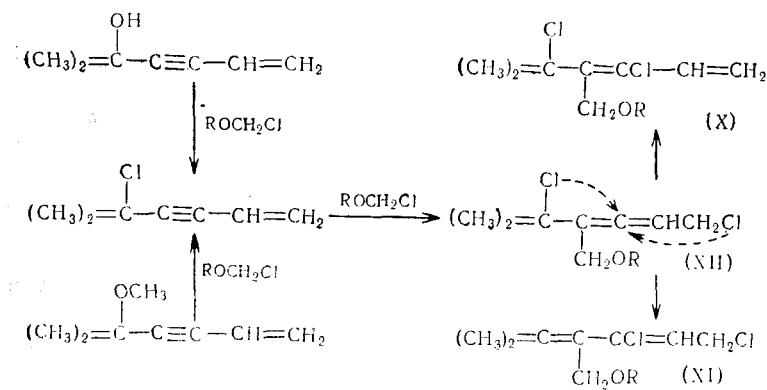
Совершенно иные продукты получены при присоединении хлорметиловых эфиров к изопропенилацетилену. Показано, что в вышеописанных условиях присоединение идет таким образом, что получаются три трудноразделяемых аллоксихлорида (VII), (VIII) и (IX)<sup>58</sup>:



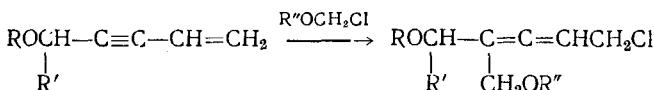
Изучены также реакции присоединения хлорметиловых эфиров к диметилвинилэтинилкарбинолу, его метиловому эфиру<sup>59</sup> и диметилвинилэтинилхлорметану<sup>60</sup>.

Интересно отметить, что во всех случаях получается одна и та же смесь двух изомерных дихлоридов (X), (XI). По-видимому, первым актом реакции является замещение аллоксильной и гидроксильной групп хлором хлорметилового эфира с образованием диметилвинил-

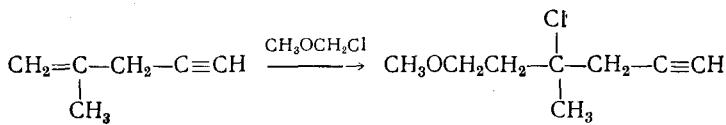
этинилхлорметана. К последнему хлорметиловые эфиры присоединяются в 1,4-положении (как в случае хлористого водорода<sup>61</sup>) с образованием промежуточного алленового дихлорида (XII), который в условиях опыта изомеризуется с образованием смеси двух изомерных дихлоридов (X), (XI):



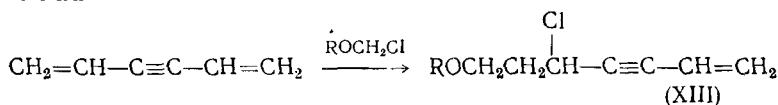
В отличие от эфиров диметилвинилиэтинилкарбинола присоединение хлорметиловых эфиров к эфирам первичного и вторичного винилэтинилкарбинола протекает нормально, то есть в 1,4-положение с образованием алленового хлорида, который также не подвергается изомеризации как в условиях реакции, так и под влиянием однохлористой меди в 18- и 36%-ной соляной кислоте<sup>59</sup>:



Реакция присоединения хлорметиловых эфиров к аллилацетиленам вообще не изучена. Имеется лишь один патент, где описывается присоединение хлорметиловых эфиров к изобутенилацетилену и показано, что присоединение идет по двойной связи и по правилу Марковникова<sup>62</sup>:



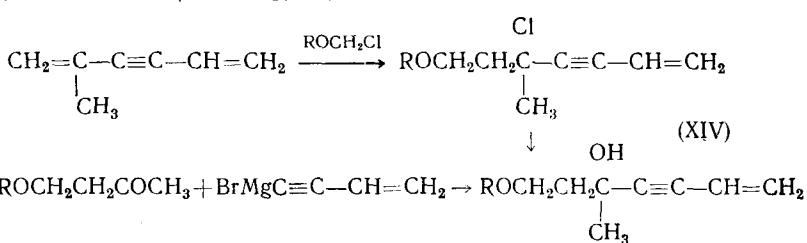
Изучены также реакции присоединения хлорметиловых эфиров к дивинилацетилену. Показано, что в присутствии хлористого цинка присоединение идет в положение 1,2, с образованием 7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-ина<sup>63</sup>:



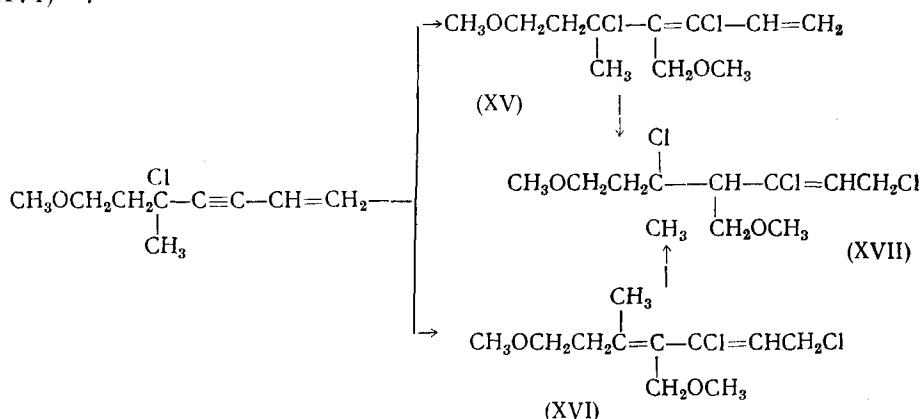
Присоединение же хлорметиловых эфиров к гомологам дивинилацетиlena, изопропенилвинацетилену, протекает селективно по той двойной связи, которая более богата электронами, то есть присоединение идет по электрофильному механизму<sup>64</sup>.

Гидролизом синтезированного алкоксихлорида (XIV) винилацетиленового ряда получен соответствующий винилацетиленовый карбонол, который получен также конденсацией метил- $\beta$ -алкоксиэтилкетона с

броммагнийвнилацетиленом<sup>65</sup>:



К образовавшемуся алcoxихлориду (XIV) вторая молекула хлорметилового эфира присоединяется таким образом, что получается смесь двух изомерных дихлоридов (XV), (XVI). Действием хлористого водорода на оба изомерных дихлорида (XV), (XVI) в присутствии одноклористой меди получен один и тот же трихлорид (XVII). Были получены также некоторые производные двух изомерных дихлоридов (XV, XVI)<sup>64</sup>.



Таким образом, реакция присоединения  $\alpha$ -галоидэфиров к непредельным соединениям открывает большие возможности для синтеза ряда новых ранее неизвестных галоидопроизводных разного строения. Легкость и доступность синтеза этих хлоридов дают возможность использования их в качестве исходных соединений для получения новых инсектофунгицидов, высококипящих растворителей, пластификаторов и т. д. Некоторые  $\alpha$ -хлорэфиры и синтезированные на их базе новые соединения уже нашли свое практическое применение в качестве инсектицидов<sup>16, 66</sup> водоотталкивающих агентов в текстильной промышленности<sup>67, 68</sup>, а также для обработки шерсти, для придания ей стойкости к стирке<sup>69, 70</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Арбузов, Реакции и методы иссл. орг. соед., 2, 9 (1952).
  - А. Эльтеков, ЖРХО, 10, 86 (1878).
  - И. Кондаков, J. Prakt. Chem., 48, 467 (1895).
  - И. Кондаков, ЖРХО, 24, 312 (1892).
  - L. Summers, Chem. Rev., 55, 301 (1955).
  - W. Cocker, A. Lapworth, A. Walton, J. Chem. Soc., 1930, 440.
  - К. Н. Ингольд, Механизм реакций и строение орг. соединений, 1959, стр. 269.
  - А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 773 (1952).
  - Du Pont de Nemours, E. J. and Co., Англ. пат. 423520 (1935); С. А., 29, 4374 (1935).
  - Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 58, 1747 (1936).
  - F. Straus, W. Thiel, Ann., 525, 151 (1936).
  - N. D. Scott, Am. пат. 2024749 (1935); С. А., 30, 1067 (1936).
  - Ш. Мамедов, Б. К. Зейналов, Изв. АН Азер. ССР, 1950, № 8, 27.

14. Б. К. Зейналов, Там же, 1951, № 1, 47.
15. Б. Ф. Пишнамез-заде, Труды ин-та химии Груз. ССР, 1956, т. XII.
16. Ш. Мамедов, О. Осипов, А. Мамедов, ДАН Азер. ССР, 18, № 6, 53 (1962).
17. С. Д. Nenitzescu, V. Przemekzki, Ber., 69, 2706 (1936).
18. Ш. Мамедов, Д. Н. Хыдыров, Азер. хим. журн., 2, 29 (1961).
19. С. А. Вартанян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 443 (1962).
20. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 427.
21. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, С. Х. Айгистова, ЖОХ, 19, 279 (1949).
22. W. S. Emerson, G. F. Deebel, R. I. Longley, J. Org. Chem., 14, 698 (1949).
23. W. Meisenheimer, Schmidt, Ann., 501, 111 (1933).
24. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 541.
25. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Там же, 1947, 501.
26. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Там же, 1948, 246.
27. Dupont, L. Labaune, C., 1910, 11, 234; Wiss und Indust. Ber. von Rourebert fils (3), 1, 42.
28. J. Vandenghien, C., 1924, I, 414; Bull. Soc. Chim. Belg., 32, 337 (1923).
29. M. Bouis, C. r., 182, 788 (1926).
30. C. Prevost, Ann. Chim., 10, 147 (1928).
31. C. Prevost, Ann. Chim., 10, 113 (1928).
32. J. Meisenheimer, J. Link, Leab. Ann., 479, 211 (1930).
33. J. Neisenheimer, G. Beutter, Там же, 508, 58 (1937).
34. J. Roberts, W. Young, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 64, 2157 (1942).
35. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 10, 195 (1957).
36. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 11, 263 (1958).
37. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 21, 1462 (1951).
38. А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 529.
39. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН Арм. ССР, 13, 147 (1960).
40. С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян, Там же, 14, 133 (1961).
41. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
42. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН Арм. ССР, 14, 469 (1961).
43. Б. А. Вовси, А. А. Петров, ЖОХ, 28, 1426 (1958).
44. А. О. Тосунян, Канд. диссертация, Ер. Гос. ун-т, 1959.
45. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 11, 177 (1958).
46. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, ЖОХ, 31, 1624 (1961).
47. С. А. Вартанян, Г. Мусаханян, Л. В. Оганова, Изв. АН Арм. ССР, 13, 347 (1960).
48. С. А. Вартанян, Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова, Там же, 14, 337 (1961).
49. С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Там же, 15, 63 (1963).
50. С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Там же, 15, 259 (1962).
51. J. N. Socker, A. S. Bjornson, T. E. Longerigan, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 77, 5542 (1955).
52. H. Staudinger, K. Tuergk, Англ. пат. 539163 (1941); С. А., 36, 3509 (1942).
53. A. T. Blomquist, R. W. Holley, O. J. Sweeting, J. Am. Chem. Soc., 69, 2356 (1957).
54. L. Bindasz, A. Balog, Ber., 93, 1716 (1960).
55. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 625 (1964).
56. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Там же, 15, 337 (1962).
57. С. И. Садых-заде, А. Э. Шихмамедбекова, С. Д. Юльчевская, С. Х. Салахова, А. С. Рзаева, Азерб. хим. журн. 1963, № 2, 37.
58. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 184 (1964).
59. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Там же, 16, 499 (1963).
60. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ, 33, 62 (1963).
61. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, М. В. Куверзина, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 135.
62. Пат. ФРГ 1023759 (24.07.1958); РЖХим., 657990 (1959).
63. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 14, 139 (1961).
64. С. А. Вартанян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, Там же, 16, 137 (1963).
65. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей по общей химии, 2, 963 (1953).
66. Ciba Ltd. Англ. пат. 651652 (1951); С. А., 46, 2577 (1952).
67. Chem. Fabrik G. Zimmerli A.—G. Швейц. пат. 246253 (1947); С. А., 43, 6440 (1949).
68. Ciba Ltd. Швейц. пат. 233347 (1944); С. А., 44, 1546 (1950).
69. E. E lod, H. Zahn, Melland Text., 29, 17 (1948); С. А., 43, 9457 (1949).
70. W. Kirst, Там же, 28, 314 (1947); С. А., 44, 2760 (1950).