

УДК 547.311:547.312:547.431.4

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ α -ХЛОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	618
2. Присоединение α -хлоралкилэфиров к олефинам	618
3. Присоединение α -хлоралкилэфиров к сопряженным диолефинам	620
4. Присоединение α -хлоралкилэфиров к ацетиленовым, винилацетиленовым и дивинилацетиленовым системам	625

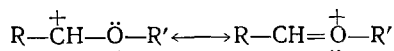
1. Введение

Обзору достижений о присоединении галоидалкилов к олефинам посвящена статья Арбузова¹, в которой автор подробно остановился на реакции Эльтекова² и Кондакова^{3,4}. Имеется также обзорная статья⁵ по синтезу и превращениям α -хлорэфиров, охватывающая литературу до 1955 г. Однако в обеих статьях очень мало уделено внимания реакции присоединения α -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 α -хлоралкилэфиров к олефинам

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

Кокер, Лапворт и Валтон рассматривают активность подвижного атома хлора в α -хлорэфирах при одновременном существовании иона карбония и иона оксония⁶:



Хлорметиловый эфир в водных и спиртовых растворах подвергается очень быстрому гидролизу и алкоголизу с образованием формальдегида или формаль 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 кинетически⁷. Стадией, определяющей скорость реакции, является ионизация хлорэфира с образованием мезомерного иона карбония, который быстро присоединяет гидроксил или алкокси-анион растворителя.

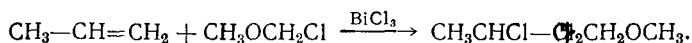


(R=H, алкил).

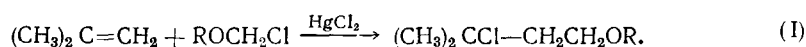
При комнатной температуре, в сухих растворителях (или без растворителя) в присутствии кислых катализаторов почти во всех случаях α -хлоралкилэфиры присоединяются к олефинам по ионно-молекулярному механизму⁸.

α -Хлоралкилэфиры присоединяются к олефинам в присутствии разных катализаторов, например, хлористого висмута^{9, 10}, хлористой ртути¹¹, и чаще всего — хлористого цинка^{9, 11}.

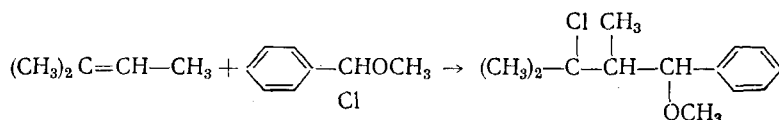
В 1935 г. впервые Скотт показал, что хлорметилловые эфиры в присутствии хлористого висмута присоединяются к пропилену с образованием 1-метокси-3-хлорбутана¹²; присоединение идет по правилу Марковникова:



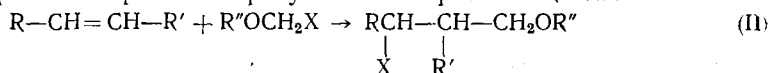
Штраус и Тил изучали присоединение хлорметилловых эфиров к изобутилену в присутствии хлористой ртути и получили соответствующие хлорэфиры (I)¹¹:



Они показали, что в вышеуказанных условиях α -хлорбензиловый эфир также способен присоединяться к олефинам¹¹:

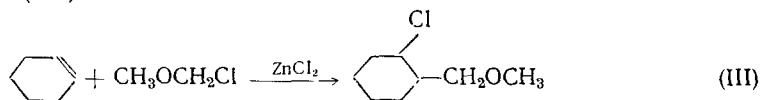


Мамедов, Зейналов, Пишнамез-заде^{13, 14, 15} разработали доступный метод синтеза α -галогидэфиров (II) путем присоединения разных хлор- или бромметилловых эфиров к олефинам в присутствии хлористого цинка:

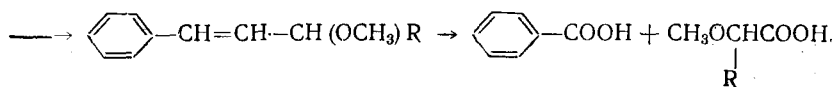
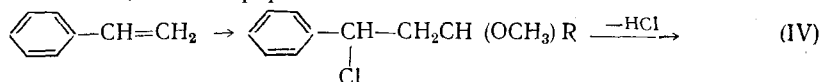


Показано, что выходы реакции в случае этилена ниже, чем в случае гомологов этилена. Установлено, что некоторые из синтезированных γ -галогеноэфиров обладают акарицидными и инсектицидными свойствами¹⁶.

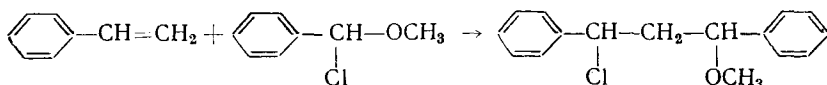
Хлорметилловые эфиры присоединяются также к циклоолефинам в присутствии хлористого цинка. Штраус¹¹ и Неницеску¹⁷ присоединили к циклогексану хлорметилловый эфир и получили 1-хлор-2-метоксиметилциклогексан (III):



α -Хлоралкилэфиры присоединяются к стиrolу с образованием соответствующего хлорэфира^{18, 19}. Структура полученного хлорэфира (IV) доказана отщеплением хлористого водорода от хлорэфира и последующим окислением полученного ненасыщенного эфира¹⁹:

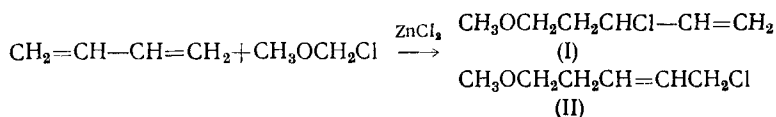


К стиролу был присоединен также α -хлорбензилэфир¹¹:



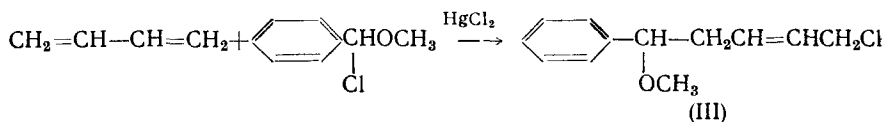
3. Присоединение α -хлоралкилэфиров к сопряженным диолефинам

Реакцию присоединения хлорметилловых эфиров к дивинилу в 1935—1936 гг. исследовали Скотт¹² и Штраус¹¹. Они осуществили реакцию присоединения хлорметилловых 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):

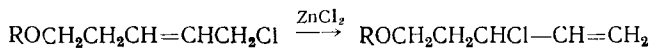


Показано, что продукт 1,2-присоединения при перегонке в нормальных условиях полностью изомеризуется в продукт 1,4-присоединения.

Вышеуказанные авторы, изучая реакцию присоединения α -хлорбензилметилового эфира к дивинилу¹¹, заметили, что в данном случае единственным продуктом реакции является продукт 1,4-присоединения (III):



Пудовик, Арбузов и другие подробно изучили реакцию присоединения хлорметилловых эфиров к дивинилу и исследовали полученные алкоксихлориды^{20, 21}. Аналогичные результаты были получены и другими авторами²². Они показали, что общий выход реакции присоединения хлорметилловых 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 алкоксихлоридов, в результате чего получается смесь, состоящая из 55% продукта 1,4-присоединения и 45% продукта 1,2-присоединения:

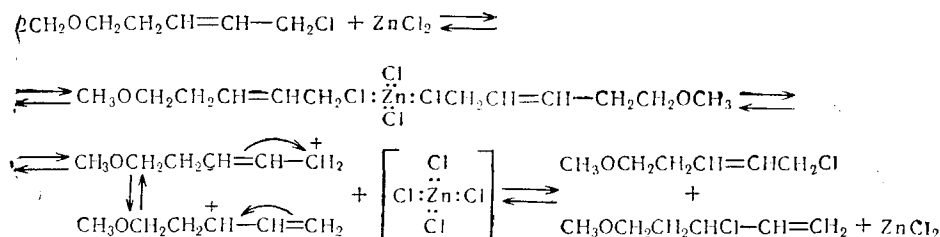


Установлено, что оба изомера при стоянии в течение целого года в отсутствие катализатора остаются без изменения, то есть не подвергаются изомеризации²⁰.

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%²⁰. Пудовик и Арбузов утверждают также, что при 100° без катализатора алкоксихлори-

ды не изомеризуются, однако при 140° продукт 1,2-присоединения почти количественно изомеризуется в продукт 1,4-присоединения.

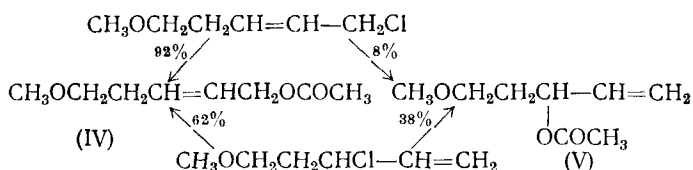
Взаимную изомеризацию в присутствии хлористого цинка двух изомерных хлоридов они представляют следующим образом²⁰:



Мейзенгеймер и Шмидт²³ указывают, что аллиловые перегруппировки происходят также под действием разных случайных факторов (состав стекла, загрязненность).

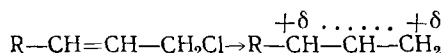
На основании вышеуказанного можно предположить, что хлорметилловые эфиры почти полностью присоединяются к дивинилу в положение 1,2. Но так как последние в условиях эксперимента очень легко изомеризуются в продукт 1,4-присоединения, то в результате реакции преобладает 1,4-изомер.

Аллиловые перегруппировки протекают не только с продуктами реакции присоединения хлорметилловых 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)²⁴.



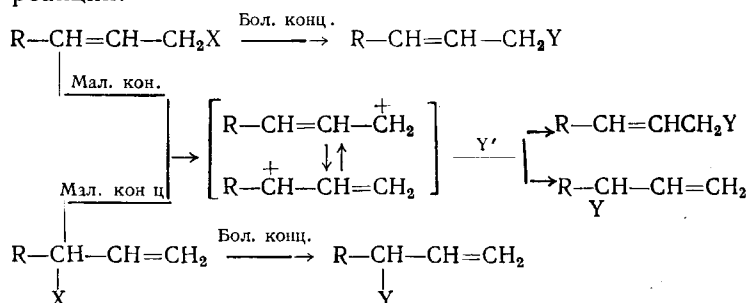
Оба изомерные хлорида аналогичным образом вступают в реакцию с натрмалоновым эфиром²⁵, с фенилмагнибромидом²⁶ и с роданистым аммонием²². Однако действием спиртов в присутствии едкого кали из 1-хлор-5-метокси-2-пентена почти с количественным выходом получен соответствующий нормальный продукт 1,5-диалкоксипентен-2⁸.

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 объяснения²⁷⁻³³. Прево³⁰ такое превращение рассматривает, как результат ионизации перегруппировывающихся молекул в соответствующий ион карбония:

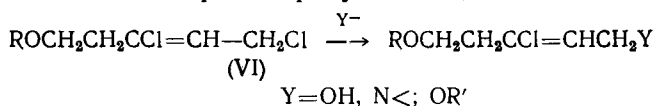


Показано, что в алленовых системах нуклеофильное замещение протекает по двум разным механизмам — мономолекулярным или бимолекулярным³⁴. Причем, если атакующий реагент прибавляется к ал-

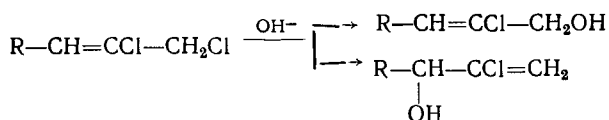
лилхлориду маленькими порциями, то реакция протекает по мономолекулярному механизму, в результате из обоих изомерных хлоридов получается такая смесь изомерных продуктов, которая соответствует обоим изомерным ионам карбония. А при добавлении атакующего реагента в больших концентрациях, в основном образуются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



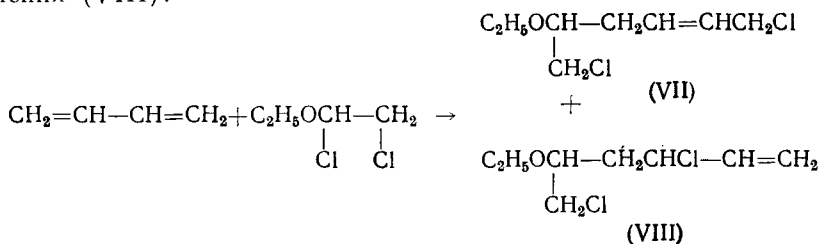
Однако существуют такие аллиловые системы, которые не подвергаются перегруппировкам. Так, например, при гидролизе первичного атома хлора 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкенов (VI) в соответствующие спирты, так и при получении из них эфиров, аминов и т. д. не замечается образования изомерных продуктов^{35, 36}:



При гидролизе 1,2-дихлоралкенов-2 происходит частичная аллильная перегруппировка, в результате чего наряду с нормальным продуктом реакции обнаружены и изомерные хлорспирты³⁷:

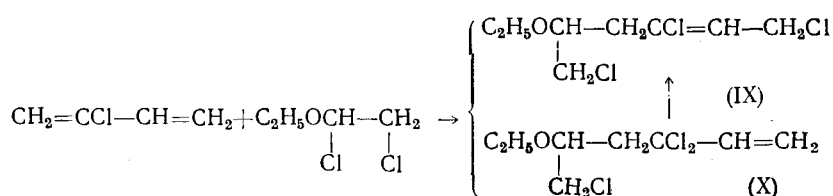


Впервые Пудовик³⁸ показал, что α,β -дихлорэтиловый эфир также присоединяется к дивинилу в присутствии хлористого цинка, причем получается 74% продукта 1,4-присоединения (VII), а 26% 1,2-присоединения (VIII):



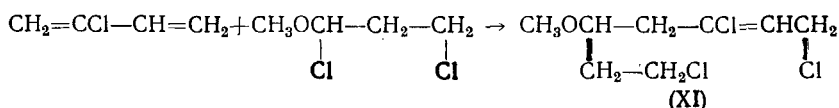
Интересно отметить, что в продукте 1,4-присоединения (VII) из двух первичных атомов хлора только α -атом хлора способен вступать в реакцию, а γ -атом хлора не реакционноспособен³⁸.

α,β -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)³⁹:



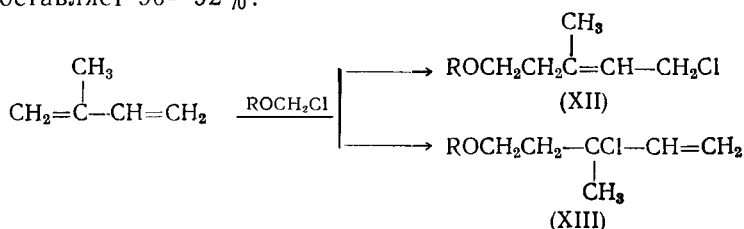
В присутствии хлористого цинка продукт 1,2-присоединения (X) при стоянии в течение 60 часов при комнатной температуре полностью изомеризуется в продукт 1,4-присоединения (IX).

Осуществлена также реакция присоединения α, γ-дихлорпропилметилового эфира к хлоропрену. При этом получен только продукт 1,4-присоединения (XI) ⁴⁰:

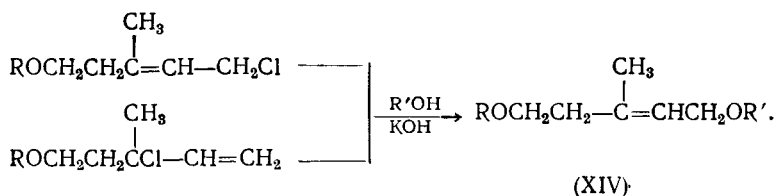


Хлорметилловые эфиры присоединяются к изопрену аналогично вышеописанному. Однако в данном случае выход реакции не превышает 30—37%, причем в продуктах реакции (XII), (XIII) преобладает продукт 1,4-присоединения (XII) ⁴¹.

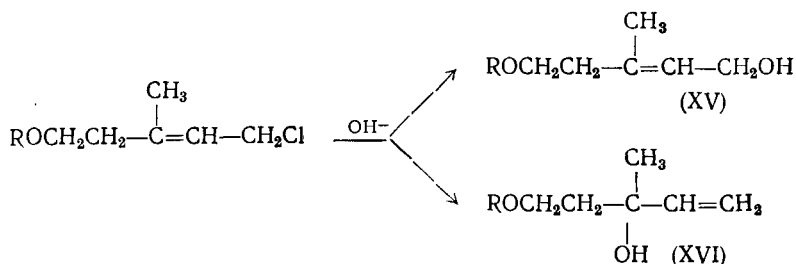
Взаимная изомеризация этих двух изомеров протекает очень быстро ⁴¹, и после достижения равновесия продукт 1,4-присоединения (XII) составляет 90—92%:



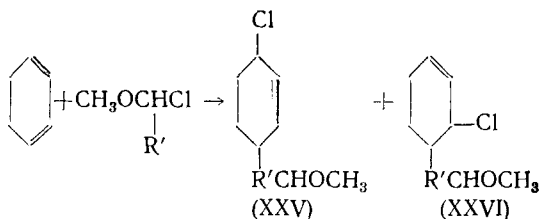
Оба изомера со спиртами в присутствии едкого кали образуют один и тот же продукт (XIV) ⁴¹:



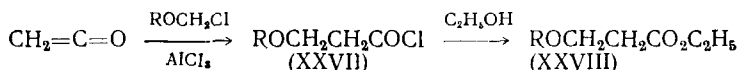
При гидролизе 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-пентена (VII) 15%-ным водным раствором карбоната калия получены два изомерных алкоксиспирта (XV), (XVI) ⁴²:



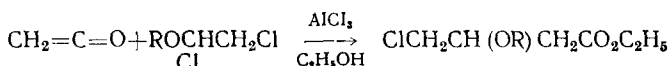
Реакция присоединения хлорметилowych эфиров к циклическим сопряженным диенам, а именно к циклогексадиену, протекает аналогично вышеописанному. При этом получены два изомерных хлорида (XXV), (XXVI), которые являются продуктами 1,2- и 1,4-присоединения¹¹:



Показано, что хлорметилловые эфиры присоединяются к кетонам в присутствии хлористого алюминия. Однако надо отметить, что в данном случае ожидаемые хлорангидриды алкоксикислот (XXVII) не были выделены. Промежуточный хлорангидрид обработан спиртом и получен этиловый эфир β -метоксипропионовой кислоты (XXVIII)⁵²:

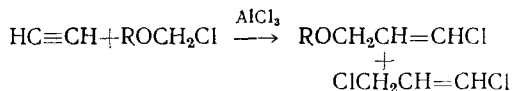


Аналогично протекает реакция между кетонами и α,β -дихлорэфирами⁵³:



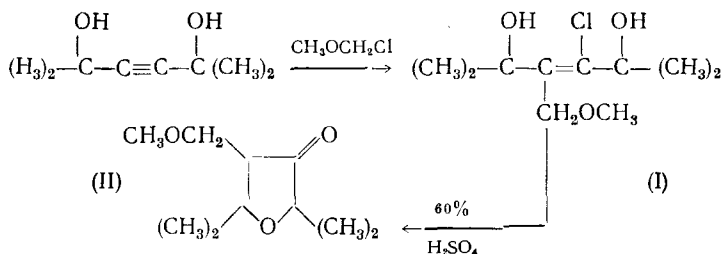
4. Присоединение α -хлоралкилэфиров к ацетиленовым, винилацетиленовым и дивинилацетиленовым системам

Хлорметилловые эфиры в присутствии хлористого алюминия присоединяются к ацетилену с образованием, в основном, 1-хлор-3-алкокси-1-пропена и в небольшом количестве 1,3-дихлор-1-пропена⁵⁴:



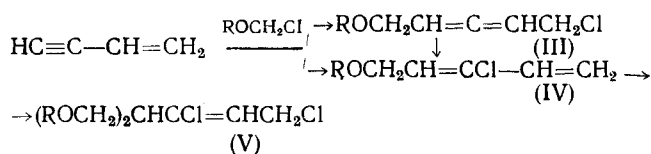
Установлено, что в указанных условиях феноксихлорметил неспособен присоединяться к ацетилену⁵⁴.

Совсем недавно было показано, что хлорметилловые эфиры присоединяются по тройной связи тетраметилбутиндиола в присутствии хлоридов алюминия, олова и цинка⁵⁵. 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):



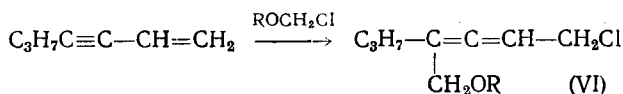
Реакция присоединения хлорметилловых эфиров к 1,4-бутиндиолам и их моно- и диэфирам протекает аналогичным образом⁵⁵.

Изучены также реакции присоединения хлорметилловых эфиров к винилацетиленовым соединениям. Впервые Дикстра¹⁰ показал, что хлорметилловые 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 алкоксихлорид (IV). К образовавшемуся хлориду (IV), в условиях эксперимента присоединяется еще одна молекула хлорметиллового эфира, давая дихлорид (V)⁵⁶:

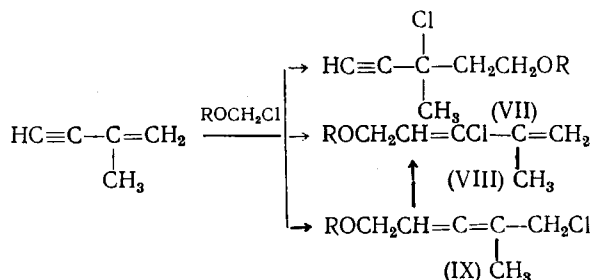


Было показано, что эта реакция протекает аналогично и в присутствии хлористого цинка^{56, 57}. Дикстра получил эти хлориды с целью изучения их полимеризации, однако, по его указанию, полимеры, полученные из этих мономеров, не обладают хорошими качествами.

К пропилвинилацетилену присоединение хлорметилловых 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 кислоте⁵⁶:



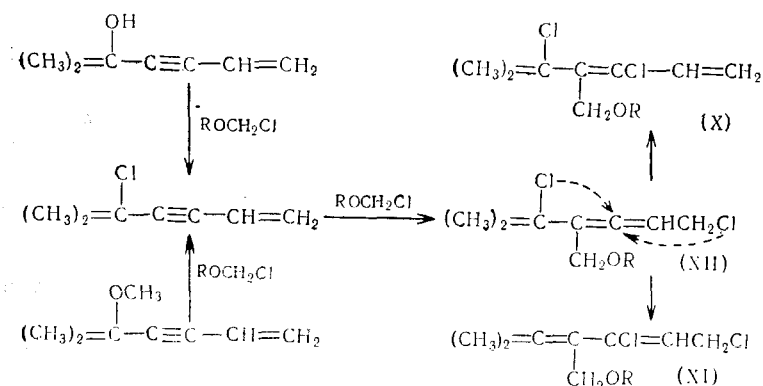
Совершенно иные продукты получены при присоединении хлорметилловых эфиров к изопропенилацетилену. Показано, что в вышеописанных условиях присоединение идет таким образом, что получаются три трудноразделяемых алкоксихлорида (VII), (VIII) и (IX)⁵⁸:



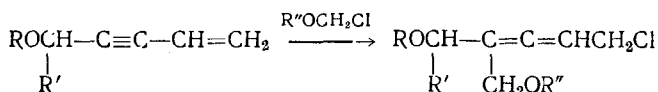
Изучены также реакции присоединения хлорметилловых эфиров к диметилвинилэтинилкарбинолу, его метилового эфиру⁵⁹ и диметилвинилэтинилхлорметану⁶⁰.

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

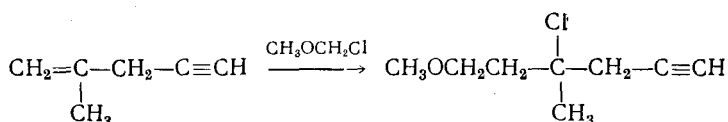
этинилхлорметана. К последнему хлорметиловые эфиры присоединяются в 1,4-положении (как в случае хлористого водорода⁶¹) с образованием промежуточного алленового дихлорида (XII), который в условиях опыта изомеризуется с образованием смеси двух изомерных дихлоридов (X), (XI):



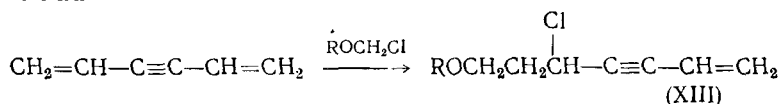
В отличие от эфиров диметилвинилэтинилкарбинола присоединение хлорметиловых эфиров к эфирам первичного и вторичного винилэтинилкарбинола протекает нормально, то есть в 1,4-положение с образованием алленового хлорида, который также не подвергается изомеризации как в условиях реакции, так и под влиянием однохлористой меди в 18- и 36%-ной соляной кислоте⁵⁹:



Реакция присоединения хлорметиловых эфиров к аллилацетиленам вообще не изучена. Имеется лишь один патент, где описывается присоединение хлорметиловых эфиров к изобутенацетилену и показано, что присоединение идет по двойной связи и по правилу Марковникова⁶²:



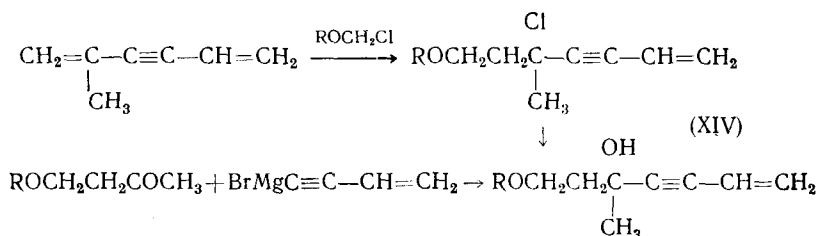
Изучены также реакции присоединения хлорметиловых эфиров к дивинилацетилену. Показано, что в присутствии хлористого цинка присоединение идет в положение 1,2, с образованием 7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-ина⁶³:



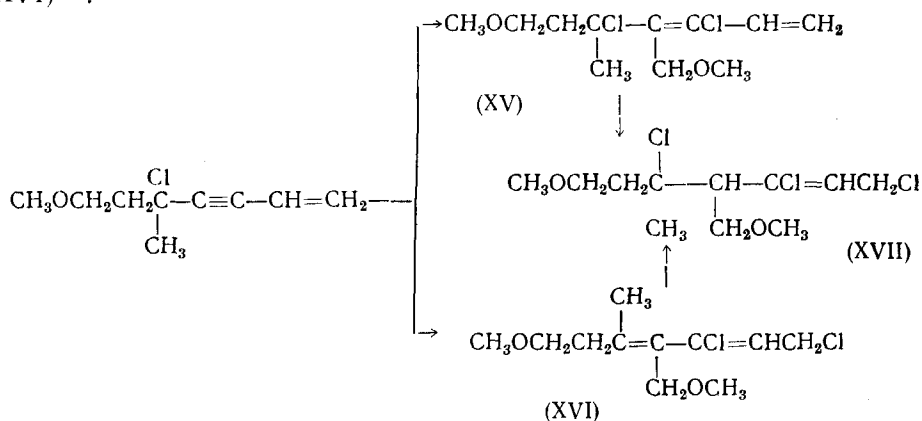
Присоединение же хлорметиловых эфиров к гомологам дивинилацетилена, изопропенилвинилацетилену, протекает селективно по той двойной связи, которая более богата электронами, то есть присоединение идет по электрофильному механизму⁶⁴.

Гидролизом синтезированного алкоксихлорида (XIV) винилацетиленового ряда получен соответствующий винилацетиленовый карбинол, который получен также конденсацией метил-β-алкоксиэтилкетона с

броммагнийвинилацетиленом⁶⁵:



К образовавшемуся алкоксихлориду (XIV) вторая молекула хлор-метилового эфира присоединяется таким образом, что получается смесь двух изомерных дихлоридов (XV), (XVI). Действием хлористого водорода на оба изомерных дихлорида (XV), (XVI) в присутствии однохлористой меди получены один и тот же трихлорид (XVII). Были получены также некоторые производные двух изомерных дихлоридов (XV, XVI)⁶⁴:



Таким образом, реакция присоединения α -галогидэфиров 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 α -хлорэфиры и синтезированные на их базе новые соединения уже нашли свое практическое применение в качестве инсектицидов^{16, 66} водоотталкивающих агентов в текстильной промышленности^{67, 68}, а также для обработки шерсти, для придания ей стойкости к стирке^{69, 70}.

ЛИТЕРАТУРА

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

14. Б. К. Зейналов, Там же, **1951**, № 1, 47.
15. Б. Ф. Пишнамеиз-заде, Труды ин-та химии Груз. ССР, **1956**, т. XII.
16. Ш. Мамедов, О. Осипов, А. Мамедов, ДАН Азерб. ССР, **18**, № 6, 53 (1962).
17. C. D. Nenitzescu, V. Przemetzki, Ber., **69**, 2706 (1936).
18. Ш. Мамедов, Д. Н. Хыдыров, Азерб. хим. журн., **2**, 29 (1961).
19. С. А. Вартамян, 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. Bandrenghien, 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. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, **10**, 195 (1957).
36. С. А. Вартамян, 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. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН Арм. ССР, **13**, 147 (1960).
40. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Там же, **14**, 133 (1961).
41. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, **26**, 1635 (1956).
42. С. А. Вартамян, 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. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, **11**, 177 (1958).
46. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, ЖОХ, **31**, 1624 (1961).
47. С. А. Вартамян, Г. Мусаханян, Л. В. Оганова, Изв. АН Арм. ССР, **13**, 347 (1960).
48. С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова, Там же, **14**, 337 (1961).
49. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Там же, **15**, 63 (1963).
50. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Там же, **15**, 259 (1962).
51. J. N. Cocker, A. S. Bjornson, T. E. Longergan, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5542 (1955).
52. H. Staudinger, K. Tuerck, Англ. пат. 539163 (1941); C. A., **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. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, **17**, 625 (1964).
56. С. А. Вартамян, 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. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, **17**, 184 (1964).
59. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Там же, **16**, 499 (1963).
60. С. А. Вартамян, 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. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, **14**, 139 (1961).
64. С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, Там же, **16**, 137 (1963).
65. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей по общей химии, **2**, 963 (1953).
66. Ciba Ltd. Англ. пат. 651652 (1951); C. A., **46**, 2577 (1952).
67. Chem. Fabrik G. Zimmerli A.—G. Швейц. пат. 246253 (1947); C. A., **43**, 6440 (1949).
68. Ciba Ltd. Швейц. пат. 233347 (1944); C. A., **44**, 1546 (1950).
69. E. Elod, H. Zahn, Melland Text., **29**, 17 (1948); C. A., **43**, 9457 (1949).
70. W. Kirst, Там же, **28**, 314 (1947); C. A., **44**, 2760 (1950).

Институт органической химии АН Арм. ССР.