

УДК 547.313 : 547.412

**О МЕХАНИЗМЕ ГАЛОИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ
С ЧЕТВЕРТИЧНЫМ АТОМОМ УГЛЕРОДА ПРИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ**

И. В. Бодриков и З. С. Смолян

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	853
II. Ранние взгляды на механизм аномального хлорирования	853
III. Гомолитический механизм хлорирования	854
IV. Гетеролитический механизм галоидирования	856
V. Взаимодействие олефинов, содержащих четвертичный атом углерода с гипогалоидными кислотами	865
VI. Реакции олефинов с разветвлением у двойной связи с бромом и межгалоидными соединениями	869

I. ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно во всем мирерабатываются миллионы тонн различных галоидпроизводных углеводородов, которые находят применение во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства и быта¹.

В данном обзоре рассмотрен материал, относящийся к механизму весьма интересных реакций, протекающих при галогенировании непредельных углеводородов с четвертичным атомом углерода у двойной связи (особенно на примере изобутилена). При составлении обзора мы исходили из того, что до настоящего времени имеются различные взгляды на механизм упомянутых реакций.

Представляется, что критический анализ имеющихся публикаций с привлечением экспериментальных данных, полученных авторами обзора, позволит внести определенную ясность в рассматриваемый вопрос.

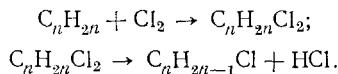
II. РАННИЕ ВЗГЛЯДЫ НА МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ

В 1884 г. Шешуков² впервые обнаружил, что при действии хлора на изобутилен вместо ожидаемых насыщенных дихлорпроизводных основными продуктами реакции явились непредельныеmonoхлориды аллильного и винильного типов.

Позднее Львов с учениками³⁻⁸ показали, что также своеобразно реагируют с хлором триметилэтилен, тетраметилэтилен и несимметричный метилэтилэтилен. В дальнейшем реакции такого типа, названные аномальными, явились предметом обстоятельного изучения.

Для выяснения механизма образования аллильных и винильных monoхлоридов, а также предельных дихлоридов при хлорировании олефинов был предложен ряд схем.

Львов и сотрудники⁹⁻¹¹ считали, что реакции хлорирования непредельных углеводородов протекают через две последовательные стадии:



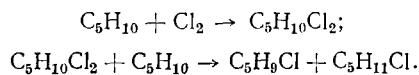
Предполагалось, что сначала образуется дихлорид, который малоустойчив и распадается на HCl и непредельныйmonoхлорид с перемещенной двойной связью.

Несостоятельность данного толкования вытекает из термодинамических¹² и кинетических¹³ данных по разложению дихлоридов, а также из сравнения результатов дегидрохлорирования предельных дихлоридов с прямым и разветвленным углеродным скелетом.

Известно, что низкотемпературное хлорирование этилена приводит к образованию дихлорэтана, и только в качестве побочного продукта получается незначительное количество винилхлорида¹⁴⁻¹⁶. В сравнимых условиях взаимодействие хлора с изобутиленом дает в основном непредельные monoхлориды, хотя стабильность дихлоридов указанных олефинов почти одинакова.

Как показано одним из нас¹², дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана с конверсией 80% достигается при 400° при инициировании реакции молекулярным хлором (1%). В отсутствие инициаторов для достижения близкой конверсии 1,2-дихлорэтана в винилхлорид требуется 480—500°¹⁷. 1,2-Дихлор-2-метилпропан, по Штриглеру¹⁸, также при 500° дегидрохлорируется с конверсией 77,5% в β-метилаллилхлорид и диметилвинилхлорид, которые содержатся в реакционной смеси в постоянном отношении 75:25. Кроме того, Тищенко¹⁹, проверяя сомнительные результаты Паули и Лика²⁰, получивших при действии хлора на окись мезитила только продукт присоединения по двойной связи углерод — углерод, показал, что при действии одного моля хлора на два моля 2-метилпентен-2-она-4 получается 60—70% 3-хлор-2-метилпентен-1-она-4. При этом получающийся наряду с непредельным monoхлоридом 2,3-дихлор-2-метилпентанон-4 спонтанно разлагается с выделением HCl по правилу Вагнера — Зайцева с образованием смеси 3-хлор-2-метилпентен-1-она-4 и 3-хлор-2-метилпентен-2-она-4.

Схема хлорирования олефинов с четвертичным атомом углерода при двойной связи, предложенная Остромысленским²¹, не внесла ясности в эту область и имеет те же недостатки, что и схема Львова. При действии хлора на триметилэтилен автор получил почти одинаковые количества третичного хлористого амила и непредельного хлоризоамилена и объяснил это отщеплением молекулы HCl от получающегося предельного дихлорида. Далее выделяющийся хлористый водород, присоединяясь к изопентену, дает предельный monoхлорид, т. е. предполагается своеобразный перенос элементов галоидоводорода из молекулы дихлорида на этиленовую связь исходного олефина:



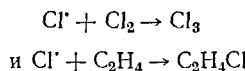
III. ГОМОЛИТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ХЛОРИРОВАНИЯ

Приведенным работам русских химиков долгое время не уделяли должного внимания в мировой литературе, и только в 40-х годах эти исследования были продолжены. Динслей²² обнаружил, что присоединение хлора к олефинам индуцирует реакцию замещения водорода хлором в одновременно присутствующих парафинах. С этого времени американские исследователи²³⁻²⁷ продолжили изучение реакций хлорирования олефинов с целью получения ненасыщенных хлорпроизводных.

Анализ работ этой школы приводится в обзоре Солодаря и Маркина²⁸ (см. также^{29, 30}). Кроме того, гомолитические механизмы заместительного хлорирования рассмотрены в обзоре Смоляна и сотрудников³¹.

на примерах галоидирования предельных углеводородов в различных условиях (инициированных, фотохимических, термических и др.).

Американские химики, изучая реакции высокотемпературного и низкотемпературного хлорирования олефинов, исходили из радикальной схемы заместительного хлорирования. Так, Бёрджин и другие³² для механизма хлорирования изобутилена при низких температурах предложили схему, по которой β -метилаллилхлорид образуется металепсией водородного атома в метильных группах. Прямыми замещением водорода объясняли также образование непредельных монохлоридов, сопровождающих нефотохимическое хлорирование этилена^{15, 16, 33, 34} при комнатной температуре и пентена-2³⁵ в растворе четыреххлористого углерода. Стюарт и Вейденбаум³⁶ сделали попытку связать образование ненасыщенных моногалоидопроизводных с трехатомной молекулой хлора. Авторы полагали, что при хлорировании образующийся в результате термического зарождения цепи радикал хлора реагирует по двум конкурирующим направлениям:



Предполагалось, что активная трехатомная молекула хлора реагирует преимущественно в направлении присоединения.

Исследуя взаимодействие этиленовых углеводородов с хлором при различных температурах, Гролл и Хирн²⁴ установили существование некоторых критических температур, выше которых идет преимущественно образование монохлоридов:

	$^{\circ}\text{C}$
Изобутилен	< -40
Пентен-2	125 — 200
Бутен-2	150 — 225
Пропилен	200 — 350
Этилен	250 — 350

Ниже всего этот температурный «порог» оказался в случае углеводородов с четвертичным углеродным атомом при двойной связи. «Порог» для изобутилена не был установлен, что заставило авторов усомниться в существовании критической температуры для этого углеводорода. Только недавно Лишневскому и Сергееву³⁷ удалось получить с 87%-ным выходом продукт присоединения (1,2-дихлор-2-метилпропан) при взаимодействии вымороженных слоями изобутилена и хлора. Ранее сообщалось³⁸ также, что при пропускании хлора в охлажденную до -17° смесь амиленов реакция протекает без образования хлористого водорода, но незначительное повышение температуры способствовало его отщеплению. Кроме температуры на направление реакции влияет отношение реагентов. Недостаток хлора в реакционной зоне увеличивает выход непредельных монохлоридов²⁷. Например, оптимальным с точки зрения выхода непредельного монохлорида при хлорировании бутенов при 380—390° является отношение между олефином и хлором 3,5³⁹, для изобутилена эта величина составляет 1,5—2,0¹⁸. Механизм заместительного хлорирования, предложенный американскими исследователями, не мог дать объяснение тому обстоятельству, что образуются непредельные монохлориды аллильного типа и хлор замещает водород не во всех возможных положениях.

Постулированное Хассом⁴⁰ активное состояние атомов водорода, связанных с углеродными атомами, занимающими α -положение отно-

сительно двойной связи, также не разрешало указанные противоречия. Именно, при заместительном хлорировании вероятность замещения водорода хлором в любом положении одинакова⁴¹⁻⁴³.

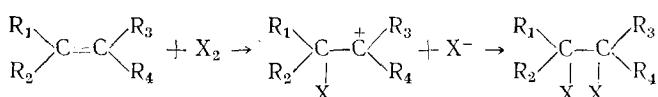
Образование непредельных монохлорпроизводных при высокотемпературном галоидировании может частично протекать по схеме Львова. Так, изучение хлорирования этилена в реакторе с движущимся теплоносителем при 450—500° показало, что винилхлорид частично образуется через 1,2-дихлорэтан с последующим дегидрохлорированием⁴⁴. Кроме того, как показали Рив и сотрудники^{45, 46} на примере газофазного хлорирования изобутилена, содержащего меченный изотоп углерода C¹⁴ (2-метил-1-пропен-1-C¹⁴) при 0°, хлорируются не метильные группы, а крайний углеродный атом, связанный двойной связью. Образование непредельных монохлорпроизводных при низкотемпературном хлорировании олефинов сопровождается перемещением двойной связи, что свидетельствует, согласно Азингеру⁴⁷, о гетеролитическом характере процесса галоидирования при низких температурах. С другой стороны, весьма вероятно, что высокотемпературное хлорирование олефинов в условиях отсутствия жидкой пленки⁴⁸ протекает по гомолитическому механизму^{49, 50}. Доказательством этому служит снижение температуры газофазного хлорирования в присутствии добавок²⁵, способствующих образованию свободных радикалов. Рассматривая две радикальные конкурирующие реакции, протекающие при хлорировании этилена — замещение и присоединение хлора с учетом энергетических факторов — Семенов⁵¹ установил связь между скоростью реакции замещения и температурой процесса.

Следует отметить, что основным недостатком толкования механизма хлорирования олефинов с четвертичным атомом при двойной связи, предложенного американскими химиками, является необоснованное распространение принципов высокотемпературного и инициированного галогенирования на случаи низкотемпературного хлорирования олефинов в нефотохимических условиях.

IV. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ГАЛОИДИРОВАНИЯ

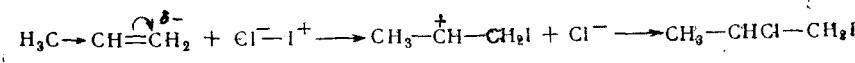
Действие хлора на олефины с четвертичным углеродным атомом при двойной связи наиболее подробно освещено в работах Тищенко и со-трудников⁵²⁻⁵⁶. Для интерпретации экспериментальных данных была использована гетеролитическая схема механизма, предложенная для галоидирования олефинов с прямой цепью. Изучая галоидирование этилена в разбавленных водных растворах различных солей, Френсис⁵⁷ наблюдал образование смешанных аддуктов. Взаимодействие брома с этиленом в растворах NaCl, NaNO₃ и иода в растворе NaCl сопровождается образованием в качестве основного продукта 1-хлор-2-бромэтана и, соответственно, β-бромэтилнитрата и 1-хлор-2-иодэтана. Автор объяснил получение смешанных аддуктов промежуточным образованием карбокатиона типа [R—CBr—CR]⁺ в случае бромирования. Ингольд⁵⁸

и Робинсон⁵⁹ предложили следующую схему механизма галоидирования олефинов:



Авторы рассматривают эту реакцию как электрофильную, включающую в себя предварительную поляризацию присоединяющейся моле-

кулы и последующую атаку субстрата положительным ионом галоида, что сопровождается образованием органического катиона. Анион галоида реагирует с последним, давая конечный продукт присоединения. Этую схему Ингольд⁶⁰ иллюстрировал на примере присоединения монохлористого иода к пропилену. Распределение электронной плотности в молекуле ICl соответствует⁶¹ формуле $\text{I}^+ - \text{Cl}^-$, с другой стороны, электронная плотность π -связи пропиленена смешена благодаря положительному индукционному эффекту CH_3 -группы⁶² (из расчета пограничной электронной плотности для молекул дивинила и изопрена, произведенного Хаяси), что позволяет представить схему этой реакции следующим образом:

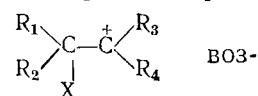


Этот механизм близок тому, который предложил Неницеску⁶³ для случая иодирования олефинов.

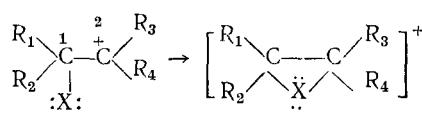
На образование органического катиона в первой стадии реакции молекулярных галогенов с этиленовой связью указывали и другие авторы^{64, 65}.

Кроме того, существование различных карбониевых ионов подтверждено многочисленными исследованиями: спектров ЯМР⁶⁶, определениями спектров поглощения в УФ области⁶⁹⁻⁷⁴, криоскопии⁷⁵⁻⁷⁷ и химическим путем^{76, 78-80}.

Однако вопрос о структуре карбоний-ионов до сих пор остается спорным⁸¹. Так, было замечено, что структура органического иона, предложенная Ингольдом и Робинсоном, не согласуется со стереоспецифич-



можно свободное вращение вокруг простой связи С—С, что должно привести к образованию смеси с равным количеством *цикло*- и *транс*-аддуктов. Тем не менее, в ряде случаев образуются в основном *транс*-продукты галоидирования⁸³. Так как в промежуточном карбокатионе вблизи положительно заряженного атома углерода находится атом галоида с неподеленными парами электронов на *p*-орбитах, то Робертс и Кимбал⁸⁴ высказали предположение, что между центром иона карбона и атомами галоида возможно взаимодействие, которое приводит к образованию связи. Тогда структура промежуточного карбокатиона будет близка к трехчленному кольцу:



Получение устойчивых циклических ониевых соединений ароматического ряда⁸⁵ подтвердило эту гипотезу.

Анализ опубликованных результатов, проведенный Бетелом и Голдом⁸¹, также говорит в пользу циклического катиона Робертса — Кимбала.

Мы увидим ниже, что эта гипотеза позволяет достаточно хорошо интерпретировать реакции присоединения по кратной связи, хотя вызывает некоторую критику — она требует значительного натяжения связей, необходимого для образования трехчленного кольца⁸⁶.

Однако образование *цис*- и *транс*-аддуктов в реакциях присоединения, по крайней мере, к этиленовой связи, нельзя однозначно связывать со структурой промежуточного комплекса.

Известно, что внутреннее вращение групп молекул друг относительно друга имеет несколько потенциальных энергетических минимумов при полном повороте вокруг ординарной связи. Различными физическими методами установлено⁸⁷⁻⁸⁹, что для молекул, имеющих общие формулы $\text{XH}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{X}$ и $\text{XH}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{Y}$ (X и $\text{Y} = \text{Cl}$, Br , I , CH_3 , OH и т. д.), наиболее устойчивой является *транс*-конфигурация.

Менее устойчивые формы, найденные наряду с *транс*-изомером при изучении жидкого и газообразного состояний 1,2-дигалоидоэтанов, представляют собой гош-конформации, получаемые из *транс*-формы при повороте одной из CH_2X -групп молекулы на угол $\pm 120^\circ$ ^{90, 91}.

Цис-форма поворотных изомеров является наименее стабильной из известных конформаций⁹¹. Устойчивость *транс*-изомеров может быть основной причиной преимущественного образования *транс*-аддуктов в реакциях присоединения галоидов к олефинам.

Позднее возникло новое представление о структуре промежуточного комплекса присоединения, названного Дьюаром^{92, 93} π -комплексом. Образование комплексов молекулами галогенов как с ароматическими⁹⁴⁻⁹⁶, так и непредельными соединениями алифатического ряда⁹⁷, являющимися донорами электронов, обусловлено наличием низких разрыхляющих орбит у молекул иода, брома и хлора⁹⁸ и значительной их поляризумостью⁹⁶. Фрид и Сэнсиер⁹⁷ исследовали спектры замороженных растворов иода в олефинах и их растворов в пропане при температурах от -196 до -43° . При этом авторы исходили из того, что охлаждение до низкой температуры должно вызвать уменьшение скорости присоединения галоида к олефинам и повысить концентрацию предреакционных комплексов. Это предположение недавно подтверждено термографическим исследованием системы пропилен — бром⁹⁹, показавшим, что применение низких температур и специальных приемов вымораживания реагентов позволяет разделить стадии комплексообразования и получения конечного продукта и накопить промежуточный комплекс. В пропане иод дает только видимую полосу 520 мкм при отсутствии какой-либо полосы вплоть до 210 мкм . Добавление пропилена вызывает смещение видимой полосы и появление интенсивной полосы с максимумом в 280 мкм , аналогичной наблюдавшейся в ароматических комплексах.

Анализ литературных данных^{100, 101} свидетельствует, что происхождение новой УФ полосы поглощения обязано комплексу, образовавшемуся в результате донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами галогенов и ненасыщенными соединениями, называемому также комплексом с переносом заряда¹⁰¹.

Теплоты образования комплексов иода с ароматическими соединениями оцениваются в 1 ккал/моль¹⁰². Для олефинов эта величина несколько меньше 1 ккал/моль, за исключением комплекса с изобутиленом, теплота образования которого несколько выше этой величины¹⁰⁰.

Несмотря на столь малые энергии межмолекулярной связи в ассоциациях галогенов с непредельными соединениями, обзор литературных данных показывает, что они не являются ассоциациями чисто когезионного типа. Об этом свидетельствуют результаты термографического исследования системы пропилен — бром⁹⁹, обработка которых показала, что теплота образования комплекса пропилен — бром составляет не менее 5 ккал/моль.

Изучение ИК спектров поглощения⁹⁶ системы циклогексен — иод показало понижение частоты колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ от 1650 до 1524 см^{-1} ,

которое, по мнению авторов, вызвано образованием π -комплекса циклогексен — иод.

Наблюдалось также понижение частоты колебаний хлора в растворе бензола и его производных, притом тем большее, чем больше электронная плотность в кольце.

По Мулликену^{98, 103}, наиболее вероятно такое строение комплекса, при котором молекула галогена симметрично расположена в плоскости, параллельной бензольному кольцу, так как в этом случае обеспечивается максимальное перекрывание выбранных орбит.

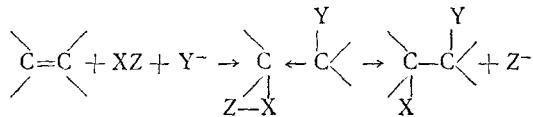
Если молекула олефина или ароматического соединения несимметрична, то электронная плотность связи между донором и акцептором в π -комплексе не имеет плоскости симметрии, перпендикулярной связи С—С. Положительно заряженный атом галоида в таком π -комплексе расположен ближе к тому атому углерода, у которого электронная плотность выше¹⁰⁴.

Теренин¹⁰⁰, развивая гипотезу межмолекулярного комплекса, пришел к выводу, что при образовании комплекса происходит частичная ионизация его компонентов, например, $C_6^{+\delta}H_6 \cdot I_2^{-\delta}$, т. е. часть заряда переходит на молекулу иода, которая заряжается отрицательно.

Позднее было показано¹⁰¹, что степень переноса электрона от донора к акцептору может варьировать от нуля до полного переноса с превращением в последнем случае нейтральных молекул в ион-радикалы.

По Рейгову¹⁰⁴, π -комплекс в ходе химической реакции может принимать структуру карбокатиона Робертса и Кимбалла⁸⁴.

Шилов и сотрудники^{86, 105–110} показали, что гипотеза π -комплекса хорошо согласуется с кинетикой гетеролитических реакций присоединения, в частности, она объясняет появление тримолекулярных кинетических уравнений. Если реакция идет по ионоидному типу, то осуществляется тримолекулярный механизм присоединения:



Молекула XZ действует как акцептор электронов, Y⁻ — как донор.

Этот механизм присоединения Шилов¹⁰⁶ назвал тримолекулярным акцепторно-донорным. В общем случае тримолекулярный гетеролитический механизм приводит к тримолекульному кинетическому уравнению

$$v = k [A][XZ][Y^-],$$

где [A] — концентрация ненасыщенного соединения. Эта форма кинетического уравнения установлена для многих случаев реакций присоединения^{111–113}.

Для электрофильных присоединений допускается, что сначала непредельная молекула A образует комплекс с акцептором электронов XZ в состоянии равновесия (константа R), который затем реагирует с донором Y⁻ (нуклеофильным реагентом).

Скорость реакции тогда выражается уравнением

$$v = RC_{AXZ}C_Y = RkC_AC_{XZ}C_Y.$$

Известен также ряд реакций галоидирования непредельных соединений в растворителях определенной полярности, главным образом в ук-

усной кислоте, протекающих как реакции второго порядка¹¹⁴⁻¹¹⁸

$$v = k [A][\text{Hal}_2].$$

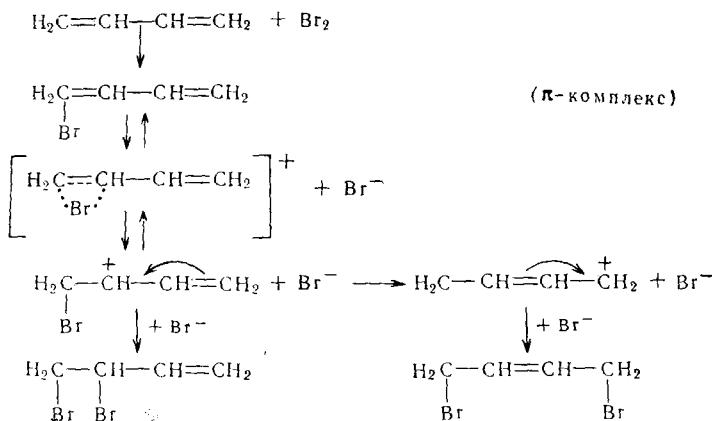
Однако присоединение брома к олефинам в растворителях, не более полярных, чем уксусная кислота, или в последней в определенном интервале концентраций ($0,025 M$) протекает как реакция третьего порядка¹¹⁹⁻¹²²:

$$v = k [A][\text{Hal}_2]^2.$$

Разбавление, повышение температуры или прибавление воды ведет к снижению порядка реакции от третьего ко второму.

Результаты приведенных кинетических исследований позволяют заключить, что агентом, атакующим двойную связь, является молекула галогена, которая действует на олефины как электрофильный реагент¹²³.

Петров¹²⁴ приводит достаточно убедительные факты в пользу двухступенчатого механизма реакций электрофильного 1,2- и 1,4-присоединения к 1,3-диеновым соединениям. π -Комплекс рассматривается автором как первоначальная ассоциация с диеном, переходящая в карбокатион:



Представление об ассоциации галогена с π -связью олефина, как о комплексе с переносом заряда^{100, 101} и данные термографического исследования⁹⁹ находятся в соответствии с приведенной схемой.

Объясняя механизм хлорирования олефинов с четвертичным атомом углерода при двойной связи, Тищенко⁵²⁻⁵⁶ считал, что процесс начинается с присоединения положительного конца молекулы галогена, как во всех реакциях электрофильного присоединения, к углеродному атому с максимальной электронной плотностью. Поляризация кратной связи в асимметрически двузамещенных и трехзамещенных этиленах достигается за счет положительного индукционного эффекта алкильных групп^{62, 125}.

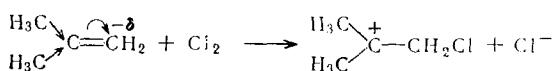
Симметричные четырехзамещенные этилены, благодаря сдвигу четырех электронных пар к двойной связи, обладают большим индукционным эффектом, который реализуется под влиянием приближающихся ионов или полярных молекул в момент реакции. Это положение подтверждается ростом относительных скоростей присоединения брома к этилену и его метилированным производным¹²⁶.

Олефин	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CHCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
Скорость присоединения	1,0	2,0	5,5	10,4	14,0

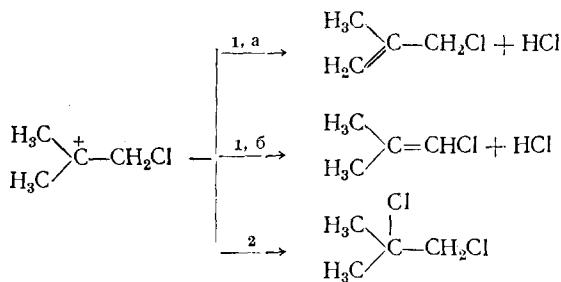
Параллельно этому уменьшаются потенциалы ионизации^{127, 128}

Олефин	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
Потенциал ионизации	10,62	9,84	9,35	8,85	8,45

Для изобутилена первая ступень хлорирования может быть представлена схемой:

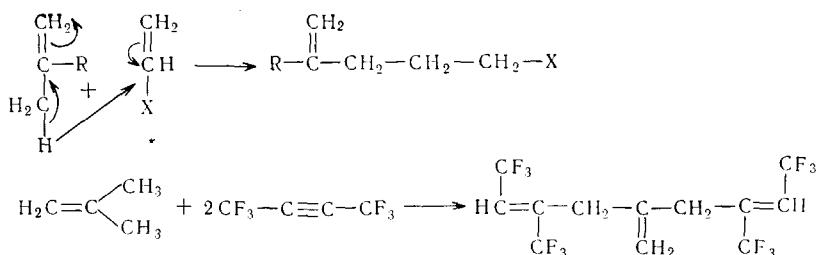


Далее стабилизация промежуточного иона карбония осуществляется в основном двумя путями: 1) отщеплением протона от соседних алкильных групп с образованием непредельныхmonoхлоридов и выделением молекулы хлористого водорода; 2) присоединением отрицательного иона хлора к положительному центру иона карбония с получением предельного дихлорида



Стабилизация иона карбония по первому пути энергетически менее выгодна приблизительно на 8 ккал/моль³⁰. Однако при наличии четвертичного атома углерода при двойной связи это направление является доминирующим, что вызвано, согласно Тищенко, стерическими препятствиями приближению Cl^- к центру карбокатиона, что уменьшает вероятность стабилизации органического иона по второму направлению. Наряду с непредельным monoхлоридом аллильного типа реакционная смесь всегда содержит небольшое количество monoхлорида винильного типа. Преимущественное образование первого, по предположению автора, объясняется большой «протоноподобностью» первичного водорода CH_3 -группы.

Эту гипотезу позднее экспериментально подтвердили Мортон и со-трудники¹²⁹, предложившие способ определения относительной кислотности непредельных углеводородов и наиболее «протоноподобного» атома водорода в олефинах. Кроме этого, подвижность аллильного водорода подтверждена реакциями присоединения моноолефинов к различным активированным ненасыщенным соединениям^{130–133}.



Изучение микроволнового спектра изобутилена¹³⁴ показало, что одинарная связь C—C в последнем заметно укорочена по сравнению с предельными соединениями, что также свидетельствует о кислотности аллильного водорода.

В результате тщательно поставленных исследований Тищенко^{52–56} установил, что необходимыми условиями, определяющими возможность аномальной реакции хлорирования олефинов при низких температурах, являются наличие четвертичного атома углерода и поляризация двойной связи, обусловленная наличием заместителей. Эти выводы были подтверждены на примере реакции пятихлористого фосфора с кетонами⁵³.

В целях устранения побочных реакций, вызываемых выделяющимся хлористым водородом (присоединение его к исходному и конечному продукту⁵⁶), предложен способ хлорирования в присутствии бикарбоната натрия, который легко связывает HCl^{54, 56}. Гипотеза Аскана¹³⁵ о катализитической роли NaHCO₃, согласно которой последний способствует отщеплению HCl от первоначального дихлорида, была опровергнута⁵⁶. Например, 2,3-дихлор-2-метилбутан даже при 135° не взаимодействует с бикарбонатом. Механизм низкотемпературного хлорирования, предложенный Тищенко, позднее был признан и сторонниками «заместительного» хлорирования¹³⁶. Работы Тищенко и сотрудников по хлорированию терпенов^{30, 137–140}, многие из которых содержат четвертичный атом углерода при двойной связи, явились убедительным подтверждением развитых им взглядов на механизм аномального хлорирования олефинов.

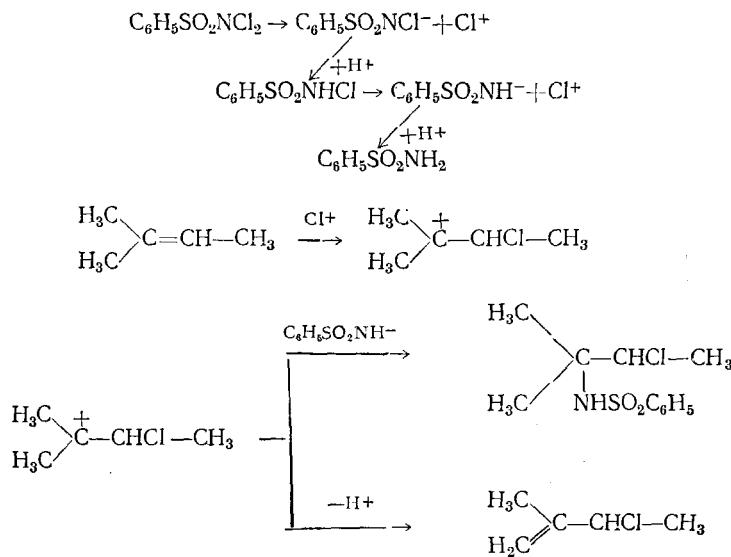
О широкой применимости схемы гетеролитического механизма свидетельствуют и другие работы¹⁴¹.

Механизм хлорирования олефинов Ингольда — Тищенко ставился под сомнение некоторыми исследователями^{142, 143}, по крайней мере, для галоидирования олефинов в неполярных средах, где, по мнению авторов, не было оснований предполагать существование карбокатионов и ионов галоидирующего агента.

Несостоятельность этой критики вытекает из результатов массспектрометрических определений потенциалов ионизации различных соединений в растворах и газах¹⁴⁴. Кроме того, схема гетеролитического механизма галоидирования не требует обязательной предреакционной ионизации аддэнда¹⁴⁵.

Предположение Тищенко о наличии стерических препятствий для приближения аниона хлора к центру карбоний-иона бездоказательно отрицал Есафов¹⁴². Результаты более поздних исследований в этом направлении³⁷ показали несостоятельность этой критики. Быстрое присоединение хлора к олефинам (этилену, пропилену, изобутилену, стиролу и циклогексену) при низких температурах в конденсированной фазе авторы объяснили уменьшением стерических препятствий.

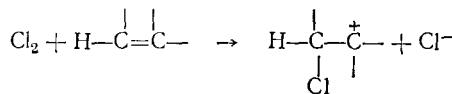
Веские доказательства в пользу предположения о стерических препятствиях в реакциях аномального галоидирования приводятся также в работах Исагулянца и Балашовой^{146—148}, изучивших хлорирование олефинов с четвертичным атомом углерода при двойной связи молекулярным хлором и дихлорбензольсульфамидом. Авторы показали, что выход аномального продукта хлорирования зависит от размеров аниона галоидирующего агента. Так, при хлорировании триметилэтилена дихлорамидом¹⁴⁷, механизма которого можно представить схемой:



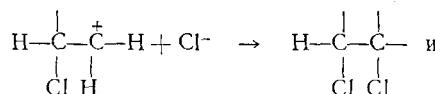
основным продуктом реакции является непредельный монохлорид триметилэтилена. Благодаря большим размерам хлорамидного аниона, по сравнению с хлоранионом, с присоединением хлорамида реагирует только 1% триметилэтилена, т. е. в 10—15 раз меньше, чем при действии молекулярного хлора⁴². В тех же условиях действие хлорамида бензолсульфокислоты на нормальные амилены приводит в основном к продуктам присоединения¹⁴⁷.

Результаты хлорирования 2-метил-3-хлорбутена-1 дихлорамидом бензолсульфокислоты при низких температурах в среде метилового и этилового спиртов¹⁴⁷ также хорошо интерпретируются в предположении о наличии пространственных препятствий.

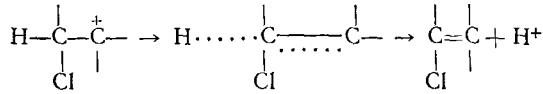
Схему гетеролитического механизма аномального хлорирования олефинов, несколько отличную от вышеизложенной, приводит Тафт¹⁴⁵. Первой ступенью, лимитирующей скорость реакции, по Тафту, является электрофильная атака олефина с образованием иона карбония и аниона хлора согласно схеме Ингольда — Тищенко



Промежуточный карбокатион реагирует по двум направлениям:
а. с присоединением хлораниона



6. с отщеплением протона



Отношение количества продуктов присоединения к непредельнымmonoхлоридам характеризуется факторами, влияющими на отношение скоростей присоединения и замещения. Кроме реакционной среды и температуры, это отношение зависит от структуры промежуточного карбокатиона.

Систематизация имеющихся в литературе экспериментальных данных по хлорированию различных олефинов позволила автору¹⁴⁵ установить некоторую зависимость выхода непредельных хлорпроизводных от числа атомов водорода, находящихся у углеродных атомов, в *α*-положении к центру иона карбония (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Количество водородных атомов	% замещения	% присоединения
2–3	0–35	60–100
4–5	10–60	40–90
6–7	70–85	10–30
8	93	7

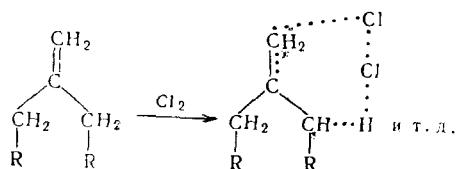
Зависимость отношения количества продуктов, полученных в результате присоединения и замещения, от числа водородных атомов по Тафту представляет собой результат гиперконъюгационного типа резонанса^{149, 150}. Большое число возможных резонансных структур в случае хлорирования

изобутилена, по сравнению с этиленом, означает, что, согласно Тафту, ион карбония может быть более эффективно преобразован в стабильное состояние в первом случае, чем во втором. Это, по аналогии¹⁵¹, будет снижать отношение скоростей присоединения и замещения, т. е. при низких температурах этилен хлорируется в больших количествах с образованием непредельного монохлорида, а этилен в основном с присоединением хлора. Приведенное предположение Тафта относительно аномальных реакций не подтверждается общими принципами электрофильного присоединения к олефинам.

Ингольд¹⁵², анализируя сообщение Робертсона, пришел к выводу, что в реакциях присоединения к олефинам наибольшее влияние на скорость реакции оказывает не эффект Натаан — Бейкера с участием водорода, а индукционный эффект алкильных групп.

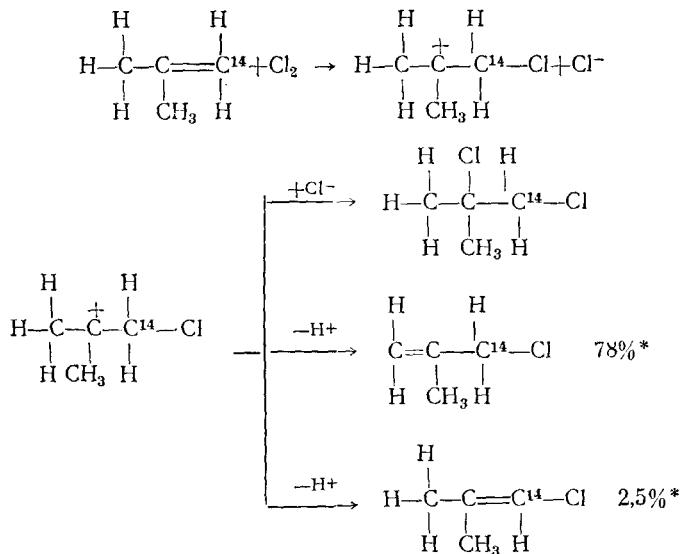
Кроме того, в литературе приводятся данные^{153–156}, вообще отрицающие эффект гиперконъюгации.

Наряду с вышеприведенными механизмами хлорирования олефинов с четвертичным атомом углерода при двойной связи предлагались также синхронные механизмы циклического¹⁵⁷ и нециклического¹⁵⁸ типов, допускающие одновременно с атакой молекулы олефина положительно заряженным атомом хлора взаимодействие отрицательно заряженного атома хлора с протонизированным атомом водорода:



Большой интерес для выяснения механизма аномального хлорирования представляют вышеприведенные работы Рива и сотрудников^{45, 46}.

Результаты этих экспериментов приводят к представлению о механизме действия хлора на изобутилен, аналогичному механизму Тищенко:



Данные кинетических исследований^{158–160} низкотемпературного хлорирования индивидуальных разветвленных и линейных олефинов и их смесей также говорят в пользу гетеролитического характера этих реакций.

Обработка кинетических данных позволяет заключить, что замещение и присоединение хлора к олефинам являются параллельными реакциями, имеющими одинаковый порядок и общий полярный промежуточный комплекс.

V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛЕФИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА, С ГИПОГАЛОИДНЫМИ КИСЛОТАМИ

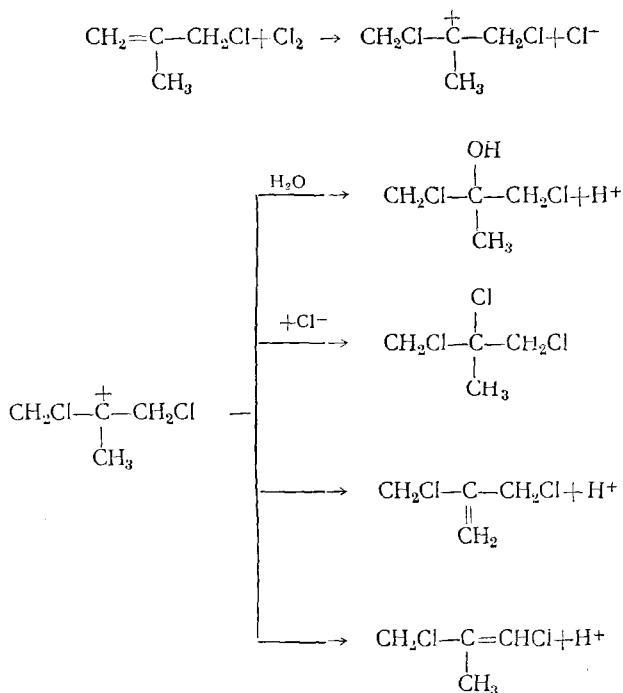
Впервые присоединение хлорноватистой кислоты к непредельным углеводородам изучал Марковников¹⁶¹, установивший правило присоединения, названное его именем. Зайцев¹⁶², проводя реакцию между хлорноватистой кислотой и *n*-бутиленом, также обнаружил, что галоид присоединяется к наиболее, а гидроксил — к наименее гидрогенизированному атому углерода. С другой стороны, Анри¹⁶³ нашел, что присоединение HOCl к пропилену и изобутилену идет в обратном направлении. Бутлеров¹⁶⁴, принявший продукт взаимодействия изобутилена с хлорноватистой кислотой за 2-хлор-2-метилпропанол-1, подтвердил ошибочные, как позднее выяснилось, данные Анри.

Михаэль¹⁶⁵, повторивший опыты Анри, нашел, что продуктом реакции хлорноватистой кислоты с пропиленом является 1-хлор-2-пропанол-2, таким образом показав справедливость правила Марковникова. Этот вывод подтвердил Красуский^{166, 167}, установивший, что хлоргидрин пропилена содержит ~68% 1-хлорпропанола-2, а хлоргидрин изобутилена — не менее 78% 1-хлор-2-метилпропанола-2. Приведенные результаты в количественном отношении несколько отличаются от данных, сообщен-

* Выход в расчете на хлор.

ных другими исследователями для случая присоединения HOCl к пропилену¹⁶⁹ и изобутилену^{169–172}.

Более поздние работы посвящены в основном изучению механизма этих реакций. Берджин с соавторами¹³⁶, действуя на β -металлихлорид хлорной водой, объяснил состав конечных продуктов первоначальным образованием положительно заряженного комплекса — иона карбония, который далее стабилизируется в нескольких направлениях:



При 30° выход 1,3-дихлор-2-метилпропанола-2 составляет 70%, при этом образуется 10% продуктов аллильного и винильного замещения. Вместо воды в качестве «активной» среды могут быть применены и другие растворители нуклеофильного характера. Так, действие хлора 173 и брома 174 на этиленовые углеводороды в присутствии окиси этилена ведет к образованию в основном β , β' -дихлор- и β , β' -дибромзамещенных простых эфиров. Кроме указанных эфиров получаются и другие продукты, указывающие на принципиальное сходство механизма приведенной реакции со схемой хлорирования олефинов в водной среде.

Участие бром-катиона в реакциях бромирования в водных растворах показано на примере взаимодействия ароматических соединений с бромноватистой кислотой¹⁷⁵⁻¹⁷⁷, причем эти реакции ускоряются ионами гидроксония пропорционально их концентрации¹⁰⁸.

$$\frac{d[\text{BrOH}]}{dt} = k [\text{A}] [\text{BrOH}] [\text{H}_3\text{O}^+],$$

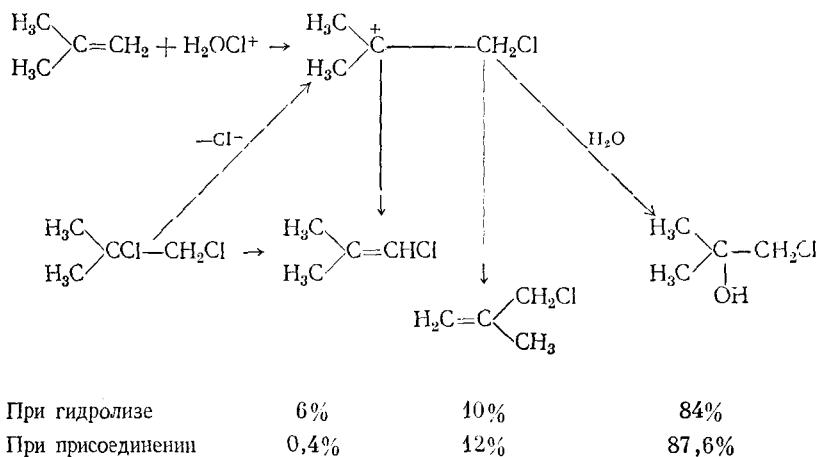
где [A] — концентрация органического соединения.

Концентрация бром-катиона связана с $[BrOH]$ соотношением:

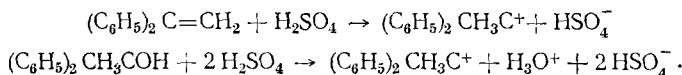
$$k_p[\text{BrOH}] [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{BrOH}_2^+].$$

Существование бром-катиона выводилось из кинетических данных, полученных при хлорировании растворенных в воде органических соединений хлорноватистой кислотой^{178, 179}. Позднее экспериментальные данные, на которые опирается предположение о хлоркатионе, подвергались критике¹⁸⁰.

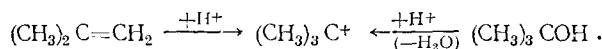
Методом изотопного разбавления из реакционных продуктов гипохлорирования изобутилена при 45° де Ла Мар и сотрудники¹⁸¹ выделили 11,9% 3-хлор-2-метилпропена и 0,4% 1-хлор-2-метилпропена-1. Несколько большая сумма непредельныхmonoхлорпроизводных (16%) получена при гидролизе 1,2-дихлор-2-метилпропана в сравнимых условиях. Эти результаты позволили авторам сделать вывод, что реакция хлорноватистой кислоты с изобутиленом и гидролиз 1,2-дихлор-2-метилпропана протекают с промежуточным образованием тождественных карбониевых ионов:



Предположение авторов хорошо согласуется с результатами спектрографического^{74, 182} и криоскопического⁷⁵ изучения растворов третичных спиртов и соответствующих олефинов в серной кислоте. Так, Гольд и сотрудники^{74, 75, 183} показали, что при растворении в серной кислоте α, α -дифенилэтилена образуется ион карбония, тождественный полученному в результате аналогичной обработки трет.-дифенилэтилового спирта:

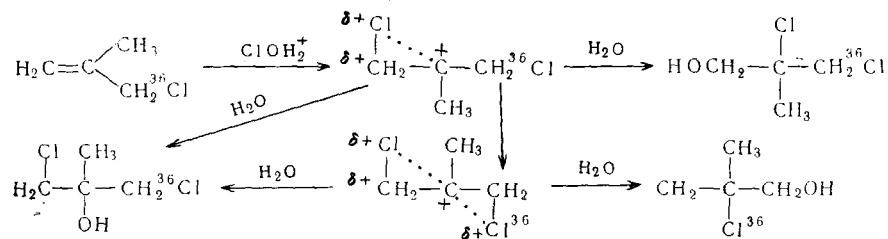


Позднее аналогичными способами был получен трет.-бутильный карбокатион¹⁸² из изобутилена и трет.-бутилового спирта:



Предпочтительное образование непредельных хлорпроизводных аллильного типа, по сравнению с винильным производным (30 : 1), при действии хлорноватистой кислоты объясняется¹⁸⁴ внутренним взаимодействием между центром иона карбония и атомом хлора согласно Робертсону и Кимбаллу⁸⁴. Изучая присоединение HOCl к β -метилаллилхлориду, содержащему меченный атом Cl^{36} , Беллингер и де Ла Мар¹⁸⁵ подтвердили гипотезу о внутреннем взаимодействии центра карбокатиона

и галогена, находящегося у соседнего углеродного атома, частичным перемещением Cl^{36} из положения 3 в положение 2:



Аналогичная миграция атома хлора наблюдалась также в реакции хлорноватистой кислоты с хлористым аллилом¹⁸⁶. Однако при хлорировании аллилового спирта молекулярным хлором предполагаемое взаимодействие гидроксильной группы с положительно заряженным углеродным атомом не завершилось миграцией гидроксила к центру карбоний-иона¹⁸⁷, хотя на принципиальную возможность подобной миграции указывает перегруппировка 1-фенилаллилового спирта в 3-фенилаллиловый в смеси диоксана с водой (60 : 40 об. %) в присутствии HClO_4 при 0°¹⁸⁸.

Для суждения о причинах элиминирования протона от соседних с центром иона карбона алкильных групп, а следовательно, и образования аномальных продуктов, важное значение имеют наблюдения де Ла Мара и сотрудников¹⁸⁹, согласно которым гипохлорирование (3- Cl^{36})-2,3-дихлорпропена-1 сопровождается образованием продуктов замещения (3,7% цис- и 4,3% транс-1,2,3-трихлорпропена). Эти результаты находятся в соответствии с ранее известным положением⁵³, что аномальные продукты при хлорировании образуют не только олефины с четвертичным углеродным атомом при двойной связи, но и непредельные соединения, у которых хотя бы один из атомов углерода двойной связи не имеет при себе водородного атома.

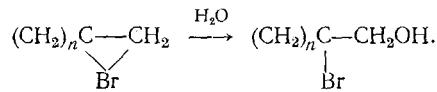
Приведенная аналогия указывает на сходство механизмов хлорирования и гипохлорирования олефинов, по крайней мере их первой стадии — образования иона карбона. Подтверждением этому являются и другие примеры^{47, 191, 192}. Известно, что олефины нормального строения реагируют с хлором при обычной или несколько повышенной температуре с образованием только продуктов присоединения. Действие хлорноватистой кислоты на β-бутилен¹⁹⁰ и 2-метилпентен-3¹⁹¹ также сопровождается присоединением аддэнда по двойной связи, в то время как в аналогичных условиях 2,4-диметилпентен-2 и дизобутилен дают в качестве основных продуктов непредельные монохлориды¹⁹¹. Механизм образования продуктов замещения при этих реакциях гипохлорирования Умнова¹⁹¹ объяснила схемой Львова, включающей первоначальное присоединение HOCl по двойной связи с последующим отщеплением молекулы воды. Недостатки этой схемы рассмотрены нами выше в разделе хлорирования олефинов.

Действие бромноватистой кислоты на ациклические непредельные углеводороды сопровождается образованием бромгидринов, причем порядок присоединения в основном сохраняется таким же, как в случае гипохлорирования. Например, взаимодействием HOBr с изобутиленом получен с 77%-ным выходом продукт присоединения, содержащий не менее 97% 1-бром-2-метилпропанола-2 и 3% изомера — 2-бром-2-метилпропанола-1^{192, 193}.

Сравнительное изучение реакций хлорноватистой кислоты с аллилбромидом и бромноватистой — с аллилхлоридом¹⁹⁴ в смеси вода — диоксан показало, что растворитель оказывает существенное влияние на состав продуктов реакции за счет миграции атома галоида исходного олефина к центральному углеродному атому. Интерпретация механизма этих реакций с учетом образования промежуточного иона карбония позволяет достаточно хорошо объяснить изменение в составе реакционных продуктов.

Интересное теоретическое объяснение ориентации при присоединении электрофилов к олефинам приводится в работе Бодо и Жюльена¹⁹⁵, где авторы рассчитывали относительную стабильность возможных карбокатионов, использовав методику Смита и сотрудников¹⁹⁶. Показано, например, что в реакции хлорноватистой кислоты с изобутиленом энергетически более выгодна структура иона карбония типа $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{CH}_2\text{Cl}$ по сравнению со структурой $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\overset{+}{\text{CH}}_2$.

Однако в реакциях гипогалогенирования циклоалканов порядок присоединения, как правило, не является столь строгим, как в электрофильтальных реакциях присоединения НОХ к ациклическим непредельным соединениям. Так, в случае гипобромирования метиленциклоалканов порядок присоединения обратный^{192, 193}. Попытки объяснить такую ориентацию при присоединении НОBr к метиленциклоалканам образованием иона бромания с последующей атакой вторичного атома углерода молекулой воды приводится в уже цитированной работе¹⁹³:



VI. РЕАКЦИИ ОЛЕФИНОВ С РАЗВЕТВЛЕНИЕМ У ДВОЙНОЙ СВЯЗИ С БРОМОМ И МЕЖГАЛОИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Действие брома, иода и межгалоидных соединений на олефиновые соединения изучалось в основном с точки зрения нормального присоединения^{113–122, 197–202}.

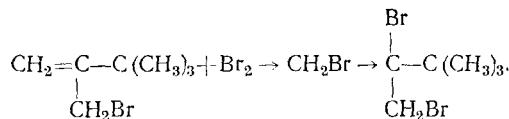
Перечень реакций замещения при галогенировании, сульфировании, нитровании, алкилировании, ацилировании и азосочетании как олефинов, так и ароматических соединений приводится в обзоре Домбровского²⁰³.

В данном обзоре рассматриваются реакции брома и межгалоидных соединений с непредельными соединениями с четвертичным атомом углерода при двойной связи в сравнении их с реакциями хлорирования.

Еще Бутлеров²⁰⁴ наблюдал выделение бромистого водорода, а следовательно, и образование продуктов замещения при бромировании триизобутилена.

Гидролиз продуктов взаимодействия брома с trimетилэтиленом также показал присутствие в реакционной смеси ненасыщенных моно bromидов^{205, 206}. Позднее Фаворский²⁰⁷ установил, что реакционная смесь, полученная при бромировании изоамилена, содержит бромистый трет.-амил, дигромиды и трибромиды trimетилэтилена. С повышением температуры бромирования наблюдалось образование непредельных бромпроизводных изоамилена²⁰⁸. Основными продуктами действия брома на 2, 3, 3-trиметилбутен-1 при охлаждении реагентов смесью снега с солью явились дигромид и трибромид²⁰⁷. Однако из низкокипящих фракций выделена смесь предельного и непредельного моно bromидов. Образова-

ние непредельных монобромидов авторы объяснили схемой аномального хлорирования Львова⁹⁻¹¹. Образование трибромпроизводных рассматривалось как результат взаимодействия частично образовавшегося непредельного монобромида с бромом:



Отмечалось также²⁰⁹, что несимм. динеопентилэтилен реагирует с бромом с выделением бромистого водорода.

Есафов²¹⁰ обнаружил значительное выделение бромистого водорода при определении бромных чисел ди- и триизобутилена, а также диеноевых углеводородов, имеющих разветвление при двойной связи. Тщательный анализ продуктов бромирования изобутилена при 0° впервые провел Погоржельский²¹¹. Основным продуктом реакции был 1, 2-дигром-2-метилпропан, т. е. продукт присоединения. Кроме того, были выделены бромистый *трет*-бутил и полигромпроизводные изобутилена. При омылении фракции, кипящей до 100°, 0,3 г бромпроизводных (из 4,4 г) не удалось перевести в спирты. Эта часть была принята за непредельный монобромид. В более поздних работах по бромированию изобутилена^{212, 213} с целью получения дигромпроизводных на образование непредельных монобромидов не указывалось. Однако факт образования бромистого *трет*-бутила²¹⁰ дает основание предположить, что бромирование изобутилена сопровождается частичным образованием β-метилаллилбромида или диметилвинилбромида и бромистого водорода. Последний далее реагирует с исходным изобутиленом.

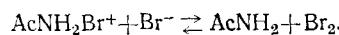
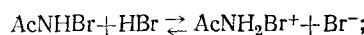
Отмечалось также²¹⁴ выделение бромистого водорода при бромировании изобутилена в присутствии галоидного кальция, катализирующего реакции присоединения к олефинам.

Позднее было показано²¹⁵, что бромирование жидкого изобутилена, взятого в избытке, при температуре —10° в присутствии неполярного растворителя или в среде бромируемого олефина сопровождается образованием до 20% продуктов аллильного и винильного замещения. Выход непредельных монобромидов снижается до 5,5—6%, если опыт ведется со стехиометрическими количествами реагентов.

Проведение этой реакции при весьма низкой температуре (—154°), как и в случае хлорирования изобутилена в конденсированной фазе³⁷, сопровождается образованием только продукта присоединения²¹⁶.

При газофазном бромировании изобутилена¹⁸ при 300—350° в атмосфере азота образуется до 50% β-метилаллилбромида и 20% диметилвинилбромида, остальное — бромистый *трет*-бутил (7%) и полигромиды (20%). В этих условиях реакция, вероятно, имеет свободно-радикальный характер, и резкое увеличение выхода β-металлилбромида и диметилвинилбромида происходит за счет замещения водородных атомов согласно Семенову⁵¹. Известно, например, что при галоидировании олефинов N-бромусукцинимидом²¹⁷ и N-бромацетамидом^{218, 219} легко замещается бромом водород в метильной и метиленовой группах. Эти реакции ускоряются при нагревании или облучении УФ светом²²⁰, а также добавками перекисей²²¹, причем присутствие перекиси способствует образованию непредельных монобромпроизводных, в то время как *p*-*трет*-бутилпирокатехин, ингибитор радикальных реакций, увеличивает выход продуктов присоединения²²¹.

Если же галоидирование олефинов N-бромацетамидом проводят в присутствии бромистоводородной кислоты, то реакция протекает гетеролитически, аналогично низкотемпературному бромированию, так как в этом случае двойная связь олефина атакуется молекулярным бромом²¹⁹:



Анализируя имеющиеся литературные данные по галоидирующими свойствам органических соединений, содержащих положительный галоид, Новиков, Севастьянова и Файнзильберг²²² пришли к выводу, что N-бромусукцинимид может реагировать с олефинами как по ионному, так и по гомолитическому механизму.

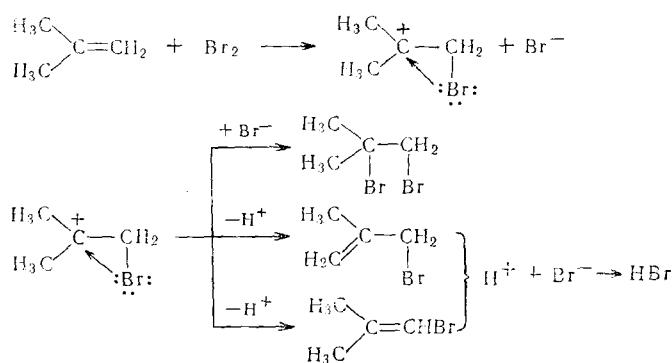
Тищенко и Яржемская²²³ изучали бромирование 2-метилбутена-2 и 3-хлор-2-метилбутена-2 при низких температурах в присутствии бикарбоната натрия. Авторы показали, что, в отличие от реакций хлорирования⁴¹, только небольшая часть брома реагирует с образованием непредельных монобромидов.

Из сравнения имеющихся литературных данных по низкотемпературному хлорированию^{42, 46} и бромированию^{215, 223} олефинов с разветвлением у двойной связи видно, что в то время как хлорирование в основном приводит к образованию аномальных продуктов, при бромировании доминирующим направлением реакции является присоединение (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

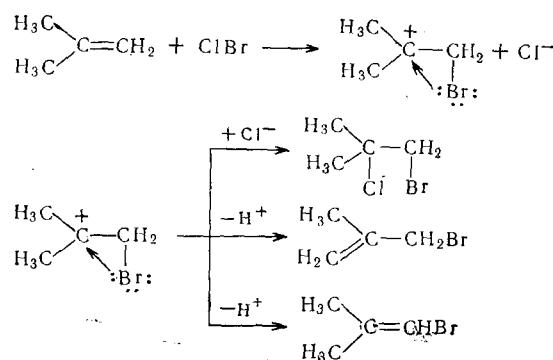
Олефин	Выход аномальных продуктов, %	Выход нормальных продуктов, %	Ссылки на литературу	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Хлорирование Бромирование	70—80 15	10—15 85	42 223
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}_3 \end{array}$	Хлорирование Бромирование	80 15	10 85	42 223
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	Хлорирование Бромирование	82,4 20	17,6 60	46 215

Механизм взаимодействия брома с олефинами, содержащими четвертичные атомы углерода, можно представить схемой Ингольда — Тищенко с учетом внутреннего взаимодействия атома галогена с центром карбокатионов:



Согласно предположению Темниковой²²⁴, состав продуктов взаимодействия галогенов с олефинами с четвертичным атомом углерода определяется природой нуклеофила галоидирующего агента. Однако результаты низкотемпературного бромирования и хлорбромирования жидкого изобутилена²¹⁵ показали, что нуклеофильность галогена не оказывает заметного влияния на выход аномальных продуктов галогенирования.

Имеющиеся литературные данные²²⁵⁻²²⁹ показывают, что присоединение хлористого брома к ненасыщенным соединениям происходит по ионному механизму, когда Br^+ атакует двойную связь олефинов с образованием промежуточного иона карбония. Согласно этому, механизм хлорбромирования можно представить следующей схемой:



Из сравнения схемы механизма бромирования изобутилена с приведенной схемой для хлорбромирования видно, что обе реакции протекают через тождественный промежуточный карбокатион. Если исходить из предположения о доминирующей роли нуклеофильного центра галогена в реакциях аномального галоидирования, то в случае хлорбромирования выход монобромидов должен быть больше, чем при бромировании. Однако экспериментальные данные показывают, что выходы непредельных монобромпроизводных в обоих случаях составляют ~20 %.

При газофазном хлорбромировании изобутилена при температуре 150° в проточной системе²³⁰ выход β-метилаллилбромида составляет 41,5%, т. е. несколько ниже, чем при газофазном бромировании изобутилена при 300°¹⁸. Отсюда следует, что анионоидный центр галогена не оказывает заметного влияния на состав реакционных продуктов галогенирования олефинов с четвертичным атомом углерода при двойной связи.

Авторы данного обзора²³¹ предположили, что основной причиной элиминирования протона от алкильных групп, находящихся в α -положении к центру иона карбония, а следовательно, и образования аномальных продуктов галоидирования является высокая степень локализации положительного заряда в центре органического катиона, образовавшегося в результате электрофильной атаки галоидируемого олефина. Наоборот, делокализация положительного заряда за счет большого эффекта поляризуемости электрофильной части реагента, присоединившейся к α -углеродному атому от центра органического катиона, препятствует отщеплению протона, в результате чего стабилизация карбокатиона осуществляется присоединением аниона галоида к положительному заряженному углероду с образованием предельных дигалоидпроизвод-

ных в качестве конечных аддуктов. В этом случае скорость реакции зависит также от степени нуклеофильности аниона галоида¹¹⁵.

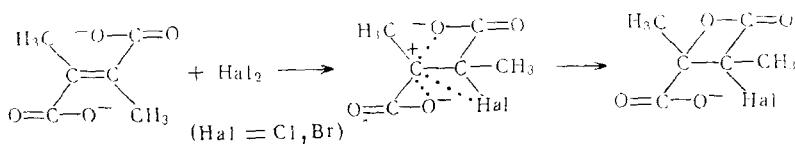
Взаимодействие центра карбокатиона с атомом присоединившегося галоида, вероятно, осуществляется не по цепи, а пространственно, согласно Робертсону и Кимбалу⁸⁴ или Де ла Мару и сотрудников^{184, 185}. Это предположение было проверено экспериментально, введением в α -положение хлорируемого олефина атомов с различной индуктомерной поляризумостью. Результаты, полученные при хлорировании β -метилаллилхлорида, β -метилаллилброму и β -метилаллилиодида подтверждают это предположение. С увеличением индуктомерной поляризуемости атома галоида, находящегося у α -углеродного атома к центру иона карбония, наблюдалось понижение выхода аномальных продуктов хлорирования от 50% до 0²³¹. (См. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3
Результаты низкотемпературного хлорирования непредельных моногалоидпроизводных изобутилена

Исходный олефин	Предполагаемый промежуточный ион карбония	Возможные конечные аддукты *	Выход продуктов реакции, %
		CH ₂ Cl H ₃ C—CCl—CH ₂ Cl H ₂ C=C—CH ₂ Cl ↓ CH ₂ Cl	30
		CH ₂ Br H ₃ C—CCl—CH ₂ Cl H ₂ C=C—CH ₂ Cl ↓ CH ₂ Br	60
		CH ₂ I H ₃ C—CCl—CH ₂ Cl H ₂ C=C—CH ₂ Cl ↓ CH ₂ I	82,5
			0

* Сумма изомеров непредельных галоидпроизводных условно обозначена одной формулой.

Внутреннее взаимодействие положительно заряженного центра с электроотрицательными или сильно поляризуемыми группами, находящимися у α -углеродного атома, может привести к возникновению новой связи. Образование галоидлактонов при действии брома и хлора на натриевые соли диметилмалеиновой и диметилфумаровой кислот²³², исходя из вышеизложенного, можно представить следующей схемой:

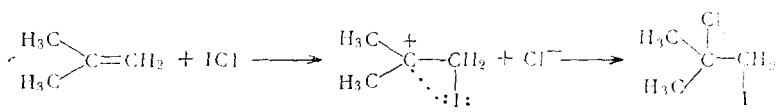


В первом случае присоединившийся атом брома благодаря его большей индуктомерной поляризумости, вероятно, частично делокализует заряд промежуточного органического катиона, что способствует дополнительной стабилизации последнего и тем самым препятствует образо-

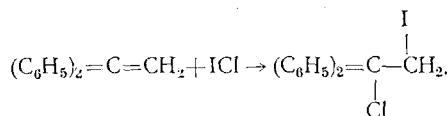
ванию новой лактонной связи углеродного атома с карбоксильной группой.

Ряд других данных также хорошо согласуется с представлениями, учитывающими влияние поляризуемости электрофильного центра реагента.

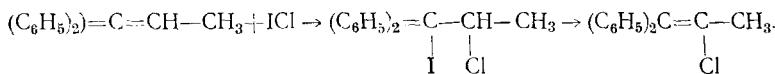
Так, при реакции изобутилена с хлористым иодом²³³ положительный заряд на атоме углерода делокализуется присоединившимся атомом иода, поэтому β -метилаллилиодид не образовывался и единственным продуктом реакции был 1-иод-2-хлор-2-метилпропан:



Присоединение хлористого иода к пропилену^{60, 234}, аллиловому спирту и его эфирам²³⁵, стиролу²³⁶ и α, α -дифенилэтилену²³⁷ подтвердило справедливость указанного порядка ориентации молекулы хлористого иода, например:



Однако, как показали Темникова и сотрудники²³⁷, указанный порядок может меняться под влиянием других заместителей. Так, получение α, α -дифенил- β -хлорпропилена при взаимодействии хлористого иода с α, α -дифенилпропиленом объяснялось первоначальным образованием α -иод- α, α -дифенил- β -хлорпропана, отщепляющего в момент реакции иодистый водород:



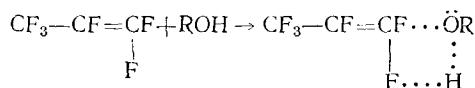
Недавно влияние величины заряда положительно заряженного углеродного атома на направление стабилизации иона карбония изучали на примере низкотемпературного бромирования жидкого изобутилена в растворителях различной полярности: изобутилене, хлороформе, 1, 1- и 1, 2-дихлорэтане, хлористом трет.-бутиле и нитроэтане²³⁸. Авторы показали, что при бромировании изобутилена суммарный выход β -метилаллилбромида и диметилвинилбромида, а следовательно, и скорость элиминирования протона от алкильных групп карбокатиона уменьшается пропорционально росту дипольного момента растворителей. Проведение реакций в вышеприведенных растворителях в указанном порядке привело к снижению выхода непредельных монобромидов от 24 % до 0.

Исследование влияния отношения растворитель: олефин на состав продуктов низкотемпературного галоидирования олефинов с четвертичным атомом углерода при двойной связи показало, что снижение концентрации субстрата в растворителе приводит к уменьшению выхода продуктов аллильного и винильного замещения²³⁸.

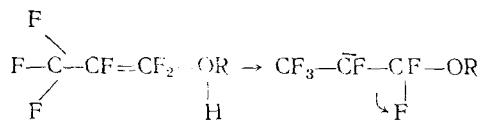
Эти результаты позволяют заключить, что эффект уменьшения ионного заряда, вызываемого сильно полярной средой, может быть достигнут за счет увеличения количества менее полярного растворителя при постоянстве других условий реакции.

Интересная аналогия наблюдается в реакциях олефинов с электрофильными реагентами и фторолефинов²³⁹ с соединениями нуклеофильного характера. Так, объектом нуклеофильной атаки в реакциях перфторолефинов с нуклеофилами становится дифторметиленовая группа, на которой индуцирован частичный положительный заряд, причем перфторизобутилен в реакциях с нуклеофильными агентами активнее перфторпропилена.

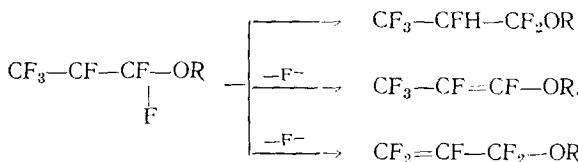
Наоборот, метиленовая группа олефинов ввиду положительного индукционного эффекта алкильных групп имеет избыточную электронную плотность и является объектом электрофильной атаки, причем активность олефинов в реакциях с электрофильными реагентами растет с увеличением количества метильных групп у двойной связи¹²⁶. Интересна и другая аналогия в реакциях олефинов и фтороролефинов. Так, при нуклеофильной атаке перфтороролефинов наряду с присоединением по кратной связи адденда наблюдается также замещение атомов фтора в винилном, и, очень часто, в аллильном положении²⁴⁰⁻²⁴⁵. Предполагалось²⁴³, что нуклеофильный реагент присоединяется к электрофильной молекуле перфтороролефина через четырехчленное переходное состояние, стабилизированное внутримолекулярным образованием водородной связи:



Наряду с этим имеется несколько отличное объяснение механизма этих реакций. Именно, начальный акт реакции трактуется как атака анионом²⁴¹, сопровождающаяся образованием промежуточного карбаниона,



который далее стабилизируется присоединением протона или элиминированием фтор-иона:

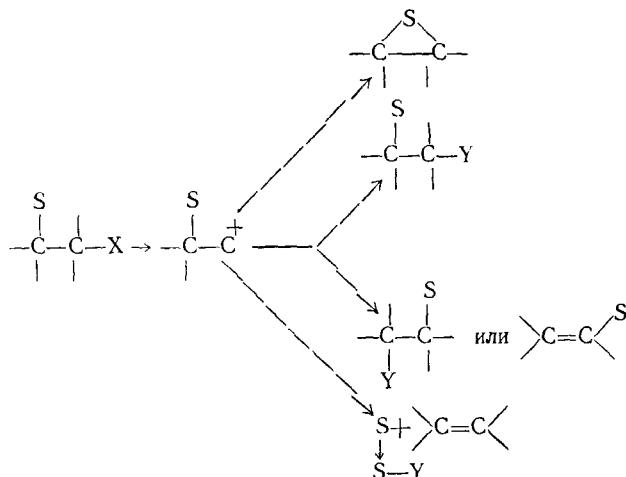


Соотношение процессов присоединения, аллильного и винильного замещения при одинаковых условиях зависит от строения перфторолефина и от подвижности неподеленной пары нуклеофила²³⁹.

Основными условиями, определяющими направление стабилизации карбокатиона, а следовательно, и состав продуктов в электрофильных реакциях низкотемпературного галоидирования олефинов, как указывалось выше⁵²⁻⁵⁶, также являются строение олефина и подвижность неподеленных пар атакующего электрофила^{215, 231}. В этом сходство реакций присоединения к фторолефинам и олефинам.

Изменение подвижности электронных пар атомов, находящихся у а-углеродного атома к центру карбокатиона, вероятно, должно оказывать влияние на состав конечных продуктов и в реакциях фрагментации.

ции^{246–248}, где промежуточный ион карбония, образовавшийся в результате вытеснения какого-либо заместителя из молекулы органического соединения, может стабилизироваться в нескольких направлениях:



ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Потапова, И. Г. Кононова, Хим. пром. за рубежом, **1964**, вып. 6, 7.
2. М. И. Шешуков, ЖРФХО, **16**, 478 (1884).
3. И. Кондаков, Там же, **17**, 290 (1885).
4. И. Кондаков, Там же, **19**, 620 (1887).
5. И. Кондаков, Там же, **20**, 148 (1888).
6. И. Кондаков, Там же, **48**, 525 (1916).
7. А. Хупоцкий, М. Мариуца, Там же, **21**, 431 (1889).
8. З. Е. Погоржельский, Там же, **36**, 1182 (1904).
9. М. Д. Львов, Там же, **15**, 129 (1883).
10. М. Д. Львов, Там же, **16**, 462, 469 (1884).
11. М. Д. Львов, Там же, **17**, 300 (1885).
12. З. С. Смолян, Кандид. диссертация, ГГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Горький, 1959.
13. Н. Н. Семенов, Усп. химии, **21**, 641 (1952).
14. Р. Гольдштейн, Химическая переработка нефти, М., ИЛ, 1961, стр. 165.
15. R. G. Norrish, L. T. Jones, J. Chem. Soc., **126**, 55 (1926).
16. T. D. Stewart, R. D. Fowler, J. Am. Chem. Soc., **48**, 1187 (1926).
17. Chem. Age, **65**, 801, 1692 (1951).
18. A. Striegler, Chem. Techn., **1957**, 523.
19. Д. В. Тищенко, ЖОХ, **11**, 402 (1941).
20. Н. Раиль, H. Liesk, Ber., **33**, 502 (1900).
21. И. И. Остромысленский, ЖРФХО, **47**, 1988 (1905).
22. R. M. Deanesly, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2501 (1934).
23. W. Engs, A. Redmond, Am. пат. 2077382; C. A., **31**, 3937 (1937).
24. H. P. A. Groll, G. Hearne, Ind. Eng. Chem., **31**, 1530 (1939).
25. F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Org. Chem., **5**, 472 (1940).
26. E. C. Williams, Ind. Eng. Chem., **16**, 630 (1939).
27. T. D. Stewart, K. Dod, G. J. Stenmark, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1765 (1937).
28. Л. С. Солодарь, В. В. Маркин, Усп. химии, **16**, 83 (1947).
29. От редакции, Усп. химии, **17**, 519 (1948).
30. В. В. Матвеев, Кандид. диссертация, ЛГОЛУ, 1948.
31. З. С. Смолян, Н. П. Пырялова, Н. А. Курдюмова, Усп. химии, **29**, 23 (1960).
32. J. Burgin, W. Engs, H. P. A. Groll, G. Hearne, Ind. Eng. Chem., **31**, 1413 (1939).
33. T. D. Stewart, D. M. Smith, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3082 (1929).
34. T. D. Stewart, D. M. Smith, Там же, **52**, 2869 (1930).
35. T. D. Stewart, B. Weidenbaum, Там же, **58**, 98 (1936).

36. T. D. Stewart, B. Weidenbaum, Там же, **57**, 2036 (1935).
37. В. А. Лишневский, Г. В. Сергеев, ДАН, **128**, 767 (1959).
38. A. Baueг, Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien, **53**, 692—695 (1866).
39. Д. В. Тищенко, А. И. Чурбаков, ЖПХ, **19**, 243 (1945).
40. Н. В. Hass, Ind. Eng. Chem., **29**, 1335 (1937).
41. М. Давыдова, З. Папкина, Д. Тищенко, ЖОХ, **6**, 1615 (1936).
42. Д. В. Тищенко, ЖОХ, **7**, 897 (1937).
43. L. Naudin, Bull. Soc. chim. France, **37**, 111 (1882).
44. М. Р. Шарифова, Автореферат кандид. диссертации, Изд. АН АзербССР, Баку, 1964.
45. W. Reeve, D. H. Chambers, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4499 (1951).
46. W. Reeve, D. H. Chambers, C. S. Prickett, Там же, **74**, 5369 (1952).
47. Ф. Азингер, Химия и технол.monoolefinov, Гостоптехиздат, М., 1960, стр. 356.
48. H. P. A. Groll, G. Hegle, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem., **31**, 1239 (1939).
49. A. Schermann, O. T. Qimby, R. O. Sutherland, J. Amer. Phys., **4**, 732 (1936).
50. Дела Мар, Успехи стереохимии, ГХИ, 1961, стр. 543.
51. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 138.
52. Д. В. Тищенко, ЖОХ, **6**, 1116 (1936).
53. Д. В. Тищенко, ЖОХ, **8**, 1232 (1938).
54. Р. Гутнер, Д. В. Тищенко, ЖОХ, **8**, 1062 (1938).
55. И. Дьяконов, Д. Тищенко, ЖОХ, **9**, 1258 (1939).
56. Д. Тищенко, М. Шигельская, ЖОХ, **7**, 1246 (1937).
57. A. W. Francis, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2340 (1925).
58. C. K. Ingold, Chem. Rev., **15**, 225 (1934).
59. R. Robinson, Outlines of an Electronic Theory. 1932.
60. C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1931**, 2742.
61. Я. М. Фиалков, Межгалоидные соединения изд. АН УССР, Киев, 1958, стр. 141.
62. K. Hayashi, T. Jonezawa, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., **20**, 537 (1956).
63. К. Д. Неницеску, Органическая химия, М., ИЛ, 1963, **1**, стр. 411.
64. P. D. Bartlett, D. S. Tarbell, J. Am. Chem. Soc., **58**, 466 (1936).
65. P. D. Bartlett, D. S. Tarbell, Там же, **59**, 407 (1937).
66. N. C. Depoидр, Там же, **85**, 2991, 2995 (1963).
67. В. Ф. Лаврушин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 723 (1953).
68. В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, П. К. Мовчан, ДАН, **105**, 723 (1955).
69. В. Ф. Лаврушин, ЖОХ, **26**, 2697 (1956).
70. В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, ЖОХ, **26**, 2704 (1956).
71. В. Ф. Лаврушин, Н. Н. Верховод, ЖОХ, **30**, 1760 (1960).
72. N. C. Depo, J. Bollinger, N. Fiedeman, K. Hafer, J. D. Hodger, J. J. House, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2998 (1963).
73. В. Ф. Лаврушин, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, **97**, 265 (1954).
74. V. Gold, F. L. Tye, J. Chem. Soc., 1952, 2172.
75. V. Gold, B. W. V. Hawes, F. L. Tye, Там же, **1952**, 2167.
76. C. M. Welch, H. A. Smith, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4748 (1950).
77. M. S. Newman, R. A. Craig, A. B. Garrett, Там же, **71**, 869 (1949).
78. H. A. Smith, R. J. Smith, Там же, **70**, 2400 (1948).
79. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерглигов, А. Л. Либерман, ДАН, **85**, 1045 (1952).
80. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, **94**, 69 (1954).
81. Д. Бетел, В. Голд, Усп. химии, **29**, 106 (1960).
82. R. A. Ogg, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2727 (1935).
83. C. F. Freudentberg, Stereochemie, Verlag Trant Deuticke, Vienna, 1933.
84. I. J. Roberts, G. E. Kimball, J. Am. Chem. Soc., **59**, 947 (1937).
85. R. B. Sandin, A. S. Нау, Там же, **59**, 274 (1937).
86. Е. А. Шилов, Сообщ. ВХО им. Д. И. Менделеева, **1947**, вып. 2, 36.
87. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, М., ИЛ, 1957, часть 1.
88. Н. Шеппарт, Успехи спектроскопии, М., ИЛ, 1963, стр. 354—377.
89. К. Колърауш, Спектр комбинационного рассеяния, М., ИЛ, 1952, стр. 153—161.
90. S. Mizushima, J. Mogino, J. Watababe, T. Shimamoto, S. Yamaguchi, J. Chem. Phys., **17**, 591 (1949).
91. S. Mizushima, J. Mogino, M. Kubo, Phys. Ztschr., **38**, 459 (1937).
92. M. Dewar, J. Chem. Soc., **1946**, 406.
93. M. Dewar, The electronic Theories of organic Chemistry, Oxford, 1949, стр. 143.

94. D. H. Giusker, H. W. Thompson, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1407 (1953).
95. W. Haller, G. Jura, G. C. Pimentel, Там же, **22**, 947 (1954).
96. Ю. Г. Бородько, Я. К. Сырчин, *Ж. структ. химии*, **2**, 480 (1961).
97. S. Freed, K. M. Sancier, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1273 (1952).
98. R. S. Mulliken, Там же, **74**, 811 (1952).
99. В. А. Лишневский, Г. Б. Сергеев, *Кинетика и катализ*, **5**, 407 (1964).
100. А. Н. Теренин, *Усп. химии*, **24**, 121 (1955).
101. В. П. Парини, Там же, **31**, 822 (1962).
102. K. Hartley, H. A. Skinner, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 621 (1950).
103. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **19**, 14 (1951).
104. О. А. Реутов, *Теоретические основы органической химии*. Изд. МГУ, 1964, стр. 228.
105. Е. А. Шилов, Сб. Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 7.
106. Е. А. Шилов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 749.
107. Е. А. Шилов, *ЖПХ*, **22**, 734 (1949).
108. Е. А. Шилов, Ф. М. Вайнштейн, А. А. Ясников, *Кинетика и катализ*, **2**, 214, (1961).
109. Н. П. Каляев, Там же, **2**, 350 (1961).
110. Е. А. Шилов, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **7**, 420 (1962).
111. И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, *ДАН*, **67**, 671 (1949).
112. И. В. Смирнов-Замков, Е. А. Шилов, *ДАН*, **73**, 723 (1950).
113. Е. А. Шилов, И. В. Смирнов-Замков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1951**, 32.
114. P. D. Bartlett, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 466 (1936).
115. E. P. White, P. W. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1509.
116. J. Hartman, P. W. Robertson, Там же, **1939**, 891.
117. B. E. Swedlund, P. W. Robertson, Там же, **1947**, 630.
118. D. A. Evans, T. R. Watson, P. W. Robertson, Там же, **1950**, 1624.
119. H. P. Rothbaum, J. Ting, P. W. Robertson, Там же, **1948**, 980.
120. G. D. Morton, P. W. Robertson, Там же, **1945**, 129.
121. G. Ting, P. W. Robertson, Там же, **1947**, 628.
122. L. D. Swindale, B. E. Swedlund, P. W. Robertson, Там же, **1950**, 2191.
123. P. B. de la Mare, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **3**, 126 (1949).
124. А. А. Петров, *Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева*, **7**, 332 (1962).
125. H. J. Lucas, A. J. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2475 (1924).
126. C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1397.
127. R. E. Honig, *J. Chem. Phys.*, **16**, 105 (1948).
128. H. Hartmann, M. B. Svendsen, *Ztschr. physik. Chem.*, **11**, 16 (1957).
129. A. A. Morton и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2224 (1945).
130. C. J. Albisetti, M. G. Fisher, M. J. Hogsed, R. M. Joyce, Там же, **78**, 2637 (1956).
131. J. C. Sauer, G. N. Sausen, *J. Org. Chem.*, **27**, 2730 (1962).
132. E. M. Arnett, *J. Org. Chem.*, **25**, 324 (1960).
133. W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2589 (1961).
134. V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1516 (1961).
135. O. Aschan, *Översigt af Finska Vetenskops societete Förhandlingar*, **53**, № 1. 56 (1915—1916).
136. J. Burgin, G. Neagye, F. Rust, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 385 (1941).
137. Д. В. Тищенко, *ЖОХ*, **20**, 563 (1950).
138. Д. В. Тищенко, Б. В. Матвеев, *ЖОХ*, **20**, 896 (1950).
139. Д. Тищенко, Т. Данилова, *ЖОХ*, **20**, 998 (1950).
140. Д. Тищенко, А. Хованская, *ЖОХ*, **20**, 1003 (1950).
141. Н. А. Домин, Л. И. Ухова, *ЖОХ*, **21**, 522 (1951).
142. В. И. Есафов, *ЖОХ*, **15**, 1001 (1945).
143. W. Boekmüller, R. Jansen, *Ann.*, **542**, 166 (1939).
144. J. L. Franklin, *J. Chem. Educ.*, **40**, 284 (1963).
145. R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3364 (1948).
146. В. И. Исагуляин, В. В. Балашова, *Изв. вузов, Нефть и газ*, **6**, 67 (1958).
147. В. И. Исагуляин, В. В. Балашова, Труды межвузовской научно-техн. конф. по проблемам использования нефти и газа для химического синтеза и новых видов моторных топлив, Грозный, 1960, стр. 163.
148. В. И. Исагуляин, В. В. Балашова, *ЖПХ*, **33**, 2762 (1960).
149. J. W. Baker, W. S. Nathan, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1844.
150. J. W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1150.
151. E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 665 (1941).

152. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, М., ИЛ, 1959, стр. 534.
153. M. Dewar, H. Schmeising, Tetrahedron, **5**, 163 (1959).
154. M. Dewar, H. Schweising, Там же, **11**, 96, 841 (1960).
155. J. Vlog, S. Gortside, Nature, **184**, 313, 782 (1959).
156. Я. К. Сыркин, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 401 (1962).
157. T. Agnold, W. Lee, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5396 (1953).
158. E. E. Turner, M. M. Harris, Organic Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 1952, стр. 166.
159. J. C. Kuriacose, Indian J. Appl. Chem., **22**, 181 (1960).
160. G. Mayeur, J. C. Kuriacose, F. Escherd, G. E. Limido, Bull. Soc. Chim. France, **1961**, 625, 631.
161. B. В. Марковников, Ztschr. f. Chem. u. Pharm., **1870**, 423 (цит. по ¹⁹¹).
162. А. М. Зайцев, ЖРХО, **2**, 306 (1870).
163. L. Непту, Bull. Soc. chim., **26**, 23 (цит. по ¹⁶⁶).
164. А. М. Бутлеров, Lieb. Ann., **144**, 26 (1867).
165. A. Michael, J. prakt. Chem., **60**, 452 (1899).
166. К. А. Красуский, ЖРФХО, **31**, 867 (1899).
167. К. А. Красуский, ЖРФХО, **32**, 831 (1900).
168. L. Smith, Ztschr. phys. Chem., **93**, 59 (1919).
169. L. Henry, C. r., **142**, 494 (1906).
170. H. Moureau, M. Doddé, Bull. Soc. chim. France, **4**, 286 (1937).
171. A. Michael, V. L. Leighton, Ber., **39**, 2157 (1906).
172. L. Smith, S. Skyle, Acta chem. scand., **5**, 1415 (1951).
173. Б. А. Арбузов, В. М. Зороastrova, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 113.
174. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 708.
175. Н. П. Каляев, Е. А. Шилов, Ж. физ. химии, **13**, 1563 (1939).
176. D. Derbyshire, W. Waters, J. Chem. Soc., **1950**, 564, 573.
177. J. Ridd, J. Chem. Soc., **1955**, 1238.
178. P. de la Mare, A. Ketley, C. Verpon, J. Chem. Soc., **1954**, 1230.
179. S. G. Swain, A. Ketley, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3410 (1955).
180. Г. В. Купинская, Е. А. Шилов, ДАН СССР, **131**, 570 (1960).
181. Р. В. D. de la Mare, A. Salama, J. Chem. Soc., **1956**, 3337.
182. М. К. Р. Симонс, Цит. по ⁶³, стр. 387.
183. V. Gold, B. W. V. Hawes, J. Chem. Soc., **1951**, 2102.
184. P. Ballinger, P. B. D. de la Mare, Chem. and Ind., **1957**, 1545.
185. P. Ballinger, P. B. D. de la Mare, J. Chem. Soc., **1957**, 1481.
186. P. B. D. de la Mare, J. G. Pritchard, Там же, **1954**, 3910.
187. P. B. D. de la Mare, J. G. Pritchard, Там же, **1954**, 3992.
188. C. A. Bunton, Y. Pockier, H. Dahn, Chem. a. Ind., **1958**, 1516.
189. P. Ballinger, P. B. D. de la Mare, D. L. H. Williams, J. Chem. Soc., **1960**, 2467.
190. A. Z. Zielinski, J. Myszkowski, A. Czubowiez, Chem. Techn., **1962**, 456.
191. А. Умнова, ЖРФХО, **42**, 1530 (1910).
192. J. G. Traynham, O. S. Pascual, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2341 (1957).
193. J. G. Traynham, O. S. Pascual, Tetrahedron, **7**, 169 (1959).
194. P. B. D. de la Mare, P. G. Naylor, D. L. H. Williams, J. Chem. Soc., **1962**, 443.
195. H. Bodot, J. Jullien, Bull. Soc. Chim. France, **7**, 1488 (1962).
196. R. P. Smith, T. Rec, J. Magill, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2263 (1951).
197. P. B. D. de la Mare, P. W. Robertson, J. Chem. Soc., **1951**, 2838.
198. C. K. Ingold, E. H. Ingold, Там же, **1931**, 2354.
199. S. V. Anantakrishnan, C. K. Ingold, Там же, **1935**, 984, 1396.
200. P. W. Robertson, Там же, **1950**, 2191.
201. M. J. Blythell, P. W. Robertson, Там же, **1938**, 179.
202. P. B. D. de la Mare, P. W. Robertson, Там же, **1939**, 888.
203. A. B. Домбровский, Усп. химии, **22**, 777 (1953).
204. А. М. Бутлеров, ЖРФХО, **11**, 200 (1879).
205. И. Кондаков, ЖРФХО, **19**, 619 (1879).
206. И. Кондаков, Вег., **24**, 923 (1891).
207. А. Е. Фаворский, Сб. избр. трудов акад. Е. А. Фаворского, ОНТИ, Л., 1934, стр. 14, 355.
208. W. E. Vaughan, F. F. Rust, J. Am. Chem. Soc., **61**, 215 (1939).
209. P. D. Bartlett, G. L. Fraser, R. B. Woodward, Там же, **63**, 495 (1941).
210. Б. И. Есафов, ЖОХ, **17**, 1453 (1947).
211. З. А. Погоржельский, ЖРФХО, **36**, 1486 (1904).
212. E. A. Braude, C. J. Timmous, J. Chem. Soc., **1950**, 2000.

213. В. Н. Громеницкая, Г. И. Никишин, А. Д. Петров. ДАН, **118**, 497 (1958).
214. J. B. Coll, G. B. Kistiakowsky, A. Smith. J. Am. Chem. Soc., **60**, 2764 (1938).
215. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, В. П. Голендеев, Г. А. Корчагина. Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1964, вып. 3, 494.
216. В. А. Лишневский, Б. М. Ужинов, Г. Б. Сергеев. ДАН, **142**, 1116 (1962).
217. K. Ziegler, A. Spath, E. Schoaf, W. Schumann, E. Winkelman, Lieb. Ann., **551**, 80 (1942).
218. A. Wohl, Ber., **52**, 51 (1919).
219. A. Wohl, K. Jaschinskiowski, Ber., **54**, 476 (1921).
220. R. Buckles. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1157 (1949).
221. W. Baily, J. Bello. J. Org. Chem., **20**, 525 (1955).
222. С. С. Новиков, В. В. Севастьянова, А. А. Файзильберг. Усп. химии, **31**, 1417 (1962).
223. Е. А. Яржемская. Кандид. диссертация, ЛГОЛУ, Л., 1949 г.
224. Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии, ГХИ, Л., 1962, стр. 424.
225. M. Delepine, L. Ville. Bull. Soc. chim., France, **27**, 673 (1920).
226. M. Hanson, Th., C. Games. J. Chem. Soc., **1928**, 1955, 2979.
227. R. E. Busles, Long. J. Am. Chem. Soc., **73**, 998 (1951).
228. Я. А. Фиалков. Межгалоидные соединения. Изд. АН УССР, Киев, 1958, стр. 124.
229. P. B. D. de la Mare, S. Galandaueg. J. Chem. Soc., **1958**, 36.
230. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, В. П. Голендеев. Авт. свид. 164253 (21.8.1963); Бюлл. изобр., 1964, № 15, 11.
231. И. В. Бодриков. Кандид. диссертация ГПТИ им. Жданова, г. Горький, 1965; З. С. Смолян, И. В. Бодриков, В. П. Голендеев, Тр. по химии и химич. технол., Горький, 1964, вып. 2, 329.
232. D. Stanley, R. D. Bertlett. J. Am. Chem. Soc., **59**, 407 (1937).
233. А. В. Истомин. ЖРФХО, **36**, 1199 (1904).
234. В. Сорокин. ЖРФХО, **2**, 212 (1870); **3**, 192 (1871).
235. Н. А. Беляева. Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **5**, 117 (1960).
236. C. K. Ingold, M. S. Smith. J. Chem. Soc., **1931**, 2742.
237. Т. И. Темникова, З. А. Баскова, М. А. Хаймова. Сб. статей по общей химии, **2**, Изд. АН СССР, М.—Л., 1953, стр. 874.
238. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, Г. А. Корчагина. ЖХО, **35**, 933 (1965).
239. И. Л. Кунянц. Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 276 (1962).
240. И. Л. Кунянц, А. С. Герман, Б. А. Дяткин. Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1353.
241. W. Miller. J. Am. Chem. Soc., **70**, 431 (1948).
242. И. Л. Кунянц, А. И. Щекотихин, А. В. Фокин. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 282.
243. И. Л. Кунянц, Э. Г. Быховская. ДАН, **131**, 1338 (1960).
244. И. Л. Кунянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева. ДАН, **129**, 5761 (1959).
245. И. Л. Кунянц, Э. Г. Быховская. В. П. Фросин. ДАН, **127**, 337 (1959).
246. К. А. Гроб. Теоретическая органическая химия. М., ИЛ, 1963, стр. 146—159.
247. C. A. Grob, W. Baumapp, Hely. chim. acta, **38**, 594 (1955).
248. C. A. Grob. Experientia, **13**, 126 (1957).

Горьковский политехнический
ин-т им. А. А. Жданова