

УДК 547.311 : 547.422.22—31

РЕАКЦИИ ОКИСЕЙ АЛКЕНОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С РАСШИРЕНИЕМ ОКСИРАНОВОГО КОЛЬЦА

Л. Н. Гробов, А. П. Синеоков и В. С. Этлис

ОГЛАВЛЕНИЕ

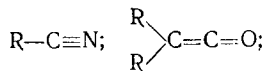
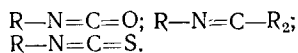
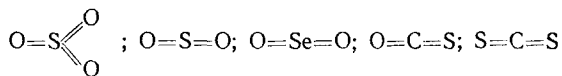
1. Введение	1574
2. Реакции с SO ₃ , SO ₂ и SeO ₂	1574
3. Реакции с сероокисью углерода и с сероуглеродом	1576
4. Реакции окисей алкенов с изотиоцианатами	1579
5. Взаимодействие алкеноксидов с соединениями, содержащими группы >C=N- , —C≡N— и >C=C=O	1581
6. Реакции окисей алкенов с изотиоцианатами	1582

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что окиси алкенов являются очень реакционноспособными соединениями. Их многочисленные реакции достаточно полно изучены и описаны в литературе ¹⁻⁴. Большинство реакций окисей алкенов сопровождается раскрытием эпоксидного кольца. Значительно меньше изучены реакции, сопровождающиеся расширением цикла. Среди этих реакций наиболее известны реакции димеризации окисей и реакции окисей с альдегидами и кетонами, приводящие к получению диоксоланов.

Изучена также реакция окисей с угольным ангидридом, приводящая к циклическим эфирам угольной кислоты. Этот процесс был осуществлен и в промышленном масштабе. Получающиеся алкенкарбонаты находят применение в органическом синтезе, в качестве растворителей и для получения полимеров. Методы получения алкенкарбонатов, их свойства и применение описаны в обзорах ⁵⁻⁶.

В настоящее время получены циклические продукты при реакции окисей и с некоторыми другими соединениями, содержащими кратные связи. Такими соединениями являются:

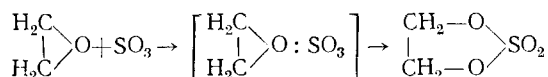


2. РЕАКЦИИ С SO₃, SO₂ И SeO₂

Окиси алкенов реагируют с ангидридами некоторых неорганических кислот, образуя циклические эфиры.

Так, при взаимодействии трехокиси серы с окисью этилена в диоксане был получен этиленсульфат. Предполагается, что первоначально об-

разуется координационное соединение трехокиси серы с окисью этилена, которое затем перегруппировывается в эфир ⁷:



Вместо диоксана можно применять *p*-оксатан ⁸. Циклические алкен-сульфаты, содержащие 2—6 атомов углерода, получают взаимодействием соответствующей окиси алкена с SO₃ в газовой фазе при 140°. В некоторых случаях реагенты разбавляют инертным газом. На 1 моль окиси берут 0,1—7,5 моля SO₃. Образовавшиеся циклические алкенсульфаты извлекают из реакционной смеси сублимацией ⁹.

Более подробно изучено присоединение к окисям алкенов сернистого ангидрида. При пропускании SO₂ в окись этилена при температуре ниже 0° образуется молекулярное соединение состава C₂H₄OSO₂ ¹⁰. Такое соединение используется для окуливания почв, так как температура кипения этого молекулярного соединения SO₂ с окисью этилена значительно выше (~20°), чем температура кипения составляющих компонентов.

Для получения этиленсульфита реакцию проводят при повышенной температуре как без катализатора, так и в присутствии различных катализаторов. Если реакцию проводят без катализатора, то смешанные в жидкой фазе и находящиеся под давлением окись этилена и сернистый ангидрид нагревают при 140°. Как указывается в патенте, исходные вещества реагируют при этом почти полностью ¹¹.

В качестве катализаторов процесса предложены пиридин, амины, амиды, фосфины ¹², а также соли четвертичных аммониевых оснований ^{13, 14}.

Образующийся в присутствии катализаторов полимер этиленсульфита деполимеризуют нагреванием при 140—150° ^{13, 15}. Термическим разложением полисульфита можно получить также пропиленсульфит, однако полициклогексенсульфит не дает мономерного продукта, а образует циклогександиол и цикlopентилальдегид.

Распад полисульфитов может также происходить под действием кислорода воздуха, перекисей и гидроперекисей, а также под действием УФ света даже при комнатной температуре. При такой инициированной деполимеризации удастся также получить и циклогексенсульфит из соответствующего полисульфита ¹⁶.

Метод может найти применение для синтеза таких циклических сульфитов, которые другим путем получить не представляется возможным. Так, например, прямым взаимодействием глицидола с SO₂ удалось получить 3-оксипропиленсульфит, не полученный ранее другим путем ¹⁴.

Для увеличения выхода этиленсульфита рекомендуется проводить реакцию окиси этилена с SO₂ в этиленсульфите или в смеси этиленсульфита с его полимером ¹⁷.

В качестве катализаторов реакции окиси этилена с SO₂ можно использовать также активированный уголь, окись алюминия, ZnCl₂, CuCl₂, CrCl₃, MnSO₄ и фосфаты при температуре 120—150°. В случае применения активированного угля (140—160°) наряду с этиленсульфитом образуется диоксан (в отношении 1 : 1) ¹⁸.

Диоксан образуется также при термическом разложении полиэтиленсульфита, полученного в присутствии солей четвертичных аммониевых оснований. Наряду с ним образуются ацетальдегид и вода ¹⁴.

Для получения циклических сульфитов предлагается также пропускать газообразные окиси алкенов с SO₂ в молекулярном соотношении

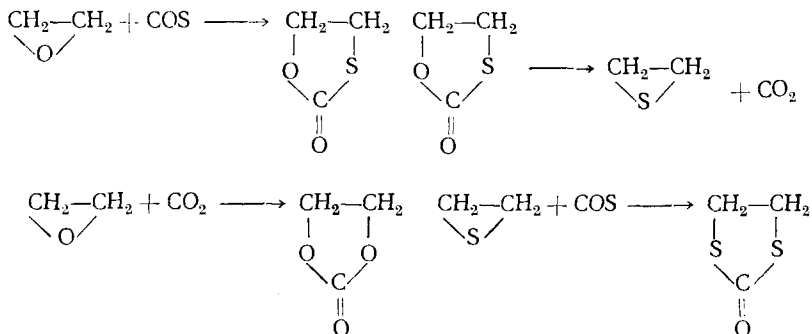
1:2 над катализаторами при 200° и давлении. Давление выбирают таким образом, чтобы продукт реакции улетучивался с катализатора вместе с непрореагировавшими исходными веществами. Катализатором в этом случае может быть активированный уголь, обработанный щелочью или AgNO_3 и затем щелочью. Применяют также катализаторы устойчивые к сере, например сульфиды никеля или вольфрама или их смесь. Из отходящих газов конденсируют циклический эфир. Можно также конденсировать получающийся эфир вместе с непрореагировавшими веществами и затем разделять смесь разгонкой¹⁹.

Другие методы получения циклических сульфитов и их свойства см.²⁰

Двуокись селена в присутствии тетраэтиламмонийбромида также присоединяется к некоторым окисям алкенов с образованием циклических эфиров селенистой кислоты²¹. Этим путем были получены этилен-, пропилен-, и 3-хлорпропиленселениты. Продукт взаимодействия SeO_2 с окисью циклогексена не удалось выделить в чистом виде. С окисью триметилен образуются, по-видимому, линейный полимерный эфир селенистой кислоты.

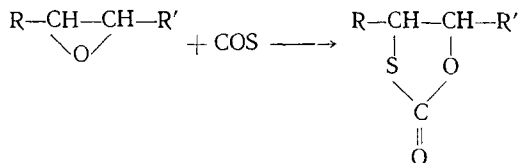
3. РЕАКЦИЯ С СЕРООКИСЬЮ УГЛЕРОДА И С СЕРОУГЛЕРОДОМ

Реакции сернистых аналогов угольного ангидрида, COS и CS_2 с окисями алкенов и свойства получающихся продуктов значительно менее изучены. При 150° под давлением в присутствии триметиламина из окиси этилена и COS образуется сополимер этилентиолкарбоната и этиленсульфида²²; в присутствии тетраэтиламмонийбромида образуются два продукта: этиленкарбонат и этилендитиолкарбонат^{23, 24}. Для объяснения их образования была предложена следующая схема:



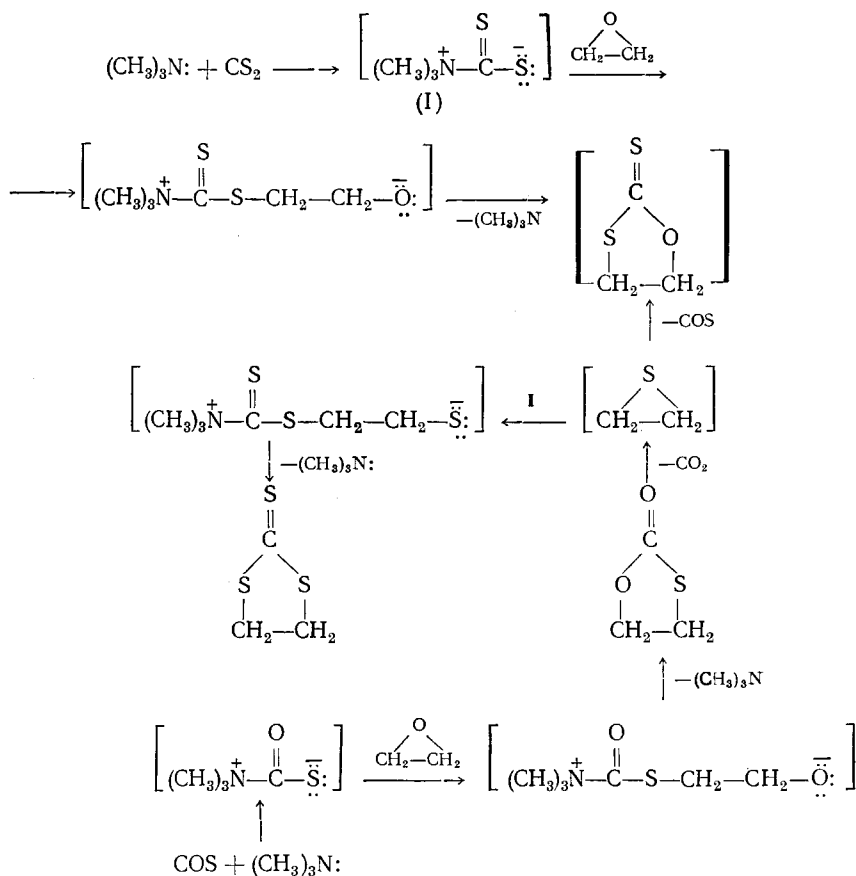
Было показано, что этиленмонотиолкарбонат в присутствии окиси этилена и кристаллического тетраэтиламмонийбромида действительно распадается на этиленсульфид и CO_2 при 40—50°²⁵.

При реакциях окиси пропилена, эпихлоргидрина^{23,24}, 1-хлор-2,3-эпоксибутана и 1,2-дихлор-3,4-эпоксибутана с сероокисью углерода образуется только один продукт по схеме:



Окись циклогексена и такие симметричные окиси, как 2,3-эпоксибутан и 1,4-дихлор-2,3-эпоксибутан, с сероокисью углерода не реагируют²⁶.

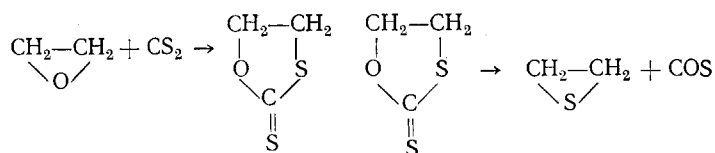
Сероуглерод также реагирует с окисями алкенов с расширением цикла. Этим способом Дарден и сотрудники^{27, 28} получили ряд алкентритиокарбонатов. Реакцию проводили в жидкой фазе под давлением азота при избытке окиси олефина. Максимальный выход этилентритиокарбоната был получен при молекулярном соотношении сероуглерод: окись этилена 1 : 2,5 в присутствии 0,5 мол. % триметиламина. Побочно образуются CO_2 и COS , причем количество образующегося CO_2 увеличивается с уменьшением отношения CS_2 : окись олефина:

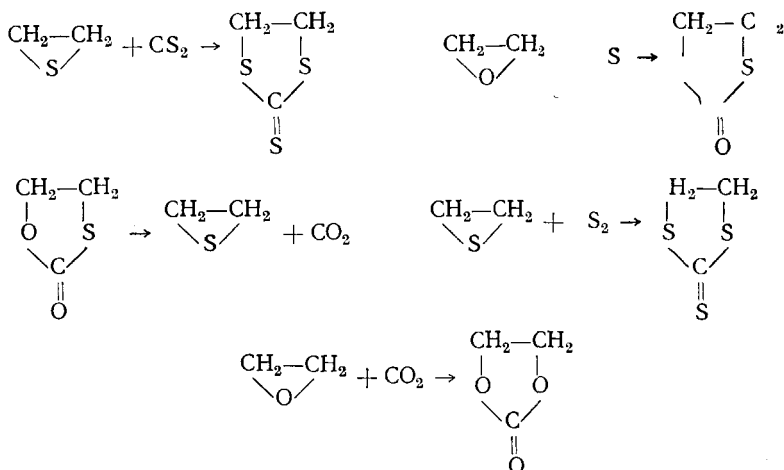


Этиленсульфид, промежуточное образование которого предполагается по этому механизму, не был выделен из продуктов реакции.

Этим же методом авторы получили пропиентритиокарбонат, циклоцентриокарбонат, фенилэтилентритиокарбонат и 4-циано-1,2-циклогексентритиокарбонат.

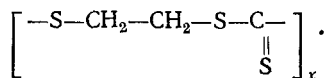
При эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ реакция протекает иначе. В этом случае из окиси этилена и CS_2 образуется смесь этилентритиокарбоната и этиленкарбоната в молекулярном соотношении 2 : 1²⁹. Их образование может быть представлено схемой³⁰:



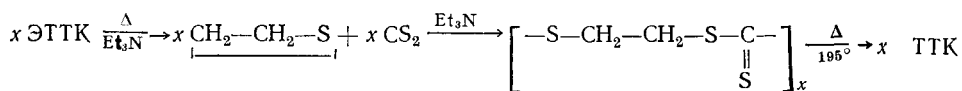


Отсутствие среди продуктов реакции этилендитиолкарбоната, который мог бы получиться за счет взаимодействия образующейся в процессе реакции COS с этиленсульфидом, указывает на то, что скорость взаимодействия последнего с CS_2 значительно больше скорости реакции с COS.

В связи с предложенной схемой реакции авторами была более подробно изучена реакция этиленсульфида с сероуглеродом. Реакцию проводили в присутствии триэтиламина в качестве катализатора. Оказалось, что температура оказывает значительное влияние на эту реакцию. Если при 100° единственным продуктом ее является этилентритиокарбонат, то при 25° кроме него образуется 37% сополимера этиленсульфида и сероуглерода состава:

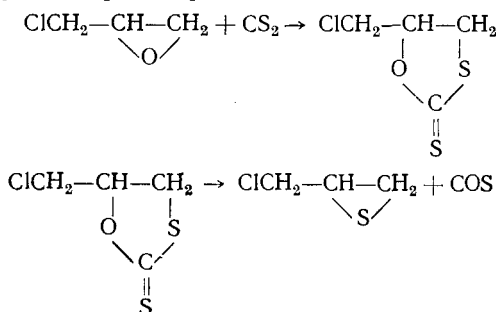


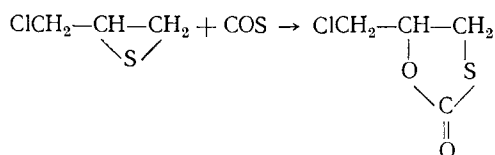
При $195-200^\circ$ этот сополимер разлагается с образованием этилентритиокарбоната. Все сказанное может быть представлено схемой (ЭТТК — этилентритиокарбонат)²⁹:



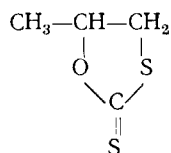
Распад первоначально получающегося этилендитиолкарбоната, происходящий в присутствии окиси и тетраэтиламмонийбромиды также был подтвержден экспериментально³¹.

При реакции эпихлоргидрина с сероуглеродом образуется 3-хлорпропиленмонотиолкарбонат и тиоэпихлоргидрин. Их образование может быть представлено следующим рядом реакций:



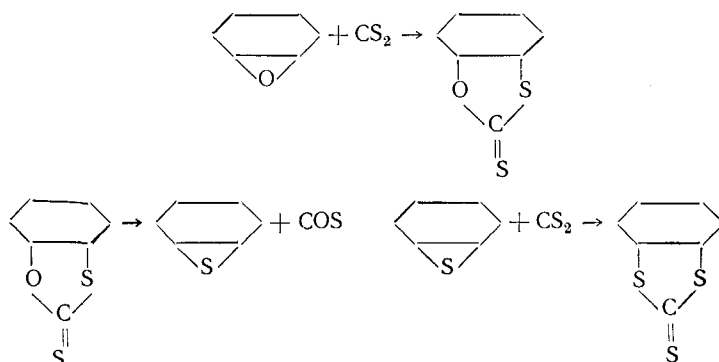


В качестве основного продукта реакции окиси пропилена с COS был выделен пропилентиолтионкарбонат строения:



Было выделено также небольшое количество этиленсульфида.

При реакции окиси циклогексена с сероуглеродом образуются циклогексентритиокарбонат, небольшое количество циклогексентиолтионкарбоната и сероокись углерода:



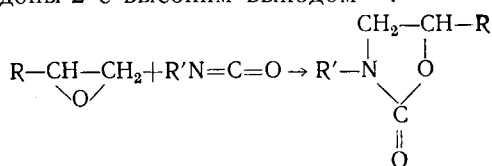
Реакции алкентиокарбонатов см. 32—52.

4. РЕАКЦИЯ ОКИСЕЙ АЛКЕНОВ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Окиси этилена, пропилена, стирола, эпихлоргидрин вызывают тримеризацию изоцианатов. Так, трифенилизоцианурат был получен при реакции окиси этилена с фенилизоцианатом при комнатной температуре и 100°⁵³. Тримеризация изоцианатов ускоряется в присутствии третичных аминов^{54—57}.

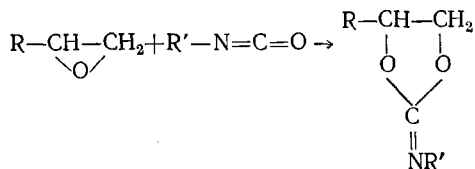
Каталитическое действие окисей в присутствии оснований обусловлено, вероятно, образованием биполярного иона $\text{>N}^+-\text{C}(\text{O}^-)-\text{C}(\text{O}^-)-\text{O}^-$, существование которого доказано экспериментально⁵⁸.

При проведении реакции изоцианатов с окисями алкенов в присутствии тетраэтиламмонийбромида или иодистого калия в диоксане, диметилформамиде или ацетонитриле при 150—200° были получены замещенные оксазолидоны-2 с высоким выходом⁵⁴:

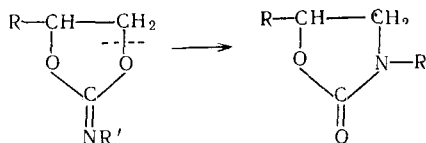


Оксазолидоны-2 были также получены взаимодействием фенилизоцианата и эпоксидов без растворителя при 180—200°⁵⁹⁻⁶¹. Катализаторами реакции служит пиридин, трибензиламин, хлористый цинк, хлористый литий, хлорное железо, динатрийфталат, щелочи, нафтенат свинца. Вместо эпоксидов в реакции с изоцианатами могут быть использованы карбонаты или сульфиты 1,2-диолюв, а также циклические карбонаты α -оксикислот и их сернистые и азотистые аналоги^{59, 61, 62}, распадающиеся при нагревании с образованием окисей олефинов. В указанных условиях всегда образуются 3,5-дизамещенные оксазолидоны-2, так как раскрытие эпоксидного или карбонатного кольца происходит у незамещенного атома углерода⁶¹. С высоким выходом 3-фенилоксазолидоны-2 были выделены при взаимодействии этиленкарбоната с изоцианатом при 130—160° в присутствии N-метилморфолина⁶³.

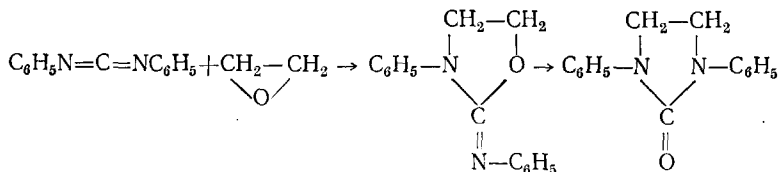
Из вышесказанного следует, что реакция между изоцианатами и эпоксидами протекает по связи N=C изоцианата. Однако при детальном исследовании данной реакции Гульбинс и Хаманн^{64, 65} показали, что первым актом реакции является присоединение окиси олефина по связи C=O изоцианата с промежуточным образованием 2-фенилимино-1,3-диоксолана:



который в условиях реакции перегруппировывается в оксазолидон-2. Это было доказано с помощью встречного синтеза. Из фенилизоцианидхлорида и динатрийгликолята был получен 2-фенилимино-1,3-диоксолан, который при нагревании до 200° в присутствии хлористого лития перегруппировывался в оксазолидон. Аналогичная реакция протекает при 100° под действием хлористого алюминия⁶⁶. Перегруппировка протекает таким образом, что диоксолановое кольцо разрывается между атомом кислорода и незамещенной CH₂-группой:

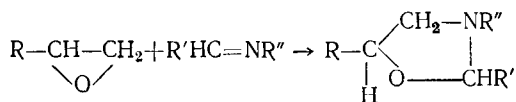


Карбодимиды по своей структуре и реакционной способности напоминают изоцианаты, поэтому при взаимодействии их с эпоксидами или алкенкарбонатами в присутствии хлористого лития, пиридина при 200° можно было ожидать образование замещенных иминооксазолидинов. Однако вместо этих продуктов выделены циклические мочевины, производные имидозолидона-2. Как показали Гульбинс и Хаманн⁶⁵, в данном случае первоначально образуется иминооксазолидин, который с разрывом связи C—O превращается в 1,3-дифенилимидозолидон-2:



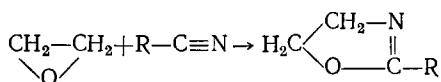
5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКЕНОКСИДОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГРУППЫ >C=N- , $\text{-C}\equiv\text{N}$ И >C=C=O

Реакции окисей алкенов с соединениями, содержащими связи >C=N- и $\text{-C}\equiv\text{N}$ были исследованы Ода и сотрудниками^{67, 68}. В присутствии четыреххлористого олова (5—10 мол.%) окиси этилена, пропилена и эпихлоргидрин присоединяются к основаниям Шиффа с образованием оксазолидинов:



Реакции проводили в четыреххлористом углероде при 10—20°. *N*-трет.-бутилазаметин реагирует с окисями олефинов с невысоким выходом в отсутствие катализатора, что можно объяснить его высокой нуклеофильностью. Применение в качестве катализатора трехфтористого бора привело к снижению выхода.

При взаимодействии окисей алкенов с нитрилами⁶⁸ были выделены ожидаемые оксазолины:



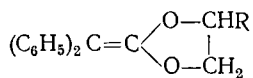
где $\text{R} = \text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}$.

Реакцию проводили в среде концентрированной серной кислоты при 5—10°. Наличие побочных реакций требовало применения двойного избытка эпоксида, но выход целевого продукта был очень низким (до 21%). В случае окиси пропилена и ацетонитрила выделены два изомерных оксазолина. Преимущественное раскрытие эпоксидного цикла у вторичного атома углерода свидетельствует о механизме $\text{S}_{\text{N}}1$, который включает атаку нитрила на ион карбония, что приводит к раскрытию кольца протонированного эпоксида.

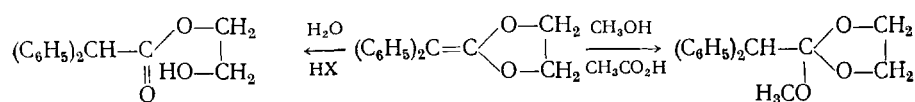
Дифенилацетонитрил реагирует с окисями этилена, пропилена в присутствии амида натрия с образованием имидактонов⁶⁵.

При наличии системы связей >C=C=O в кетенах можно ожидать образование продуктов их взаимодействия с эпоксидами как по связи C=C , так и по связи C=O .

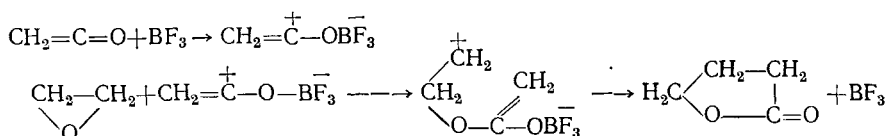
Дифенилкетен при взаимодействии с окисью стирола, с феноксипропенксидом, этилен- и пропиленкарбонатами при 180—200° в присутствии хлористого лития образует циклические ацетали дифенилкетена⁶⁵:



В ИК-спектрах полученных соединений наблюдалась сильная полоса поглощения при 6,05 μ (1653 cm^{-1}), обусловленная двойной C=C -связью; полосы поглощения карбонильной группы не было обнаружено. Строение ацеталей было подтверждено получением орто-эфира дифенилуксусной кислоты при взаимодействии ацетала из дифенилкетена и окиси этилена с метанолом в присутствии уксусной кислоты, а также образованием β -оксиэтилового эфира дифенилуксусной кислоты при гидролизе:



Таким образом, было доказано, что дифенилкетен реагирует с эпоксидами по связи $\text{C}=\text{O}$. Перегруппировка ацетала в γ -лактон не наблюдалась. В противоположность этому, Ода и сотрудники⁷⁰ показали, что алифатические и ароматические α -окиси реагируют с кетеном в присутствии эфира трехфтористого бора по связи $\text{C}=\text{C}$ с образованием γ -лактонов:

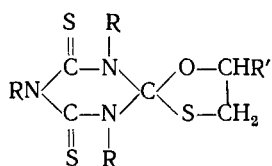


Лактоны получались с выходом $\sim 10\%$ при пропускании кетена в эфирный раствор эпоксида в присутствии 5 мол. % эфира трехфтористого бора при $5-50^\circ$. Таким путем из окисей этилена, пропилена, стирола и эпихлоргидрина были получены, соответственно, γ -бутиролактон, γ -валеролактон, γ -фенил- γ -бутиролактон и γ -хлорметил- γ -бутиролактон.

6. РЕАКЦИИ ОКИСЕЙ АЛКЕНОВ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ

Взаимодействие окисей алкенов с ближайшими сернистыми аналогами изоцианатов — изотиоцианатами протекает весьма своеобразно.

Простейший изотиоцианат — метилизотиоцианат — реагирует с окисью этилена в присутствии тетраэтиламмонийбромидом с образованием 1,3,5-триметилгексагидротриазин-2,6-дитион-4-спиро-2-оксатиолана-1,3⁷¹:

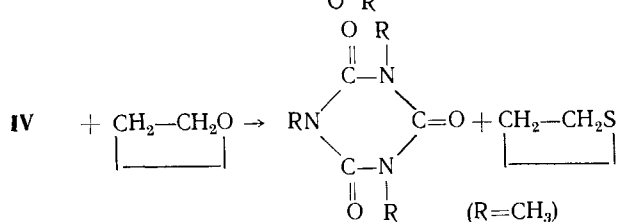
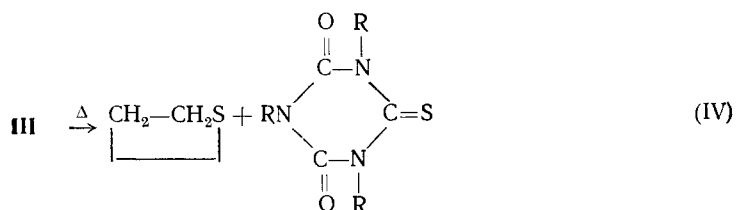
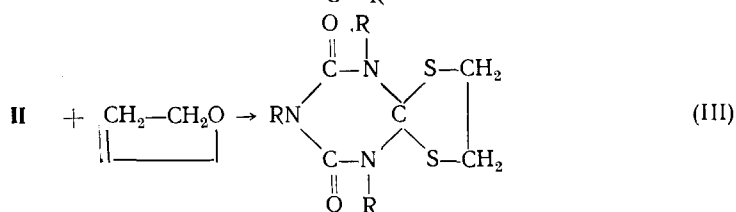
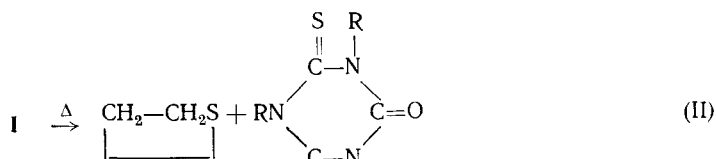
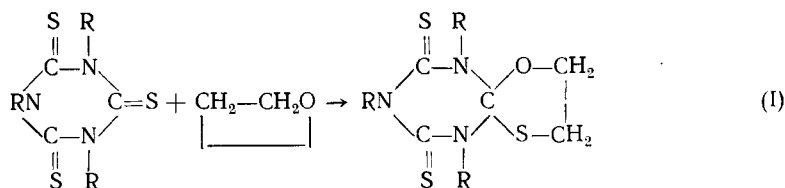


где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$.

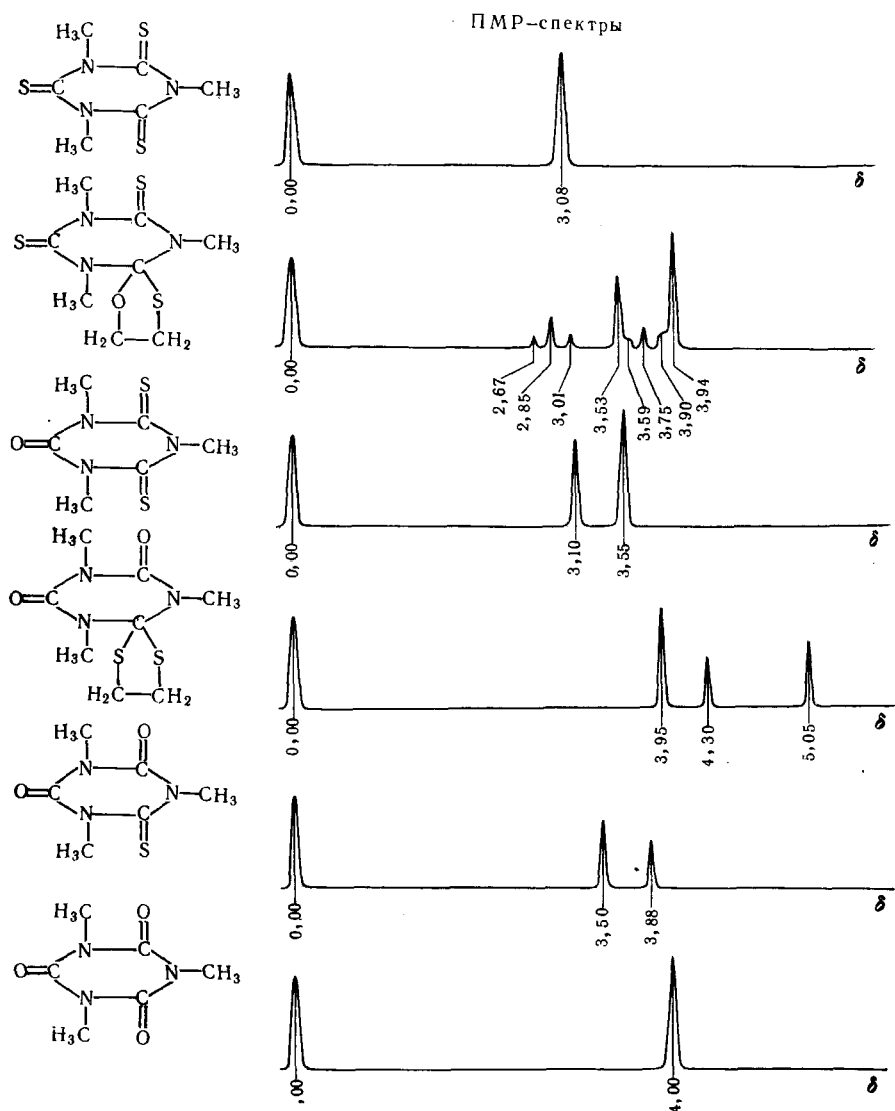
Данное соединение при нагревании в диоксане до 200° распадается с выделением этиленсульфида и триметилдитиоизоцианурата; окисление его азотной кислотой приводило к триметилизоцианурату. Было доказано, что получение спиранового соединения протекает через образование триметилового эфира тритиоизоциануровой кислоты, который затем реагирует по связи $\text{C}=\text{S}$ с окисью этилена⁷². Триметилтрितिоизоцианурат был получен тримеризацией метилизотиоцианата в растворе окисей в присутствии каталитических количеств триэтиламина или пиридина. Аналогичная реакция протекает также в растворе триэтиламина в присутствии каталитических количеств окисей алкенов, т. е. последние в сочетании с третичными аминами вызывают тримеризацию метилизотиоцианата. В отсутствие окисей реакция не проходит.

Выделенный триметилтрितिоизоцианурат вступает в реакцию с окисью этилена, пропилена, с эпихлоргидрином в присутствии тетраэтиламмонийбромидом.

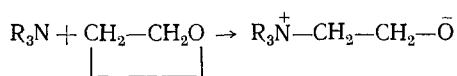
монийбромид с образованием соответствующих спирановых соединений, которые при нагревании до 200° распадаются на алкенсульфид и триметилдитиоизоцианурат⁷². При взаимодействии окиси пропилена с метилизотиоцианатом, наряду со спирановым соединением удается выделить тример метилизотиоцианата; увеличение продолжительности реакции приводит к получению только одного спиранового соединения⁷². Это лишний раз подтверждает, что в реакциях с окисями алкенов метилизотиоцианат сначала тримеризуется, а затем тример реагирует с окисью олефина по связи C=S. Продукт распада спирановых соединений — триметилдитиоизоцианурат также реагирует с окисью этилена по связи C=S с образованием нового спиранового соединения, при нагревании которого до 200° происходит выделение этиленсульфида и триметилового эфира монотиоизоциануровой кислоты. Последний при взаимодействии с окисью этилена через стадию спиранового соединения дает триметилизоцианурат. Таким образом, исходя из триметилтретиоизоцианурата был получен триметилизоцианурат, т. е. под действием окиси этилена произошла полная замена серы на кислород⁷²:



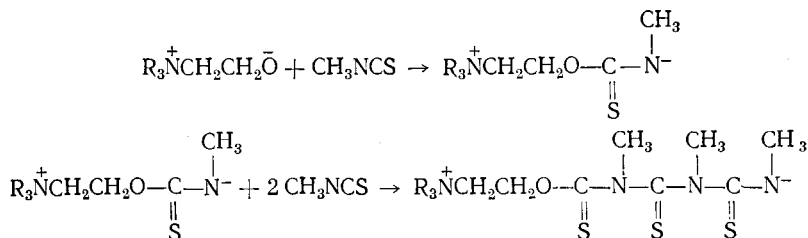
Строение всех полученных соединений подтверждено с помощью метода ПМР (рисунок)⁷³. Можно предположить, что механизм образования триметилтритиоизоцианурата и спиранового соединения аналогичен реакции три-



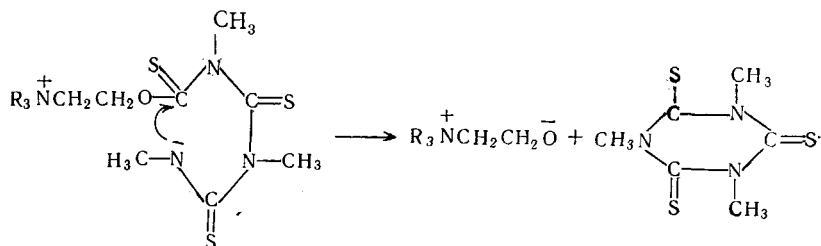
меризации изоцианатов. Катализирующее действие оказывает биполярный ион⁵⁸:



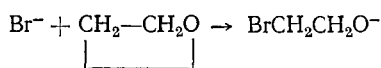
Образующийся ион присоединяется по связи $\text{—N}=\text{C}$ -изотиоцианата с образованием азотного аниона, который продолжает рост цепи до стадии тримера:



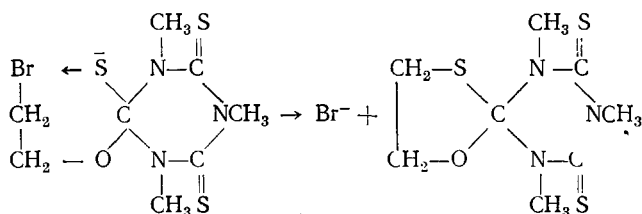
Затем с выделением исходного катализатора замыкается цикл:



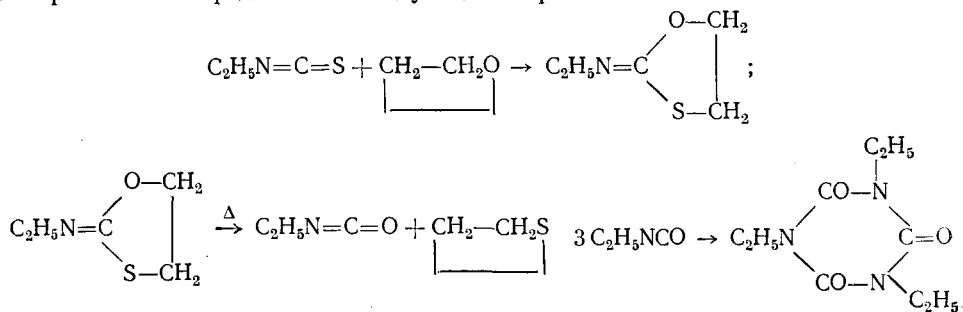
В присутствии тетраэтиламмонийбромида катализатором служит анион:



который катализирует реакцию тримеризации метилизотиоцианата. Полученный триметилтриэтилоксицианурат атакует анион по связи C=S, что приводит к аниону с отрицательным зарядом у атома серы, который замыкается в цикл с вытеснением бром-аниона:

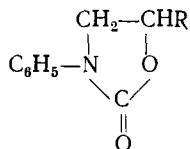


Ближайший гомолог метилизотиоцианата — этилизотиоцианат при взаимодействии с окисью этилена в присутствии тетраэтиламмонийбромида ведет себя несколько иначе. Наряду со спиранным соединением из реакционной массы был выделен триэтилизотиоцианурат⁷⁵ и этиленсульфид, образование которых можно представить следующим образом:

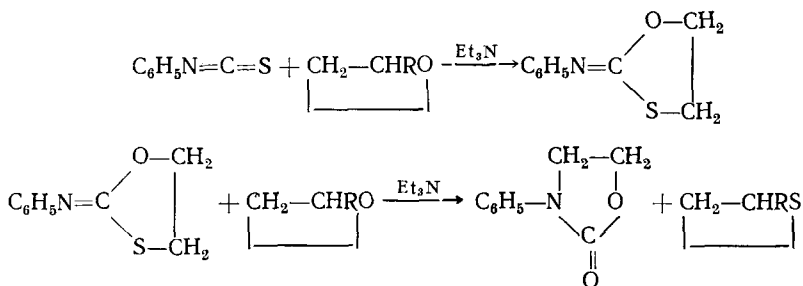


Известно, что окиси алкенов в сочетании с соединениями основного характера вызывают тримеризацию изоцианатов⁵⁴. В данном случае тримеризация происходит под влиянием сернистого аналога окиси этилена — этиленсульфида и следов триэтиламина.

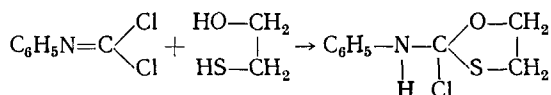
Фенилизотиоционат реагирует с окисями алкенов в присутствии триэтиламина с образованием соединений, не содержащих серу, — 3-фенилоксазолидонов-2⁷⁴:



где R=H, CH₃⁻, CH₂Cl⁻. Схему получения оксазолидонов-2 можно представить следующим образом:



Промежуточно образующийся 2-фенилимино-1-тио-3-оксолан легко реагирует с окисью алкена, давая оксазолидон и соответствующий алкенсульфид. Возможность протекания этой реакции подтверждается тем, что из фенилизотиоцианидхлорида и меркаптоэтанола в присутствии триэтиламина образуется 2-фенилимино-1-тио-3-оксолан⁷⁵, который при действии окиси этилена превращается в 3-фенилоксазолидон-2. При применении в качестве акцептора хлористого водорода пиридина указанная выше реакция между фенилиминофосгеном и меркаптоэтанолом приводила к получению 2-хлор-2-фениламино-1-тио-3-оксолана:



который также реагирует с окисью этилена с образованием 3-фенилоксазолидона-2⁷⁶. Реакция, вероятно, протекает через стадию образования 2-фенилимино-1-тио-3-оксолана.

Таким образом, при взаимодействии окисей алкенов с изотиоцианатами в системе двойных связей N=C=S под действием окисей раскрывается связь C=S.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Зимakov, Окись этилена, ГХИ, М.—Л., 1946.
2. Гетероциклические соединения, т. 1, гл. 1, М., ИЛ, 1953.
3. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, ГХИ, 1961.
4. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Ленинград, ГХИ, 1962.
5. W. J. Perrel, Ind. Eng. Chem., **50**, 767 (1958); Химия и химическая технология (органическая химия), **1959**, 28.

6. О. П. Коренькова, В. Б. Кваша, Хим. пром., **1961**, 625.
7. G. E. Ham, J. Org. Chem., **25**, 864 (1960).
8. G. E. Ham, Ам. пат. 3045027 (17.07.1962); РЖХим., **1964**, 1Н44П.
9. D. L. Klass, Ам. пат. 3100780; РЖХим., **1965**, 8Н74П.
10. F. Campbell, W. Fernelins, Ам. пат. 2381257 (7.08.1945); С. А., **40**, Р-1634 (1946).
11. Chemische Werke Hüls A. G., Англ. пат. 783561 (29.04.1955); J. Appl. Chem., **1959**, i-254.
12. Англ. пат. 670159 (16.04.1952); С. А., **47**, 2767i (1953).
13. В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Авт. свид. СССР № 128462 (3.07.1959); Бюл. изобр., **1960**, № 10.
14. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **31**, 1328 (1961).
15. M.-J. Viard, Пат. ФРГ 896488 (12.11.1953); РЖХим., **1956**, 30210П.
16. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **31**, 1322 (1961).
17. G. M. Gibson, C. R. Heald, D. J. Hartley; Англ. пат. 844104 (10.08.1960); РЖХим., **1960**, 10Л134.
18. H. U. Schimpfle, Пат. ГДР 11344, (12.03.1956); С. А., **53**, 11551 (1959).
19. H. Gruschke, Пат. ФРГ, 925473 (21.03.1955); РЖХим., **1956**, 59380.
20. H. F. von Woerden; Chem. Revs., **63**, 557 (1963).
21. В. С. Этлис, Л. М. Дегтярева, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **32**, 1508 (1962).
22. J. A. Durden, H. A. Stansbury, J. Org. Chem., **26**, 836 (1961).
23. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов; Ж. ВХО им. Менделеева, **6**, 588 (1961).
24. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **32**, 994 (1962).
25. В. С. Этлис, ЖОХ, **33**, 3378 (1963).
26. В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Г. А. Разуваев, ЖОХ, **32**, 2940 (1962).
27. J. A. Durden, H. A. Stansbury, W. H. Catlette, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3082 (1960).
28. H. A. Stansbury, J. A. Durden, W. H. Catlette, Ам. пат. 3124596 (10.03.1964); С. А., **60**, 13142a (1964).
29. В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Г. А. Разуваев, ДАН, **140**, 623 (1961).
30. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **33**, 1366 (1963).
31. В. С. Этлис, ЖОХ, **34**, 2996 (1964).
32. D. D. Reynolds, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4951 (1957).
33. D. D. Reynolds, Ам. пат. 2828318 (25.03.1958); РЖХим., **1960**, 78 341П.
34. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, J. Org. Chem., **26**, 5130 (1962).
35. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, Там же, **26**, 5109 (1962).
36. D. D. Reynolds, D. L. Fields, D. L. Johnson, Там же, **26**, 5116 (1962).
37. В. С. Этлис, Г. А. Разуваев, ДАН, **142**, 838 (1962).
38. G. A. Rasuvaev, W. S. Etlis, Revue de chimie, **7**, 1197 (1962).
39. A. Huseman, Lieb. Ann., **123**, 83 (1862).
40. В. С. Этлис, Г. А. Разуваев, ДАН, **143**, 633 (1962).
41. F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth, R. Emmot, J. Chem. Soc., **1953**, 292.
42. C. Warolin, R. Delaby, С. г., **240**, 204 (1955); РЖХим., **1955**, 43010.
43. R. Delaby, P. Piganol, C. Warolin, С. г., **230**, 1671 (1950).
44. I. T. Bashour, Ам. пат. 2662899 (15.12.1953); РЖХим., **1955**, 35731П.
45. F. Runge, Z. El-Hewechi, T. Eberhard, J. prakt. Chem., **7**, 279 (1959).
46. S. M. Igbal, L. N. Owen, J. Chem. Soc., **1960**, 1030.
47. Beilst., 4 Aufl., **19**, 100.
48. В. С. Этлис, ЖОХ, **34**, 2992.
49. W. Hentrich, C. Grundman, Герм. пат. 876018 (7.05.1953); С. А., **48**, 2314i (1954).
50. A. Luttringhaus, H. Goetze, Пат. ФРГ 912885 (3.06.1954); РЖХим., **1955**, 33600П.
51. M. I. Alastair, S. Geoffrey, Англ. пат. 932877 (31.07.1963); РЖХим., **1965**, 9К135П.
52. F. Runge, Z. El-Hewechi, J. prakt. Chem., **7**, 268; РЖХим., **1959**, 57160.
53. К. А. Красуский, М. Мовсум-Заде, ЖОХ, **6**, 1203 (1936).
54. J. I. Jones, N. G. Sazill, J. chem. Soc., **1957**, 4392.
55. G. P. Speranza, W. J. Peppel, J. Org. Chem., **23**, 1922 (1958).
56. J. Burkus, Там же, **27**, 474 (1962).
57. M. L. Weiner, Там же, **26**, 951 (1961).
58. W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, J. Chem. Soc., **1951**, 1589.
59. K. Gulbins, K. Hamann, Angew. Chem., **70**, 705 (1958).
60. S. Dixon, J. J. Verbanс, Ам. пат. 2977369 (28.03.1961); РЖХим., **1962**, 9Л153.
61. K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder, K. Hamann, Chem. Ber., **93**, 1975 (1960).

62. K. Gulbins, M. Roth, K. Hamann, *Angew. Chem.*, **73**, 434 (1961).
63. R. Tsuzuki, K. Ichikawa, M. Kase, *J. Org. Chem.*, **25**, 1009 (1960).
64. K. Gulbins, K. Hamann, *Angew. Chem.*, **73**, 434 (1961).
65. K. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.*, **94**, 3287 (1961).
66. T. Makaiyama, F. Fujisawa, H. Nohira, T. Hynagaji, *J. Org. Chem.*, **27**, 3337 (1962).
67. R. Oda, M. Okano, S. Tokiura, A. Miyasu, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, **35**, 1216 (1962).
68. R. Oda, M. Okano, S. Tokiura, F. Musumi, Там же, **35**, 1219 (1962).
69. J. Attenborough, J. Elki, O. Nema, K. Speyer, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 510.
70. R. Oda, S. Mumiyu, M. Okano, *J. Org. Chem.*, **26**, 1341 (1961).
71. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 737.
72. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Там же, **1964**, 2051.
73. Г. А. Разуваев, А. Н. Егорочкин, В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Там же, **1963**, 1518.
74. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, *ЖОХ*, **34**, 4018 (1964).
75. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, А. Г. Разуваев, *ЖОХ*, **34**, 4090 (1964).

Лаборатория стабилизации полимеров,
г. Горький