

УДК 547

## СОВЕТСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЗА 50 ЛЕТ

*Н. С. Зефиров*

Русская органическая химия давно завоевала почетное место в мировой науке. Широкую известность приобрели имена А. М. Бутлерова, В. В. Марковникова, Н. Н. Зинина, Е. Е. Вагнера, Н. Н. Меньшуткина. Россия имела сильные химические школы; в этой связи следует особенно отметить Казанскую химическую школу, выпустившую большую плеяду блестящих химиков-органиков, которым мировая наука обязана крупнейшими научными достижениями.

Несмотря на это, Советской стране пришлось за пятьдесят лет прородить грандиознейшую работу по развитию химической науки и промышленности. До революции химическая наука развивалась лишь в отдельных научных центрах, число химиков с высшим образованием составляло немногим более 1000; органическая химическая промышленность практически отсутствовала.

За пятьдесят лет в нашей стране была создана мощная химическая индустрия. В СССР буквально на пустом месте был создан ряд новых мощных производств — коксохимических, анилинокрасочных, нефтехимических, химико-фармацевтических и др. Это огромное строительство требовало больших усилий в деле освоения уже достигнутого зарубежного опыта. Вместе с тем наша страна показала исваторское решение различных вопросов строительства химической промышленности. Наиболее ярким примером является организация первого в мире производства синтетического каучука.

Бурное развитие органической химической промышленности в СССР основывалось на опыте и традициях русской и затем — советской органической химии. С другой стороны, с развитием химического производства органическая химия получила новый прочный фундамент. За годы Советской власти, широко открывшей двери учебных заведений, в нашей стране выросла громадная армия химиков-органиков. Произошло резкое расширение «географии» органической химии — в настоящее время помимо Москвы, Ленинграда, Казани, Киева, Томска, Харькова, Одессы, Риги, крупными научными центрами стали Горький, Куйбышев, Новосибирск, Иркутск, Владивосток, Ереван, Тбилиси, Баку, Ташкент и т. д.

Нет никакой возможности перечислить участников этого грандиозного дела. Отметим только, что за годы Советской власти выросли новые научные школы, имеющие мировую известность и определяющие развитие отдельных областей органической химии не только в нашей стране, но и во всем мире. В этой связи следует отметить школу Н. Д. Зелинского, разрабатывавшую многочисленные вопросы химии углеводородов и органического катализа, школу А. Е. Фаворского и С. В. Лебедева, развивавшую химию непредельных алифатических соединений, школу А. Е. Чичибабина, известную своими исследованиями в области гетероциклических соединений, школу А. Н. Несмеянова, разработавшую

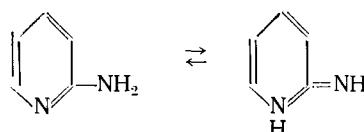
огромные разделы химии элементоорганических соединений и оформившую этот раздел органической химии в самостоятельную область, школу А. Е. Арбузова, получившую широкую известность трудами в области химии фосфороганических соединений.

Основу органической химии, как и любой другой науки, составляют ее теоретические представления. Русские химики всегда обращали особое внимание на фундаментальные закономерности. Достаточно назвать имена А. М. Бутлерова, создавшего структурную теорию, В. В. Марковникова, известного принципиальными исследованиями вопросов взаимного влияния атомов в молекуле, Н. Н. Меньшуткина, бывшего пионером применения кинетических методов исследования в органической химии. Эта традиция жива и в настоящее время.

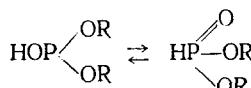
Отличительной особенностью современной органической химии является широкое применение методов смежных наук — физики и биологии. Несомненно, что достижения советских химиков в области физической химии, химии полимеров, химической физики существенно обогатили органическую химию как в области понимания существа химических превращений так и с методологической точки зрения. Рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящего обзора; однако в этой связи нельзя не упомянуть о развитии кинетики и теории цепных процессов в работах Н. Н. Семенова и его школы, работах В. А. Каргина, В. В. Коршака, С. С. Медведева, Б. А. Долгоплоска, Н. С. Ениколопяна, Г. Л. Слонимского в области химии полимеров, работы В. В. Воеводского и П. А. Блюменфельда по применению метода ЭПР, квантово-механические работы Я. К. Сыркина, М. Е. Дяткиной и др., работы по рентгеноструктурному анализу А. И. Китайгородского и др., работы по изучению реакций при высоких и сверхвысоких давлениях М. Г. Гоникберга и Б. С. Эльянова, электрохимические работы А. Н. Фрумкина и его школы, работы в области фотохимических процессов А. Н. Теренина, С. Г. Майрановского в области полярографии.

Большое значение имеют работы А. Н. Баха по окислению в биологических системах, биохимические работы И. Е. Северина, А. Н. Белозерского, А. С. Спирина, работы по химическому мутагенезу М. М. Дубинина, И. А. Раппопорта.

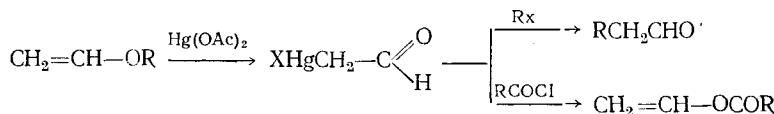
Советская органическая химия имеет большие принципиальные достижения в различных областях теоретической органической химии, связанные с изучением таутомерии и двойственной реакционной способности, механизмов органических реакций, скелетных перегруппировок, стереохимии и т. д. Как известно, явление таутомерии — равновесной изомерии было впервые рассмотрено А. М. Бутлеровым. Разработка проблемы таутомерии и тесно связанной с ней проблемы двойственной реакционной способности началась более 100 лет назад и продолжается поныне. Советские химики уделяли большое внимание этому вопросу. Так, в работах Чичибабина была открыта таутомерия 2-аминопиридина<sup>1</sup>:



Интересный новый вид таутомерии был изучен А. Е. Арбузовым на примере диалкилфосфитов<sup>2,3</sup>:



Особенно большое значение в этой области имеют работы А. Н. Несмиянова и М. И. Кабачника. Школой А. Н. Несмиянова широко изучалась двойственная реакционная способность металлоорганических соединений при отсутствии таутомерии. Так, в работах А. Н. Несмиянова, Р. Х. Фрейдлиной, А. Е. Борисова был получен большой круг непредельных соединений ртути, галлия, свинца, сурьмы, способных к двойственному реагированию и названных «квазикомплексными» соединениями в силу легкого элиминирования непредельного соединения под действием комплексообразователей<sup>4, 6</sup>. Несмияновым и Луценко был найден очень яркий случай двойственного реагирования нетаутомерных веществ на примере  $\beta$ -хлормеркурацетальдегида<sup>7-9</sup>.



Далее, Несмиянов и Сазонова изучили геометрические изомеры енолятов дифенилпропиомезитилена, что позволило сделать вывод об отсутствии таутомерного равновесия металлических енолятов с кетонной формой и получении С-алкильных форм при протекании реакции с «переносом реакционного центра»<sup>10-12</sup>. В этой серии исследований были впервые разграничены области таутомерии и двойственной реакционной способности, показано, что последняя шире первой: двойственная реакционная способность есть общее свойство соединений с сопряженными связями. В этих исследованиях было широко рассмотрено сопряжение тройных связей. В дальнейшем Несмиянов и Кабачник обобщили экспериментальный материал по вопросу о соотношении двойственной реакционной способности и таутомерии<sup>13</sup>. При этом было показано, что образование двух рядов производных возможно из одной формы; в этом случае двойственная реакционная способность является следствием особого электронного строения сопряженной системы (например,  $\pi, \sigma$ -сопряжение). Реакции  $\pi, \sigma$ -сопряженных систем широко изучаются в настоящее время И. Ф. Луценко (см. стр. 1941). Интересно отметить, что фрагментативный распад в реакциях карбониевых ионов, широко изучающийся школой Гроба<sup>14</sup>, является, по-видимому, дальнейшим развитием представлений о  $\pi, \sigma$ -сопряжении<sup>15</sup>. В настоящее время вопросы двойственного реагирования изучаются Новиковым и Тартаковским на примере производных тринитрометана<sup>16</sup>. Новый подход к проблеме двойственного реагирования енолятов ацетоуксусного эфира развивается Рейтовым, Белецкой и Курцем с привлечением концепции «нуклеоильного содействия» в реакциях металлоорганических соединений (см. стр. 1904)<sup>17</sup>.

Наибольшие достижения в области собственно таутомерии связаны с работами М. И. Кабачника и его школы. Применяя уравнения Бренстеда к прототропным таутомерным равновесиям, Кабачник развел количественную теорию таутомерии<sup>18, 19</sup>: были выведены основные соотношения, управляющие положением таутомерного равновесия в зависимости от кислотности форм:

$$K_T = \frac{k_{aI}}{k_{aII}} \cdot \frac{f_I}{f_{II}}$$

и отражающие влияние среды на положение равновесия:

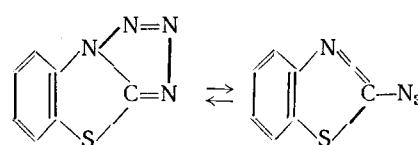
$$pK_{TSI} = pK_{TSII} + \text{const}$$

Эти два фундаментальных уравнения позволили понять такие зависимо-

сти, как соотношение кислотности и енолизуемости, дали теоретическое объяснение ранее найденным эмпирическим соотношениям, как например, формулы Мейера и Димрота<sup>18-21</sup>. Кабачник совместно со своими учениками Иоффе, Мастрюковой, Поликарповым, Гиляровым детально исследовал и вопросы таутомерии кето-енолов, лактим-лактамов, фосфорогранических тион-тиолов, диарил- и амидодиалкилфосфитов, фосфамидинов<sup>22-26</sup>. Используя количественные закономерности, найденные М. И. Кабачником, Шнейкер изучил таутомерию различных гетероциклических соединений, таких, как ациламинопиридины, аминотиазолы и т. д.<sup>27, 28</sup>.

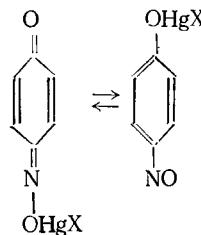
Применение корреляционных соотношений позволило Кабачнику и Мастрюковой объяснить отклонения от простой линейной зависимости типа Гамметта, для таутомерных систем и вывести новое уравнение, с помощью которого можно вычислять константы равновесия<sup>29</sup>.

Из других работ в области таутомерных превращений следует отметить работы Постовского по тетразол-азидной таутомерии<sup>30</sup>:



Отметим также работы Новикова, Файнзильберга и Тартаковского по изучению кислотного равновесия для полинитроалканов, где было показано отсутствие образования ациформ<sup>31</sup>.

Большой принципиальный интерес представляет металлотропия, открытая и изученная Несмияновым и Кравцовым на примере меркурированных нитрозофенолов<sup>32, 33</sup>.



Изучение механизмов органических реакций является одним из узловых вопросов органической химии; практически каждый химик-органик в той или иной мере сталкивается с этими вопросами. Здесь нет возможности перечислить эти многочисленные работы, в связи с чем мы остановимся на работах основных теоретических школ.

Самые разнообразные вопросы физической органической химии и механизмов реакций были изучены в работах О. А. Реутова, И. П. Белецкой и их учеников. Основные их работы посвящены изучению механизмов реакций электрофильного замещения на примере ртутьорганических соединений. Комбинированное исследование стереохимии (начатое совместно с А. Н. Несмияновым)<sup>34</sup> и кинетики замещения насыщенных ртутьорганических соединений позволило сформулировать правило о сохранении конфигурации в реакциях, протекающих по механизму  $S_E2$ <sup>34-39</sup>. Это правило в настоящее время может применяться для установления конфигурации различных функциональных производных ртути<sup>40, 41</sup>.

Кинетическое изучение реакций электрофильного замещения ртутьорганических соединений алифатического, ароматического, олефинового

рядов позволило найти общие закономерности в реакциях электрофильного замещения у атомов углерода, находящихся в различных состояниях гибридизации. Показано, что изменение структуры или среды приводит к изменению бимолекулярного механизма реакции на мономолекулярный типа  $S_E1$ <sup>37, 42-44</sup>. Удалось реализовать механизм типа  $S_E1$  у всех изученных типов атомов углерода. Особенно интересен факт сохранения конфигурации у олефинового атома углерода, в соответствии с правилом Несмейнова — Борисова, о котором будет сказано ниже, не только в реакциях  $S_E2$ , но и в реакциях, протекающих по механизму  $S_E1$ .

В результате изучения большого экспериментального материала создана концепция «внешнего» и «внутреннего» нуклеофильного катализа и показано, что катализ последнего типа играет решающую роль в осуществлении реакций электрофильного замещения в ряду несимметричных ртутьорганических соединений. Эта концепция, по-видимому, имеет общее значение в реакциях металлоорганических соединений<sup>33</sup>. Отметим здесь, что сходные представления о роли комплексообразования для реакций элементоорганических соединений развиваются Охлобыстиным<sup>45</sup>.

О. А. Реутов, И. П. Белецкая и К. П. Бутин осуществили исследование механизмов полярографического восстановления различных типов ртутьорганических соединений и показали возможность корреляции параметров электрохимического восстановления  $aE^{1/2}$  симметричных ртутьорганических соединений  $R_2Hg$  с  $pK_a$  соответствующих углеводородов  $R—H$ . На основании полученной корреляции была создана наиболее полная шкала кислотности углеводородов<sup>46</sup>. В этой связи следует также отметить систематические работы в области полярографии органических соединений, проводимые Майрановским<sup>47</sup> и Стадилем<sup>48</sup>.

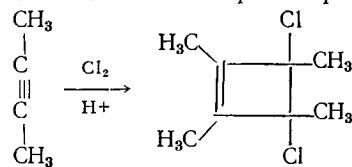
Шатенштейн и сотрудники проводят огромную работу по установлению кислотности углеводородов с помощью изучения реакции изотопного обмена в системе аммиак — амид калия<sup>49, 50</sup>. Впервые в этих работах была высказана мысль о том, что реакции изотопного обмена и реакции металлирования относятся к общему типу протофильтных реакций, в которых лимитирующей стадией является отрыв протона и образование карбаниона. Работами А. И. Шатенштейна начато систематическое исследование влияния растворителя и структурных факторов в различных анионных реакциях (изотопный обмен, металлирование, реакции Вюрца, образование анион-радикалов) и показана исключительная роль специфической сольватации во всех рассматриваемых процессах.

Значение изотопных методов для изучения механизмов реакций трудно переоценить. Основоположниками этого метода в СССР стали А. И. Бродский, Г. П. Миклухин, А. И. Шатенштейн. Отметим также систематические исследования по дейтерообмену в углеводородах, проведенные Курсановым, Сеткиной, Парнес<sup>51, 52</sup>. Большая серия работ этих исследователей была посвящена изучению гидридных перемещений. Следует отметить также работы Грагерова по изучению механизмов реакций изотопным методом<sup>53, 54</sup>.

Под руководством Б. А. Арбузова была развернута широкая работа по изучению органических соединений физико-химическими методами. Так, с помощью измерения парахора Б. А. Арбузову удалось выяснить ряд тонкостей структуры эфиров фосфорной, ортоугольной, ортотремневой, муравьиной, фосфиновых кислот, изучить характер межмолекулярного взаимодействия. Проводятся интересные работы по изучению реакции термографическим методом. Совместно с Верещагиным ведутся систематические исследования конфигурации аддуктов диенового синтеза методом дипольных моментов<sup>55</sup>. Наконец, следует отметить, что Б. А. Арбузов и Ю. Ю. Самитов были в СССР пионерами в использовании

метода ЯМР в органической химии. Большая серия работ этих авторов касается изучения конформаций  $\alpha$ -окисей терпенового ряда, 1,3-диоксанов, циклических сульфитов и т. д.

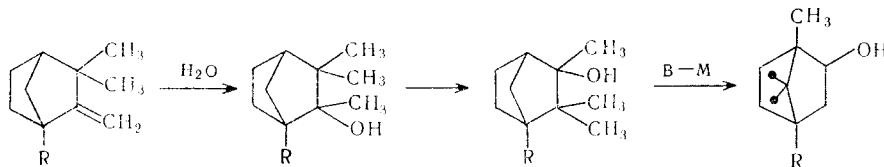
Систематическое кинетическое изучение реакции присоединения к олефинам проводилось Е. А. Шиловым и его учеником Смирновым-Замковым. Изучение этих процессов позволило Шилову сформулировать общие принципы протекания реакций через циклические переходные состояния<sup>58, 59</sup>. Впервые в работах этой школы была наглядно продемонстрирована важная роль тримолекулярных комплексов в гетеролитических реакциях. Большой интерес представляет найденная Смирновым-Замковым реакция димеризации ацетиленов при хлорировании<sup>60</sup>:



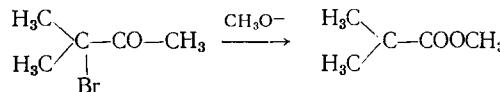
Такие нетермические реакции циклоприсоединения представляют большой синтетический и теоретический интерес.

В настоящее время для решения многих теоретических вопросов, связанных с механизмами реакций, широко используются корреляционные уравнения. В работах Пальма<sup>61</sup> был теоретически обоснован принцип линейности свободных энергий, лежащий в основе этих уравнений. Широкое использование получили корреляционные уравнения для выяснения тонких вопросов электронного строения, реакционной способности, передачи электронных эффектов в работах А. Н. Несмиянова, Э. Г. Пере-валовой, С. И. Губкина, М. И. Кабачника, Т. А. Маstryukовой и В. А. Гилярова, Л. М. Литвиненко, Ю. А. Жданова и В. И. Минкина.

Перегруппировки всегда привлекали внимание химиков. Русские учёные внесли громадный вклад в эту область органической химии, достаточно вспомнить «именные» перегруппировки Вагнера, Арбузова, Демьянова. В работах Наметкина и его учеников была открыта новая скелетная перегруппировка, носящая имя этого исследователя<sup>62</sup>:



Громадное синтетическое значение имеет перегруппировка галоид-кетонов, открытая Фаворским<sup>63</sup> и носящая его имя<sup>64</sup>.

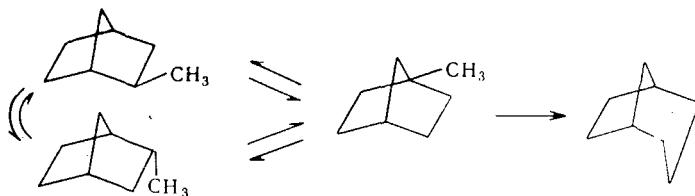


Эта перегруппировка широко используется для синтеза разнообразных полициклических и каркасных структур; упомянем, что синтез кубана включает на двух стадиях перегруппировку Фаворского<sup>65</sup>.

Не случайно, что ученики Фаворского уделяют много внимания изучению скелетных перегруппировок и связанных с этим вопросов. Общеизвестны обширные исследования в области молекулярных перегруппировок, проведенные Даниловым, Венус-Даниловой<sup>66</sup>, Темниковой<sup>67</sup>.

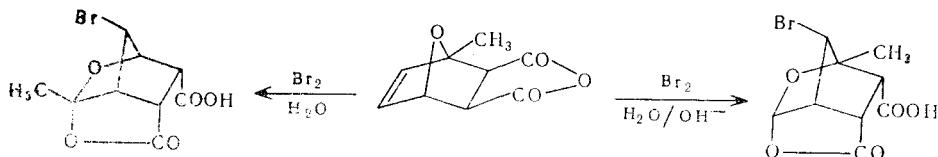
В работах последних лет большое внимание уделяется тонким аспектам механизма скелетных перегруппировок. Так, в работах Реутова и Шаткиной было показано, что при дезаминировании пропиламина скелетная перегруппировка не имеет места; наблюдаемое распределение изотопной метки указывает только на протекание 1,3-гидридного сдвига<sup>68</sup>. В дальнейшем Реутов и Бундель развернули работы по детальному изучению карбоний-ионовых перегруппировок<sup>69, 70</sup>.

А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова и Е. М. Мильвицкая<sup>71-73</sup> исследовали перегруппировки бициклических углеводородов под влиянием кислых, щелочных и металлических катализаторов. Приведем в качестве примера изомеризацию 2-метилнорборнана, протекающую по схеме:

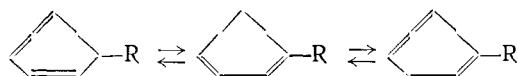


Аналогичным образом были изучены перегруппировки бициклических углеводородов, содержащих восемь и девять атомов углерода<sup>74</sup>.

В работах Юрьева и Зефирова был изучен круг вопросов, связанных с факторами, определяющими скелетную перегруппировку в реакциях присоединения по двойной связи и при раскрытии  $\alpha$ -окисей<sup>75, 76</sup>:



Интересные исследования в области, которая в настоящее время объединяется названием «валентная таутомерия и изомеризация», проведены В. А. Мироновым и А. Н. Елизаровой. Ими была изучена миграция двойных связей в циклопентадиене и его различных гомологах и показано, что при низких температурах (в зависимости от типа и степени замещения) замещенные циклопентадиены, в том числе и дейтериоциклопентадиен, могут существовать в виде одного из изомеров с фиксированным положением двойных связей. При повышении температуры осуществляется миграция двойных связей, которая в случае замещения циклопентадиенов приводит к структурным изомерам:

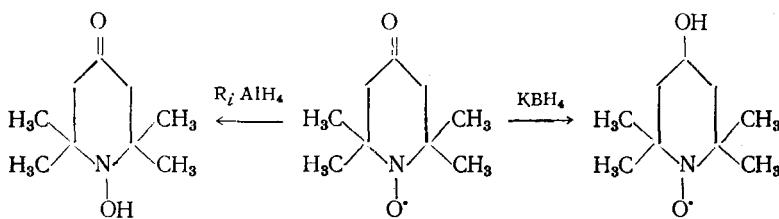


Такая изомеризация происходит ступенчато, и в ряде случаев можно выделить отдельные структурные изомеры. Интересно, что реакцию диено-вого синтеза циклопентадиенов с малеиновым ангидридом можно провести без изомеризации двойных связей<sup>77-78</sup>.

Следует отметить теоретические работы Н. Н. Ворожцова мл. и В. А. Коптюга по перегруппировкам в ароматических системах. Широкое использование физических методов и, в частности, метода меченых атомов и ЯМР позволило детально изучить различные перегруппировки в ароматических системах, связанные с миграцией протона, алкильных

групп, выяснить роль кислых катализаторов. Широкое использование кинетических методов позволило получить ряд принципиальных данных о механизмах нуклеофильного замещения галоида, сульфо- и нитрогрупп. Особый интерес представляет изучение миграции метильных групп в полиметилбензолногеновых ионах<sup>79, 80</sup>.

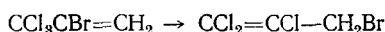
Важная роль свободных радикалов для самых разнообразных химических процессов теперь общеизвестна. Отметим, что в области химии стабильных свободных радикалов большую роль сыграли труды А. Е. Чичибабина предреволюционного периода. Работы по синтезу и изучению свойств стабильных радикалов продолжаются и в настоящее время; отметим в связи с этим работы Неймана и Розанцева по химии иминоксильных свободных радикалов<sup>81</sup>. Эти авторы впервые показали возможность осуществления химических превращений этих соединений без затрагивания неспаренного электрона:



Неустойчивые свободные радикалы давно изучаются школой Н. Н. Семенова; благодаря этим исследованиям кинетика цепных газовых реакций по глубине изученности далеко опередила все другие классы органических реакций.

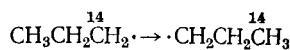
Исследование жидкофазных радикальных реакций начато в СССР в работах Разуваева и Котона на примере термического разложения ртутьорганических соединений<sup>82</sup>. В дальнейшем Г. А. Разуваевым были систематически изучены самые разнообразные вопросы, связанные с химией свободных радикалов в растворах. В качестве источников свободных радикалов были изучены реакции фотолиза и термолиза органических производных лития, цинка, ртути, алюминия, титана, кремния, олова, свинца<sup>83-85</sup>. Изучены вопросы, связанные с механизмом окисления органических производных магния, цинка, кадмия, бора, алюминия, ртути.

Большая серия работ Р. Х. Фрейдлиной и сотрудников посвящена изучению перегруппировок радикалов в растворах. До этих работ сама возможность скелетных изомеризаций радикалов в растворах ставилась под сомнение. Исследования Несмиянова и Фрейдлиной показали, что группа CCl<sub>3</sub> активна в реакциях гомолитического характера<sup>86</sup>. При детальном изучении реакции хлорирования углеводородов были найдены многочисленные случаи гомолитических перегруппировок, как, например:



В дальнейшем был вскрыт общий характер гомолитических перегруппировок<sup>87</sup>. Интересно, что гомолитические перегруппировки с 1,2-миграцией хлора были обнаружены при процессах полимеризации трихлорэтилена<sup>88</sup>.

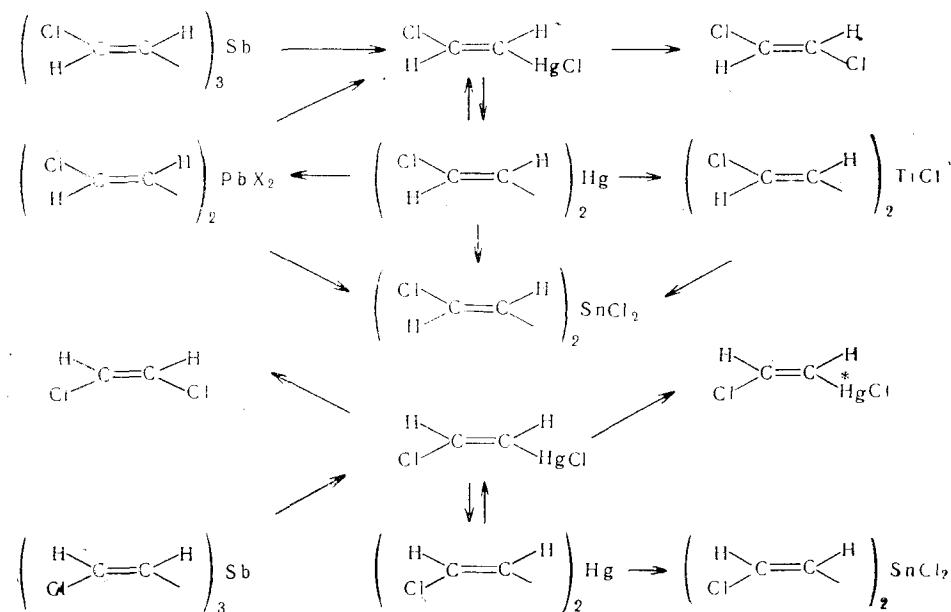
Отметим также, что Реутов и Шаткина нашли, что пропильный радикал, образующийся при термическом разложении перекиси бутирила, меченный по  $\alpha$ -месту, в растворе претерпевает перегруппировку (на 4%) с 1,3-миграцией водорода<sup>89</sup>:



Стереохимические работы, выполненные в Советском Союзе, касаются самых различных аспектов этой области. Здесь прежде всего следует отметить работы А. П. Терентьева и его учеников. Так, Терентьевым и Клабуновским показана принципиальная возможность протекания асимметрического катализитического синтеза на левой и правой кристаллической модификации кварца<sup>90, 91</sup>. В работах Терентьева и Потапова впервые в СССР был использован спектрополяриметрический метод исследования самых разнообразных соединений (азотсодержащие гетероциклы, шиффовы основания и т. д.)<sup>92-95</sup>. При исследовании дисперсии вращения (ДВ) шиффовых оснований эти авторы обнаружили сложную зависимость хода кривых ДВ от растворителя. Эта зависимость использовалась для выяснения тонких особенностей строения ряда соединений, характера сольватации и т. д. В сочетании с методами восстановления спектрополяриметрия успешно используется для анализа парфюмерных и пищевых продуктов.

Отметим также работы Камая и Клабуновского по разделению производных мышьяка адсорбцией на кварце<sup>96, 97</sup>; Левченко и Козлова по разделению на антиподы производных четырехзамещенной серы<sup>98</sup>.

Стереохимия реакций электрофильного замещения подробно рассмотрена в работах А. Н. Несмиянова. На обширном экспериментальном материале Несмиянов и Борисов показали, что реакции гомолитического и электрофильного замещения у олефинового атома углерода протекают с сохранением конфигурации<sup>99-104</sup>:

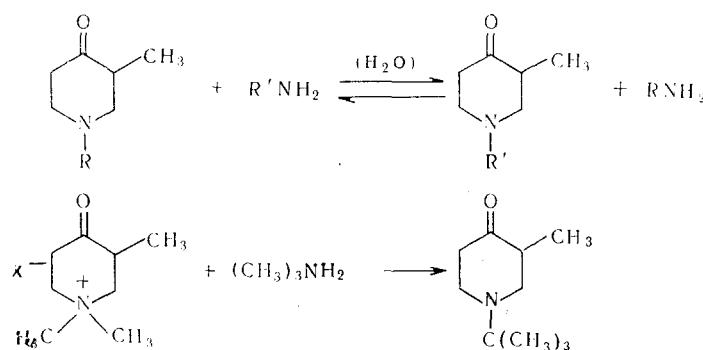


О стереохимических работах О. А. Реутова в области электрофильного замещения упоминалось выше.

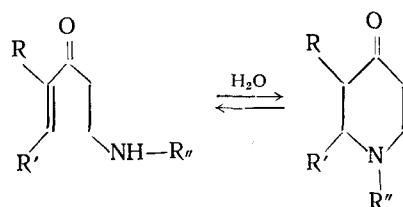
Назаров, Кучеров и их ученики посвятили ряд исследований изучению пространственной и структурной направленности реакции диенового синтеза<sup>105</sup>. В дальнейшем В. Ф. Кучеров, Н. Я. Григорьева, В. М. Андреев, Э. П. Серебряков, А. С. Онищенко широко изучили влияние конформационных факторов на сопряжение непредельных группировок в циклических системах, на направление первоначальной атаки в реакциях

присоединения по кратной связи в моно-, ди- и трициклических системах, изучена стереохимия эпоксидирования, бромирования производных норборнена, циклогексена, непредельных производных декалина, гидриндана и т. д.<sup>106-108</sup>.

В своих работах Кучеров и Мицрюков исследовали влияние конформационного равновесия на реакционную способность производных пиперидина<sup>109-111</sup>. Ими была найдена уникальная по своей легкости реакция «аминообмена» в пиперидонах<sup>111</sup>:

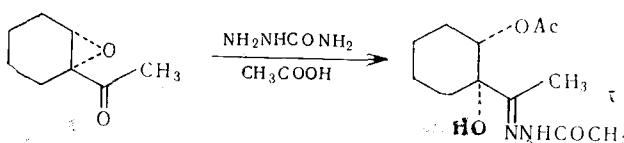


Мицрюков подробно изучил обратимую циклизацию  $\alpha,\beta$ -непредельных аминокетонов как функцию заместителя<sup>112</sup>:



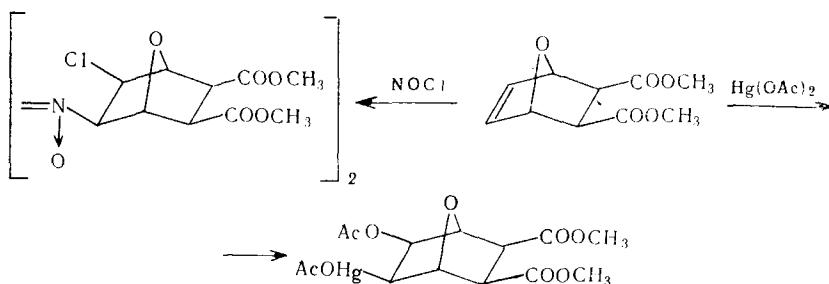
Особый интерес представляют работы В. Ф. Кучерова, А. В. Семеновского и В. А. Смита по кислотной циклизации изопреноидов. При этом удалось подобрать такие экспериментальные условия (нитропарафины, 100%-ная серная кислота), когда циклизация протекает с высоким выходом и структурно однозначно. Подбирая катализаторы, инициирующие циклизацию, авторы смогли провести полностью стереоспецифичный процесс по всем центрам и таким образом смоделировать процесс биологической циклизации терпеноидов<sup>113</sup>.

Стереохимические работы А. А. Ахрема и его сотрудников в основном развиваются по двум направлениям. С одной стороны, это изучение стереохимии нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Ахрем и Камерницкий на большом экспериментальном материале рассмотрели влияние на стереохимию нуклеофильного присоединения таких факторов, как конформация исходной молекулы, диполь-дипольное взаимодействие функциональных групп и атакующего агента и т. д.<sup>114, 115</sup>. Второе направление связано с изучением интересной реакции *цис*-раскрытия  $\alpha$ -окисного кольца в кетоокисях под действием различных нуклеофильных агентов. Изучение механизма этих реакций показало, что, вероятно, имеет место двухступенчатый процесс с обращением конфигурации на каждой стадии:



Эта реакция находит применение в химии стероидов<sup>116, 117</sup>.

В работах Юрьева и Зефирова<sup>118, 119</sup> изучалась стереохимия присоединения электрофильных агентов по двойной связи в системе 7-оксабицикло-[2,2,1]-гептена. При этом были найдены случаи *цис*-присоединения слабых электрофильных агентов по двойной связи:



Обобщение данных по стереохимии и направлению электрофильного присоединения позволило этим авторам высказать общую концепцию о зависимости конфигурации продуктов присоединения от типа олефина, электрофильности атакующего агента, нуклеофильности аниона, полярности растворителя и дополнительной стабилизации промежуточного карбкатионного состояния заместителем<sup>119–121</sup>.

В работах М. М. Шемякина, Л. Д. Бергельсона показано, что стереохимическое протекание реакции Виттига зависит от экспериментальных условий. Авторы разработали такой вариант этой реакции, который приводит почти исключительно к *цис*-олефинам. В дальнейшем эта реакция была широко использована для синтеза разнообразных природных непредельных жирных кислот<sup>122</sup>, как, например:



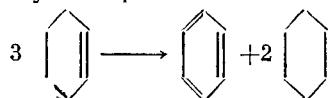
Фундамент химии углеводородов был заложен в нашей стране трудаами школ Н. Д. Зелинского и А. Е. Фаворского. Работы Зелинского в этой области чрезвычайно разнообразны. Комплексное применение химических и физико-химических методов позволило Н. Д. Зелинскому, С. С. Наметкину, Н. И. Шуйкину, Ю. К. Юрьеву изучить состав бензинов всех основных нефтеносных районов нашей страны. При этом были улучшены старые и разработаны принципиально новые методы очистки и переработки нефти, что позволило превратить ее в перспективный исходный материал для синтеза разнообразных функциональных производных. Все многообразие этих соединений Зелинский объединял выражением «продукты высшей химической ценности, получаемые из углеводородов нефти».

Казанский и Платэ<sup>123, 124</sup> открыли реакцию С<sub>6</sub>-дегидроциклизации парафиновых углеводородов в присутствии Pt/C. Аналогичные реакции одновременно осуществлены при более высоких температурах Молдавским и Камушер<sup>125</sup> на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Каржевым<sup>126</sup> на Cr—Си-фосфатном ка-

тализаторе. Эти реакции и их механизм были всесторонне изучены Казанским и Зелинским с участием Платэ, Либермана, Сергиенко, Розенгарта и др.<sup>127</sup>. Найдены активные катализаторы<sup>128</sup>, позволяющие осуществить промышленный синтез бензола из нефтяного гексана<sup>129</sup>. Казанский и Либерман открыли и детально изучили реакцию C<sub>5</sub>-дегидроциклизации парафинов в циклопентаны<sup>130</sup>. Хромов совместно с этими авторами<sup>131</sup> нашел, что 8-, 9-, 10-членные цикланы способны к трансаннулярной C<sub>5</sub>- и C<sub>6</sub>-дегидроциклизации.

Новая реакция гидрогенолиза 5-членного цикла была осуществлена Казанским, Платэ и Зелинским<sup>132</sup> и подробно изучена в дальнейшем<sup>133</sup>.

Зелинский открыл и совместно с Павловым, Казанским, Левиной<sup>134</sup> исследовал реакцию «необратимого катализа» — перераспределение водорода в частично гидрированных 6-членных циклах, с одновременным образованием более насыщенного 6-членного и бензольного колец. Механизм этих процессов изучил Грязнов<sup>135</sup>:



Всесторонне изучалась открытая еще в 1911 г. Зелинским реакция дегидрогенизации циклогексанов, индивидуальных и в бензиновых фракциях, на Pt-, Pd- и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах, найденных им же для парофазной гидрогенизации<sup>134—138</sup>. В этих исследованиях приняли участие Ю. К. Юрьев, П. П. Борисов, И. Н. Тиц-Скворцова, Н. И. Шуйкин, Р. Я. Левина, А. Ф. Платэ, А. М. Рубинштейн, Я. И. Денисенко, Г. Д. Гальперн. Это одна из реакций, лежащих в основе известного процесса «платформинг».

Исследуя кинетику и механизм дегидрогенизации циклогексанов, Баландин создал мультиплетную теорию катализа, применив сначала принцип структурного<sup>139–141</sup>, а затем и энергетического соответствия между реагентами и катализатором<sup>140</sup>, что стимулировало работы по определению энергий связи реагирующих атомов с катализатором (Толстопятова<sup>142</sup>, Киперман<sup>143</sup>). Показано<sup>144–147</sup>, что реакция на окислах протекает по дублетной схеме при реберной ориентации цикла, в отличие от реакции на платине и палладии, идущей по секстетной модели при плоскостной ориентации цикла.

Весьма широко проводились исследования дегидрогенизации парaffинов и олефинов в диены, алкилбензолов в стиролы, а также циклопентанов в циклопентены и далее в циклопентадиены. В этих работах участвовали Зелинский, Баландин, Марушкин, Богданова, Щеглова, Исагулянц, Казанский, Стерлигов, Шуйкин, Смирнов, Лавровский, Любарский, Сергиенко, Рапопорт и др.<sup>148-161</sup>.

В трудах Зелинского<sup>134</sup> и его школы (Казанский, Сокольский, Фрейдлин<sup>162-167</sup>) широко представлен жидкофазный гидрогенизационный катализ. К этим работам примыкают исследования Левиной и Скварченко<sup>168, 169</sup>, а также Казанского и сотрудников<sup>170, 171</sup> по восстановлению водородом в «момент выделения».

Реакции изомеризации циклических углеводородов под действием кислот Льюиса —  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$  — исследованы Зелинским и Туровой-Поляк<sup>172, 175</sup>, а бициклических — Плате<sup>71, 74</sup>. Топчиев, Паушкин, А. Д. Петров, Сергиенко, А. А. Петров и другие изучали изомерные превращения алифатических углеводородов<sup>148, 176—179</sup>. Начатые в нашей стране Ипатьевым<sup>180</sup> работы по превращениям углеводородов под давлением продолжались, в частности, Шуйкиным, Новиковым, Миначевым и другими<sup>181—185</sup> с применением новых катализаторов. Реакции углево-

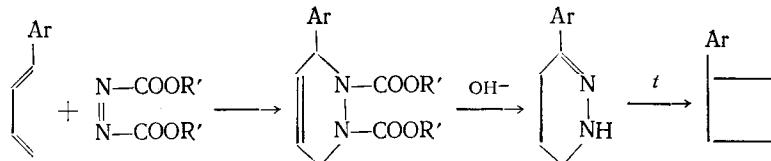
дородов и их производных, в особенности пространственно затрудненных, под сверхвысокими давлениями изучались Гоникбергом<sup>186</sup>. Широко исследовались Топчиевым, Ю. Г. Мамедалиевым, Г. М. Мамедалиевым, Лавровским, Шуйкиным, Викторовой, Панченковым, Паушкиным, Цукерваником, Фрейдлиным и другими<sup>187-197</sup> процессы алкилирования углеводородов. Начатые еще до революции и развитые в первые ее годы Н. Д. Зелинским работы по крекингу и пиролизу углеводородов продолжали Бызов, Лебедев, Топчиев, Воеводский, а также Лавровский и Бродский, Агафонов, Топчиева, Паушкин, Панченков и другие<sup>198-210</sup>. После пионерских исследований А. Н. Баха в области окисления углеводородов большой вклад внесли Н. Н. Семенов, Н. М. Эмануэль, С. С. Медведев, С. С. Наметкин, А. Н. Башкиров и В. В. Камзолкин, К. И. Иванов, Д. С. Великовский, К. К. Дубровай, И. П. Лосев, П. А. Мошкин, С. З. Рогинский и Л. Я. Марголис, П. В. Зимаков, В. Я. Штерн, Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, В. К. Цысковский и другие<sup>211-214</sup>.

Из области полимеризации и конденсации отметим реакцию кросс-димеризации ацетилена в изобутилен (Петров<sup>215</sup>), реакцию димеризации этилена (Эйдус, Казанский и сотрудники<sup>216-223</sup>).

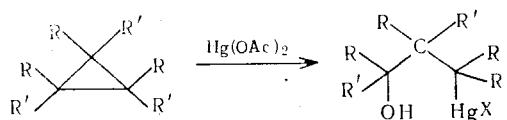
Физические и физико-химические исследования катализаторов углеводородных превращений представлены в работах Рубинштейна и сотрудников<sup>224, 225</sup>, закономерностей реакций в монослое — в работах Вассерберга<sup>226</sup>, а стереохимических аспектах катализа — в работах Клабуновского<sup>227</sup>. Большой интерес представляют изученные Клабуновским закономерности конфигурационных корреляций в асимметрическом катализе<sup>227</sup>.

Особое теоретическое значение имеют работы в области малых циклов. Еще Н. М. Кижнер разработал общеизвестный метод синтеза циклопропанов через пиразолины из  $\alpha, \beta$ -непредельных карбонильных соединений. В большой серии работ Левина и Шабаров изучили сопряжение трехчленного цикла с бензольным кольцом<sup>228</sup>.

В работах Левиной и Шабарова был разработан оригинальный метод синтеза арилцикlobутанов на основе диенового синтеза с азодикарбоновым эфиrom<sup>228</sup>:

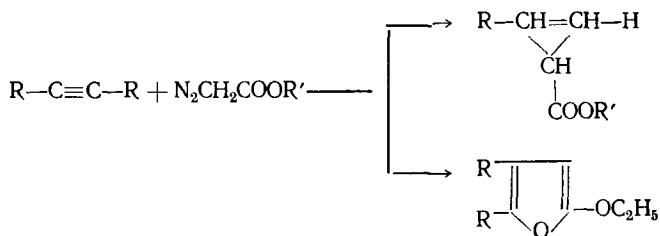


Изучение химических и физических свойств производных малых циклов позволило отчетливо выявить специфику их электронного строения. Особенно наглядно родство циклопропанов и олефинов было продемонстрировано Левиной при изучении раскрытия трехчленного цикла солями ртути<sup>229</sup>:

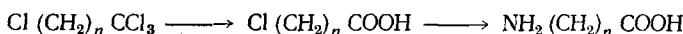


Сюда же примыкают работы Казанского и Лукиной по изучению гидрогенолиза малых циклов<sup>229a</sup>.

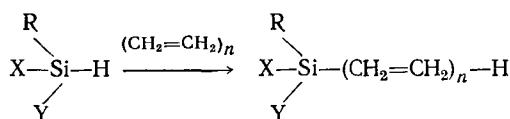
Здесь необходимо также отметить работы Дьяконова и сотрудников по синтезу производных циклопропана и циклопропена на основе реакций диазосоединений с олефинами<sup>230</sup>. Особый интерес представляет синтез циклопропенов при реакции диазоуксусного эфира с ацетиленами по схеме<sup>231</sup>:



В работах А. Н. Несмиянова и Р. Х. Фрейдлиной было показано, что теломеризация олефинов с четыреххлористым углеродом и хлороформом позволяет получать разнообразные  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$ -тетрахлоралканы, являющиеся промежуточными продуктами в синтезе  $\omega$ -аминокислот. В дальнейшем Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост детально изучили получение аминоэнантовой и аминопеларгоновой кислот, протекающее по схеме:

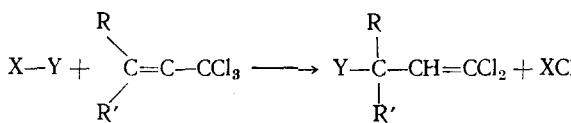


Полученные соединения являются ценным полупродуктом для получения синтетического волокна («пеларгон», «энант»). Были также разработаны методы синтеза  $\alpha$ -аминокислот самого разнообразного строения, а также меркаптанов, сульфидов, сульфенилхлоридов, сульфокислот. Полученные соединения представляют несомненный интерес в качестве пластификаторов, душистых и смазочных веществ, полупродуктов органического синтеза<sup>232-237</sup>. Особый интерес представляет эта реакция для синтеза кремнийорганических соединений. Было найдено, что олефины вступают в реакцию теломеризации с силанами, содержащими Si—H-связь по схеме<sup>238</sup>:



Особенностью этой реакции является то, что она проводится в отсутствие инициаторов при температуре 300° и давлении 100—500 атм (термическая теломеризация). Далее было найдено, что присоединение гидридсиланов к олефинам катализирует разнообразные соединения, такие, как карбонилы металлов, четыреххлористые цирконий и титан и т. д.

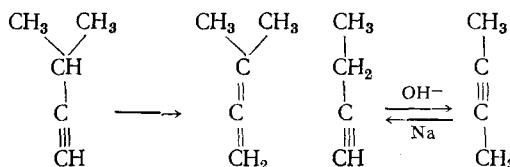
Большое принципиальное значение имеет выполненное в связи с изучением теломеризации исследование химических свойств соединений, содержащих группировки  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{CHCl}$ ,  $\text{CCl}_2=\text{CH}$ ,  $\text{CCl}_3=\text{C}$  и др. и, в частности, действие разнообразных нуклеофильных, электрофильных и радикальных агентов на эти группировки. Так, например, было показано, что действие нуклеофильных агентов на соединения, содержащие группировку  $\text{C}=\text{C}-\text{CCl}_3$ , протекает с перегруппировкой по схеме<sup>232</sup>:



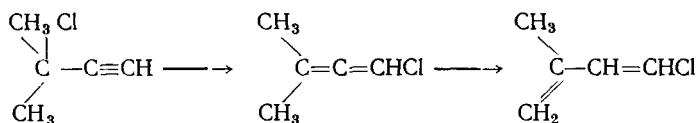
Нельзя, наконец, не отметить обширные исследования И. Л. Кнуянца в области полимерной химии. В 1942—1943 гг. совместно с Роговиным и Рымашевской была впервые описана полимеризация капролактама в капрон. Позднее Кнуянц предложил новый метод синтеза динитрила адипиновой кислоты гидродимеризацией акрилонитрила<sup>239</sup>. Этот метод имеет большие перспективы в производстве нейлона.

Очень большой цикл работ советских химиков связан с реакциями диеновых углеводородов, причем наибольший практический интерес представляют исследования в области полимеризации, ведущие свое начало от классических работ А. М. Бутлерова. Развитие этой области органической химии в советское время связано главным образом с именем ученика Бутлерова А. Е. Фаворского, создавшего одну из крупнейших химических школ. Учениками А. Е. Фаворского являются такие известные химики, как Ж. И. Иоцич, С. В. Лебедев, И. Н. Назаров, М. Ф. Шостаковский, В. А. Мокиевский, С. Н. Данилов, Т. А. Фаворская, Р. С. Залькинд, Б. В. Бызов, А. Е. Порай-Кошиц и другие.

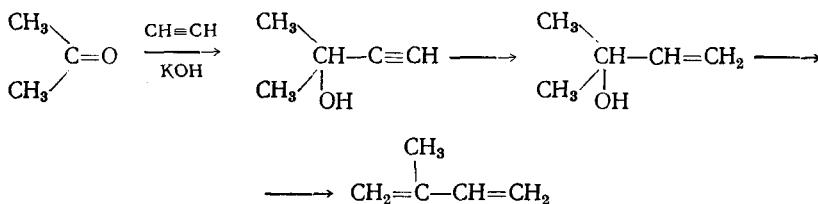
Еще в дооктябрьский период Фаворским были открыты общеизвестные перегруппировки непредельных соединений: ацетилен-алленовая и прототропные перегруппировки ацетиленов<sup>240, 241</sup>:



Т. А. Фаворской была всесторонне исследована ацетилен-алленовая и аллен-диеновая перегруппировка ацетиленовых галогенидов, приводящая к хлоропрену<sup>242</sup>:

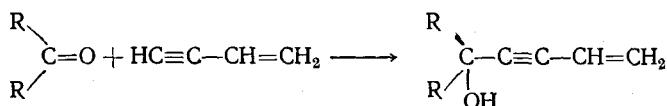


А. Е. Фаворский открыл реакцию щелочной конденсации ацетиленов с кетонами, что сделало легкодоступными спирты ацетиленового ряда. На основе этой реакции был разработан метод синтеза изопрена:

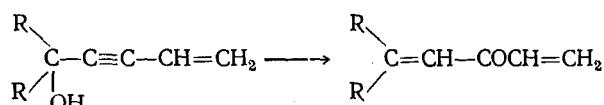


В дальнейшем эта реакция нашла широкое применение в работах И. Н. Назарова и его учеников (В. Ф. Кучеров, Л. Д. Бергельсон, И. В. Торгов, А. А. Ахрем, И. Л. Котляревский, С. А. Вартанян).

Используя в реакции Фаворского в качестве ацетиленовой компоненты винилацетилен, И. Н. Назарову удалось получить чрезвычайно реакционноспособные винилэтинилкарбинолы:

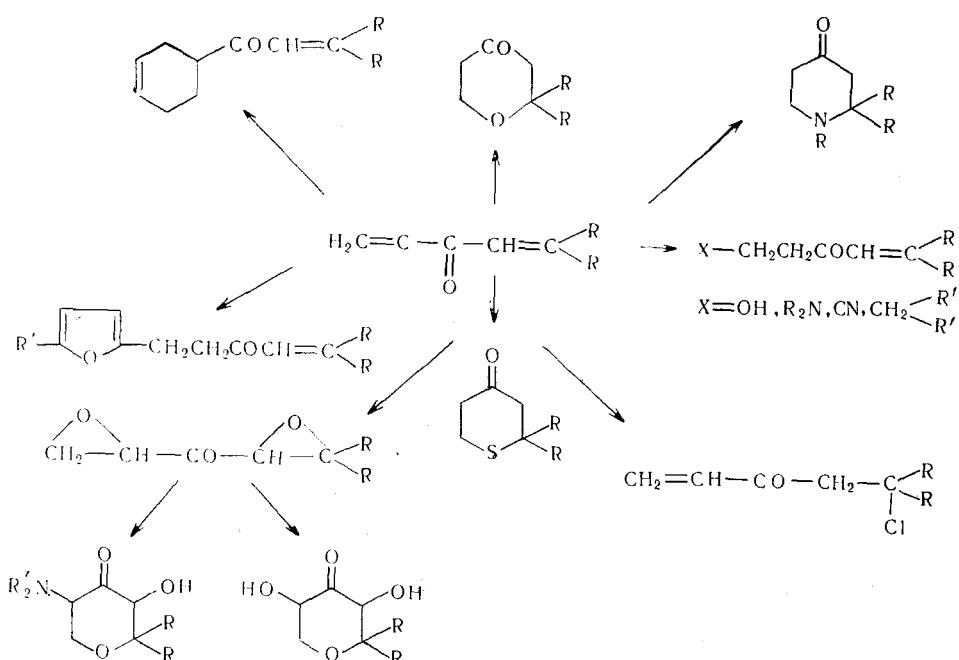


Эти соединения нашли практическое применение для приготовления так называемого «карбинольного клея». Винилэтинилкарбинолы легко изомеризуются под действием солей ртути в дивинилкетоны:



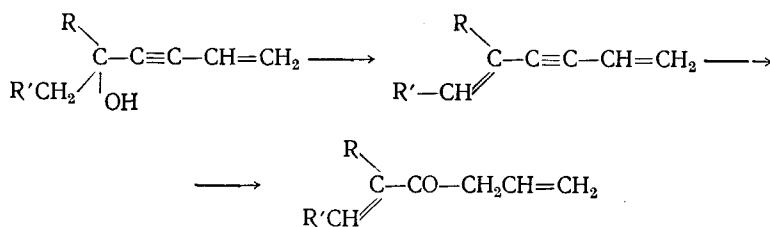
Последние были использованы для синтеза самых разнообразных соединений<sup>242-245</sup>, в том числе и гетероциклического ряда, что показано на схеме 1.

Схема 1

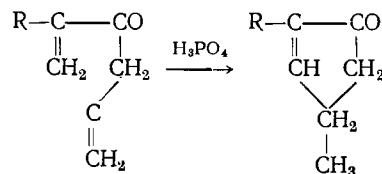


Эти работы Назарова и сотрудников общеизвестны и отражены в ряде обзоров<sup>243</sup>. Отметим, что среди соединений, полученных на основе дивинилкетонов, были найдены ценные лекарственные препараты — промедол и изопромедол<sup>245</sup>.

Дегидратация винилэтинилкарбинолов, приводящая к дивинилацетиленовым углеводородам, и последующая гидратация последних приводит к винилаллилкетонам — очень реакционноспособным соединениям<sup>243, 246</sup>:



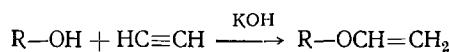
Циклизация виниллаллилкетонов под действием кислот приводит к циклопентенонам:



Дальнейшее развитие этих работ заключалось в использовании циклопентенонов в реакции диенового синтеза для получения полициклических структур, родственных стероидам. Именно эти работы послужили началом химических исследований в области синтеза и модификации стероидов, успешно развивающихся в настоящее время (А. А. Ахрем, И. В. Торгов, С. Н. Ананченко).

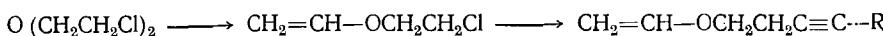
Следует также отметить работы Назарова<sup>247</sup>, Яновской<sup>248</sup>, Михайлова и Поварова<sup>249-251</sup> по изучению реакции конденсации ацеталей с виниловыми эфирами, что позволило получать различные полинепредельные соединения, близкие по структуре каротиноидам.

Фаворский и Шостаковский разработали новый метод синтеза виниловых эфиров, заключающийся во взаимодействии ацетилена со спиртами в присутствии щелочи по схеме<sup>252</sup>:

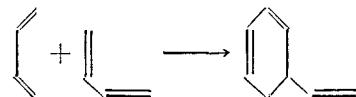


В дальнейшем химия виниловых эфиров была широко изучена М. Ф. Шостаковским. Были изучены реакции гидролиза, присоединения, полимеризации виниловых эфиров; получен ряд соединений, использующихся в качестве лекарственных препаратов, растворителей<sup>253</sup>. Шостаковский и Прилежаева изучили виниловые тиоэфиры<sup>254</sup>.

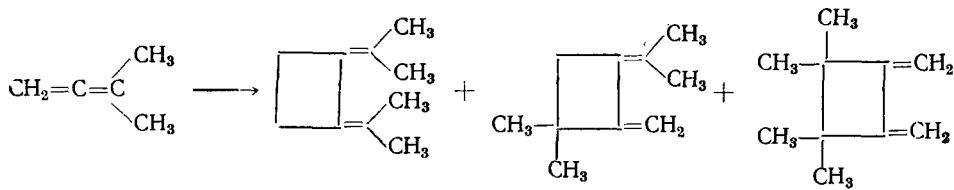
Особый интерес представляют работы Шостаковского и Влъсова<sup>255, 256</sup> по получению полифункциональных виниловых эфиров, как, например<sup>255</sup>:



Другое направление в химии диеновых углеводородов связано с именем С. В. Лебедева. Еще в дооктябрьский период С. В. Лебедев приступил к изучению процессов полимеризации; им изучена полимеризация 16 производных дивинила. При этом Лебедев задолго до появления работ Дильса и Альдера сформулировал принцип уплотнения диеновых углеводородов по схеме диенового синтеза<sup>257</sup>:



Отметим также, что широко изучаемые в настоящее время реакции циклоприсоединения, приводящие к циклобутанам<sup>258</sup>, также были изучены Лебедевым на примере димеризации алленов<sup>257</sup>:



Без преувеличения можно сказать, что вплоть до последнего времени данные С. В. Лебедева по химии алленов оставались практически главной информацией в этой области.

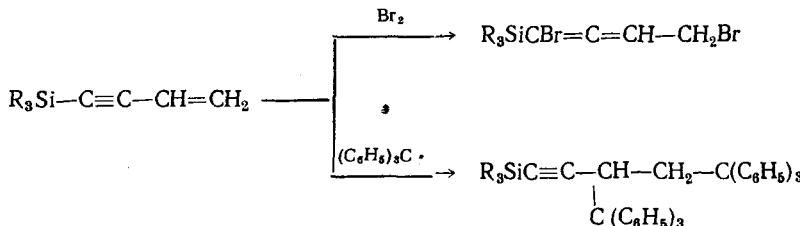
Однако наибольшие заслуги С. В. Лебедева связаны с созданием в СССР промышленного синтетического каучука. С. В. Лебедев и его ученики разработали одностадийный катализитический метод синтеза дивинила из спирта; одновременно был разработан и способ полимеризации с применением металлического натрия. Промышленность СК, созданная Советским государством на основе работ С. В. Лебедева, достигла в настоящее время больших успехов и полностью обеспечивает потребности народного хозяйства страны.

В настоящее время лебедевский процесс значительно улучшен в результате работ учеников С. В. Лебедева, среди которых назовем А. И. Якубчик, Д. М. Слободина, М. Д. Гордина, С. А. Субботина, Ю. А. Горина, И. А. Волжинского.

В настоящее время различные типы полимеризации непредельных соединений широко изучаются в различных научных центрах СССР, и их рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора. Отметим только работы Долгоплоска по стереоспецифической полимеризации<sup>259, 260</sup>, Клебанского по хлоропреновому каучуку<sup>261</sup>, работы Шилова и сотрудников по изучению механизма полимеризации на катализаторах Циглера<sup>262</sup>, а также работы сотрудников Ярославского НИИ мономеров Фельдблюм, Обещаловой<sup>263</sup>.

Многие работы были посвящены изучению химических свойств в связи с практическим применением непредельных углеводородов и, в частности, реакций присоединения, диенового синтеза, 1,3-диполярного циклоприсоединения и т. д.

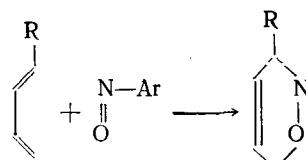
В первую очередь здесь следует отметить обширный цикл работ А. А. Петрова по изучению присоединения самых разнообразных реагентов к диеновым, ениновым и диновым углеводородам<sup>264-267</sup>. Особый интерес представляют ениновые производные кремния, для которых показано, что решающим фактором, определяющим направление присоединения, является  $\rho_{\pi}d_{\pi}$ -сопряжение атома кремния и двойной связи:



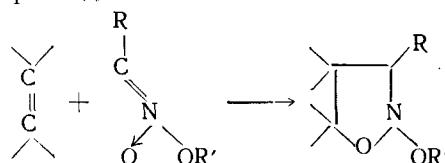
А. А. Петров изучил многочисленные ацетиленовые производные олова, фосфора, бора; им разработаны новые методы получения фосфорорганических гетероциклов на основе конденсации фосфидов с диенами,

а,  $\beta$ -непредельными карбонильными соединениями. В результате изучения ионной теломеризации непредельных соединений с галоидпроизводными А. А. Петровым был разработан промышленный метод синтеза цитраля из изопрена.

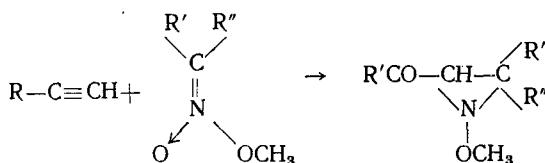
Отметим здесь также работы Казанского и Левиной по гидрированию диеновых систем<sup>268</sup>, работы Назарова и Титова в области диенового синтеза<sup>269</sup>, работы Бабаян по синтезу азотистых соединений из 1,3-дихлорбутана<sup>270</sup>, работы Б. А. Арбузова и Коновалова по установлению механизма диенового синтеза<sup>271</sup>. В работах А. Н. Несмиянова и Ю. А. Арбузова было показано, что в качестве диенофилов в реакции диенового синтеза можно использовать ароматические нитрозосоединения<sup>272</sup>:



Оригинальная реакция 1,3-диполярного присоединения открыта Новиковым и Тартаковским, которые применили в качестве «1,3-диполя» эфиры аци-форм нитросоединений<sup>16</sup>:



Эта реакция распространена на широкий круг олефинов, диенов. Реакция ацетиленов с этими 1,3-диполями приводит к получению азидиев по схеме:



Мачинская и Бархаш широко изучили методы получения и синтетическое использование енолацетатов карбонильных соединений<sup>273</sup>.

Отметим также работы Перекалина<sup>274</sup> и Новикова с сотрудниками в области непредельных нитросоединений<sup>275</sup>.

Развитие химии ароматических соединений неразрывно связано с анилиновкрасочной и химико-фармацевтической промышленностью. В этой области больше, чем в какой-либо другой, главные усилия были направлены на освоение опыта зарубежной химии. В расшифровке строения и организации производства первых цианиновых красителей принимал участие М. И. Кабачник. Видную роль в развитии анилиновкрасочной химии сыграли Н. Н. Ворожцов старший, Н. Н. Ворожцов мл., А. Е. Порай-Кошиц, Б. А. Порай-Кошиц, А. И. Киприанов, И. И. Левкоев. Особое внимание советские ученые уделили вопросам теории цветности красителей. В этой связи следует отметить работы Измаильского по мезомерии<sup>276</sup>, во многом предвосхитившие последующие идеи зарубежных ученых, работы Иоффе в области родаминовых красителей<sup>277</sup>, работы Левкоева и Вомпе, где были рассмотрены вопросы зависимости цветности цианиновых красителей от основности гетероциклических ядер<sup>278, 279</sup>. Большое значение для создания теории

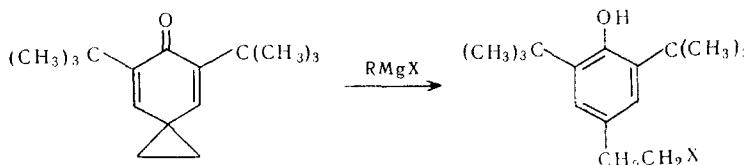
цветности имеют работы А. И. Киприанова. Узловыми вопросами его работ по связи строения и цветности красителей являются: изучение влияния пространственных препятствий, наличия полярных заместителей и отсутствия симметрии в строении молекулы, а также связанные с этим вопросы сольватохромии. Введенное им представление о зависимости окраски полиметиленовых красителей от выровненности связей в хромофоре красителя подтверждено работами в области несимметричных цианиновых красителей. Для последних Киприанов ввел правило «гипсохромного смещения», согласно которому с увеличением разницы в основности или полярности конечных звеньев хромофора увеличивается отклонение максимума поглощения в сторону коротких волн от среднего арифметического двух соответствующих симметричных красителей<sup>280</sup>. Следует также отметить работы А. И. Киприанова по синтезу «саназина», гомолога природного антибиотика пиоцианина.

Наряду с непосредственно прикладными задачами советские химики решили ряд принципиальных вопросов в области ароматических соединений. В этой связи следует указать на работы Ворожкова ст. и Богданова в области химии производных нафтилина<sup>281, 282</sup>, А. Е. Порай-Кошица и Б. А. Порай-Кошица по строению, таутомерии красителей, диазосоединений, механизмам диазотирования и т. д.<sup>283</sup>, работы Иоффе по синтезу динафтильных производных<sup>284</sup>.

К этой области примыкают работы Зейде и Дубинина по ароматическим мускусам<sup>285</sup>, Родионова в области производных описановой кислоты<sup>286</sup>. Из последних работ особый интерес представляют работы Белова и Хейфица по алкилированию бициклических терпеноидов фенолами, что приводит к получению ценных душистых препаратов<sup>287, 288</sup>. Эти реакции интересны и с теоретической точки зрения, так как алкилирование сопровождается сложными скелетными перегруппировками и 2,6-гидридными сдвигами.

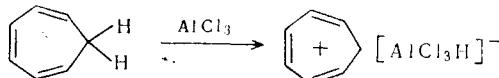
Следует также сказать о новом методе синтеза ароматических соединений, разработанном Р. Я. Левиной и В. Р. Скварченко. Этими авторами было найдено, что аддукты диенового синтеза с малеиновым ангидридом легко ароматизируются при нагревании с пятиокисью фосфора; данный метод был с успехом использован для синтеза гомологов бензола, нафтилина, антрацена, флуорена и полиядерных ароматических углеводородов<sup>289</sup>.

Большой цикл работ в области пространственно-затрудненных фенолов был проведен Ершовым и Володкиным<sup>290, 291</sup>. На большом числе примеров было показано, что *o*, *o*-ди-*трет*-бутилфенол легко образует хинолидные структуры при действии разнообразных электрофильных реагентов. Авторы широко изучили протекающие при этом диенон-фенольные перегруппировки. Особый интерес представляет изученная этими авторами диенон-фенольная перегруппировка спирановых систем. Так, например, 4,6-ди-*трет*-бутилспиро-[2,5]-октадиен-3,6-он-5 при действии реагента Гриньяра реагирует с разрывом связи C—C с образованием производных фенола по схеме<sup>290</sup>:

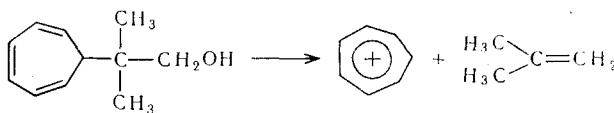


Вопрос о строении ароматических соединений и причинах их особых свойств является одним из центральных вопросов теоретической органической химии. Развитие квантово-механических представлений существ-

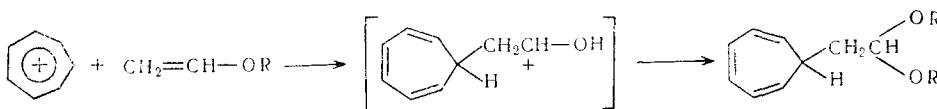
венно изменило наши взгляды на проблему ароматичности, позволило получить большое количество соединений, относящихся к группе небензоидных ароматических соединений (о  $\pi$ -комплексах см. ниже). Наиболее важные результаты получены в этой области Д. Н. Курсановым и М. Е. Вольпиным. Как было показано этими исследованиями, циклогептатриен при действии самых разнообразных электрофильных агентов образует соль тропилия по схеме<sup>291, 292</sup>:



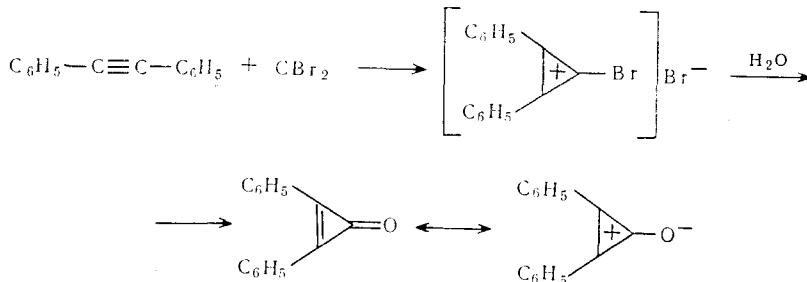
Образование тропилия может происходить даже с разрывом связи С—С. Так, например, 2-циклогептатриенил-2,2-диметилэтанол чрезвычайно легко распадается в присутствии кислот с образованием солей тропилия<sup>294</sup>:



В результате работ Д. Н. Курсанова и М. Е. Вольпина реакция «тропилирования» может использоваться как средство для установления механизмов реакции. Так, например, эти авторы изучили возможность возникновения карбониевого иона в реакциях ацеталей, для чего была проведена реакция стабильного иона тропилия с винилэтиловым эфиром, что подтвердило возможность протекания ацетальных конденсаций по карбоний-ионной схеме<sup>295</sup>:



Другое интересное направление работ Курсанова и Вольпина связано с трехчленной ароматической системой — дифенилциклогепено-ном, который удалось получить при реакции дихлор- и дибромкарбенов с толаном<sup>296</sup>:

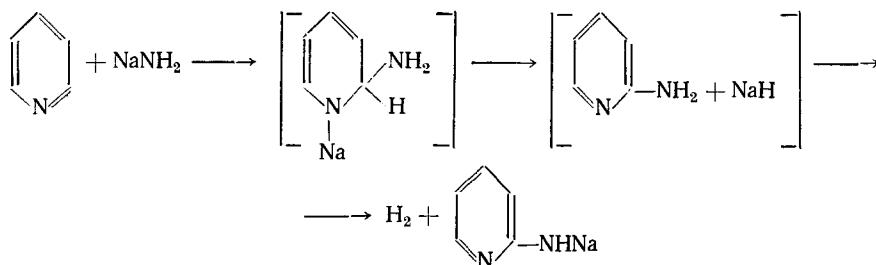


Как показали исследования Сыркина и Шидловской, дифенилциклогепенон имеет очень большой дипольный момент, равный 5,08 D<sup>296</sup>. Из других работ по небензоидным ароматическим соединениям отметим цикл исследований Яшунского и Холодова по химии сиднонов<sup>297</sup>.

Химия гетероциклических соединений развивается в нашей стране бурными темпами. Исследования в этой области органической химии позволяют открывать новые закономерности в поведении органических соединений и способствуют развитию новых теоретических представлений.

ний. С другой стороны, совершенно очевидна огромная практическая значимость этих исследований как основы создания новых фармакологических препаратов, красителей, регуляторов роста растений, полупродуктов тонкого органического синтеза.

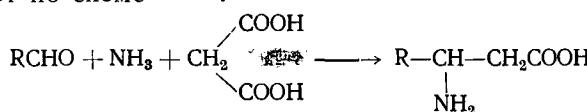
В этой области необходимо прежде всего остановиться на исследованиях А. Е. Чичибабина. В 1914 г. Чичибабиным и Зейде была открыта реакция аминирования пиридина и его производных под действием амида натрия, получившая в мировой литературе название «реакции Чичибабина»<sup>298-300</sup>:



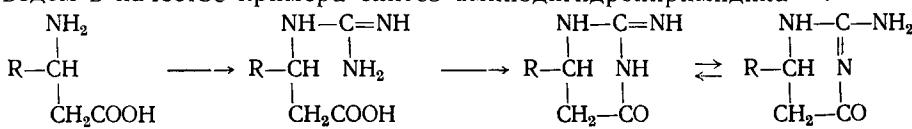
В последующих работах А. Е. Чичибабина и его школы (О. А. Зейде, А. В. Кирсанов, И. Л. Кнунианц, Н. Н. Ворожцов, З. В. Беневоленская, А. Ф. Егоров) была широко развита химия аминопроизводных пиридина, хинолина, пиримидазола и других гетероциклических систем<sup>299, 300</sup>.

Однако наибольшее развитие химия гетероциклических соединений получила в послевоенные годы; химики, работающие в этой области, составляют один из самых больших отрядов советских химиков-органиков. Об успехах этой области свидетельствует также появление журнала «Химия гетероциклических соединений» (г. Рига). В этой области работали и работают такие крупные ученые, как А. Н. Несмейнов, В. М. Родионов, И. Л. Кнунианц, Ю. К. Юрьев, Н. К. Кочетков и др.

В работах Родионова был разработан удобный метод синтеза  $\beta$ -аминокислот по схеме<sup>301, 302</sup>:

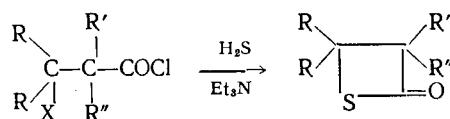


На основе  $\beta$ -аминокислот В. М. Родионовым и сотрудниками были осуществлены синтезы различных типов гетероциклических соединений, таких, как глиоксалидоны, пиримидоны, дигидроурацилы и т. д. Приведем в качестве примера синтез аминодигидропириимидина<sup>302</sup>:



Первый период работы И. Л. Кнунианца посвящен исследованиям в области химии азотсодержащих гетероциклических соединений. Им были получены различные производные алкиламинопиридинов, а также пиримидиновые аналоги красителей ди- и трифенилметанового ряда. Следует отметить исследования в области цианиновых красителей, а также в области акридина, на основе которого было организовано промышленное производство акрихина.

В работах Кнунианца и Линьковой открыт новый класс четырехзвенной гетероциклической системы —  $\beta$ -пропиотиолактона<sup>303, 304</sup>. Наиболее удобный метод синтеза производных этого класса состоит во взаимодействии хлорангидридов  $\beta$ -галоидкарбонильных соединений с сероводородом в присутствии триэтиламина<sup>303</sup>:

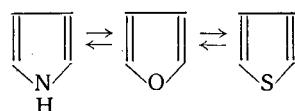


На основе  $\beta$ -тиолактонов Кнуянц и сотрудники осуществили пептидный синтез<sup>305</sup>.

Кнуянц и Кильдишева изучали взаимные отношения оксазолонов и псевдооксазолонов (2,4-дизамещенных) и разработали методы установления их строения<sup>306</sup>.

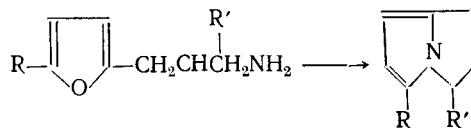
Совместно с Кильдишевой Кнуянц синтезировал большой класс соединений, содержащих *бис*- $\beta$ -хлорвинильную группировку и пептидные цепи, что привело к созданию новых мутагенов, оригинальных канцеролитических препаратов.

В 1935 г. Юрьевым была открыта носящая его имя реакция взаимного превращения гетероциклов в условиях парофазного катализа над окисью алюминия<sup>307</sup>:



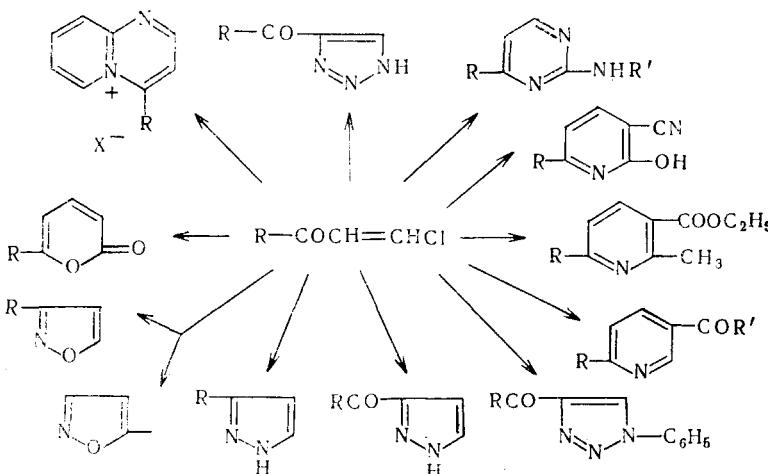
Особенно легко происходит превращение полных гидридов этих ароматических соединений. В обширной серии работ Ю. К. Юрьева и сотрудников (Е. Г. Вендельштейн, И. К. Коробицына, К. Ю. Новицкий) на большом числе примеров осуществлен синтез большого числа разнообразных гетероциклических систем<sup>308</sup>.

Очень интересен внутримолекулярный вариант реакции Юрьева (Шорм, Пономарев), приводящий к производным пирролизидина<sup>309, 310</sup>:

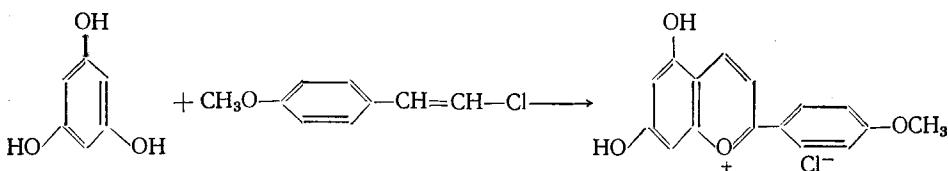


Общий необычайно плодотворный метод синтеза разнообразных гетероциклических соединений разработали Несмеянов и Кочетков на основе алкил- и арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов — продуктов конденсации хлорангидридов кислот с ацетиленом в присутствии хлористого алюминия<sup>311—313</sup>. Широкие синтетические возможности этого метода показаны на схеме 2.

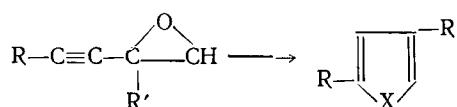
Схема 2



Отметим, что реакции  $\beta$ -хлорвинилкетонов с фенолами протекают с образованием бензпирилиевых солей; таким путем из флороглюцина и *p*-метоксифенилхлорвинилкетона был синтезирован природный антицианидин метиловый эфир гесперидина<sup>314</sup>:



Другой общий метод синтеза разнообразных пятичленных гетероциклических соединений разработан Первевым и сотрудниками на основе ацетиленовых окисей<sup>315, 316</sup>:

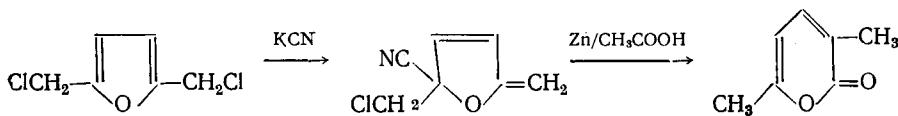


X=NH, NR, S, O, Se.

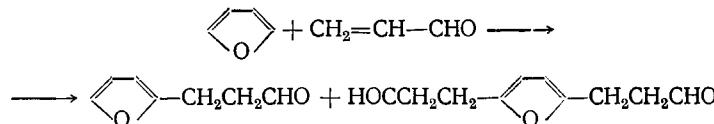
Общий характер этой реакции подтвержден синтезом многочисленных представителей фурана, тиофена, пиррола, сelenофена.

Широкое развитие в трудах советских исследователей получила химия фурана, это непосредственно связано с проблемой использования пентозансодержащего сырья, первичным продуктом переработки которого является фурфурол.

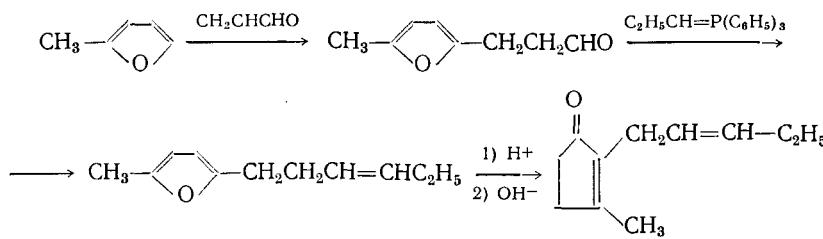
Большой вклад внесли в эту область Ю. К. Юрьев и его школа (К. Ю. Новицкий, И. К. Коробицына, Н. С. Зефиров, В. П. Волков, М. А. Гальберштам). В работах Юрьева и Новицкого на основе *бис*-хлорметильных производных фурана был осуществлен синтез самых разнообразных *бис*-функциональных производных фурана<sup>317, 318</sup>. Особый интерес представляют найденные этими авторами примеры аллильной перегруппировки в ряду фурана<sup>318</sup>:



В 1938 г. Шерлин и Берлин с сотрудниками показали, что  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные карбонильные соединения реагируют с фураном по схеме заместительного присоединения<sup>319</sup>:



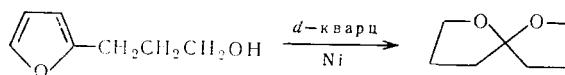
Эта реакция далее была изучена рядом авторов (см. <sup>243</sup>); однако только Юрьев и Зефиров показали общий характер этой реакции<sup>320</sup>; в настоящее время она широко используется для синтеза разнообразных производных фурана<sup>321, 322</sup>. Для иллюстрации приведем синтез жасиона, осуществленный Юрьевым и Зефировым на основе этой реакции<sup>323</sup>:



Отметим также работы Юрьева и Коробициной по синтезу гетероциклов на основе 3-кето- и 3,4-дикетотетрагидрофуранов<sup>324</sup>, Юрьева и Зефирова в области диенового синтеза в ряду фурана<sup>325</sup>, Юрьева и Гальберштама по кинетике сольволиза хлорметильных производных гетероциклов<sup>326</sup>.

Большие исследования по синтезу, превращениям и практическому применению производных фурана ведутся под руководством С. А. Гиллера. Среди работ школы С. А. Гиллера отметим разработку метода контактного парофазного декарбонилирования фурфурола в фуран (Кармильчик<sup>327</sup>), промышленный синтез малеинового ангидрида из фурфурола (Шиманская<sup>328</sup>), работы по синтезу физиологически активных веществ на основе нитрофуранов<sup>329-331</sup>; алкилирование фурана олефинами (Берзинь<sup>332</sup>). Особый интерес представляют работы Стадиня и Гиллера в области полярографии нитропроизводных фуранового ряда, где была показана возможность изучения промежуточно образующихся радикалов методом ЭПР<sup>48, 333</sup>.

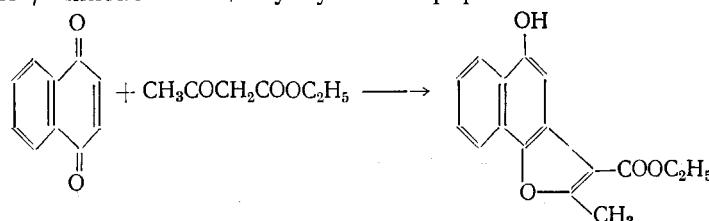
Большие исследования в области химии фурана проводит Пономарев<sup>334</sup>; основные направления связаны с изучением катализитического гидрирования этих соединений. Отметим также исследования Пономарева и сотрудников по синтезу оптически активных диоксаспиронанов из производных тетрагидрофурана по схеме<sup>335</sup>:



Гидрогенолиз фурановых соединений широко изучали Н. И. Шуйкин и его сотрудники И. Ф. Бельский, Р. А. Караканов, В. М. Шостаковский. Было синтетически изучено катализитическое гидрирование производных фурана самых различных типов, реакции изомеризации  $\gamma$ - и  $\delta$ -окисей, термические и катализитические превращения 2,5- и 2,3-дигидрофуранов<sup>336-338</sup>.

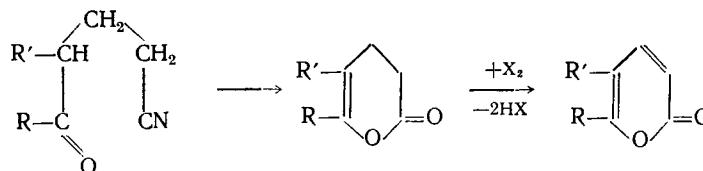
Систематические исследования с целью поиска физиологически активных веществ в ряду фурана проводят Миджоян и сотрудники<sup>339-341</sup>. Ими разработаны вопросы хлорметилирования фурановых производных, на основе которых получены противотуберкулезный препарат «армазид», препарат против глаукомы «димефур». Отметим также работы Назаровой<sup>342</sup>, Мошкина и Лутковой<sup>343</sup>.

В области бензофурана следует отметить работы Терентьева и Григорьева, в которых был разработан удобный метод синтеза соединений этого ряда из *p*-хинонов и ацетоуксусного эфира<sup>344</sup>:



Полученные соединения оказались эффективными стимуляторами роста растений.

В работах Левиной и Шушериной был разработан новый метод синтеза пиронов-2 на основе  $\delta$ -еноллактонов<sup>345</sup>:



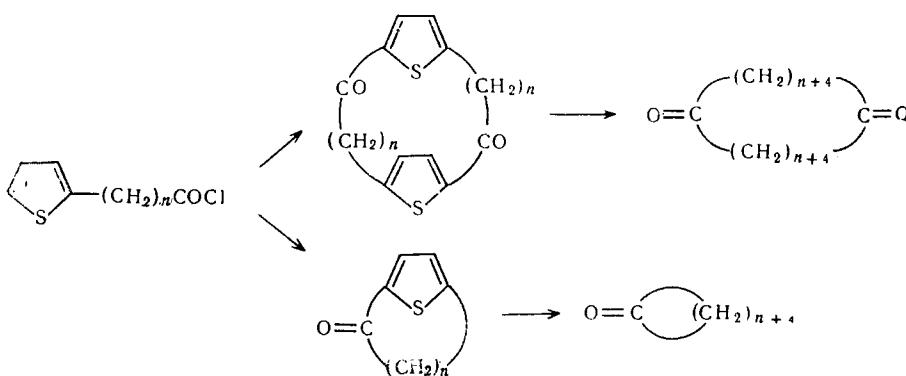
В дальнейшем в работах этих авторов были детально изучены реакции электрофильного замещения в ряду пиронов, а также исследованы разнообразные превращения производных этого ряда. Захаркин и Сорокина разработали новый метод синтеза пиронов-2 на основе конденсации дихлоракролеина с соединениями, имеющими подвижный атом водорода (ацетоуксусный эфир, пировиноградная кислота)<sup>346</sup>. Отметим также работы Жданова и Дорофеенко по синтезу пириллиевых солей<sup>347</sup>.

Новый метод сульфирования ацидофобных гетероциклических соединений разработали Терентьев и Казицина<sup>348</sup>. Сульфирование фурана, пиррола и их производных гладко осуществляется при действии пиридисульфотриоксида и приводит, в зависимости от условий, кmono- или дисульфокислотам.

В области химии тиофена широкие систематические исследования проводят Я. Л. Гольдфарб и сотрудники. Широкий размах приобрела работа по синтезу сульфидов тиофенового ряда; при этом был найден эффективный метод их синтеза на основе литиевых производных тиофена. Дальнейшим развитием этих работ явился синтез и изучение превращений в ряду тиофенов<sup>349</sup>.

Другим типом реакции, широко изученной в работах Я. Л. Гольдфарба, Л. И. Беленького и сотрудников, является восстановительная десульфуризация. Обессеривание производных тиофена скелетным никелем приводит к алифатическим соединениям. Применение этой реакции позволило прийти ко многим труднодоступным типам алифатических, циклических соединений.

В числе соединений, синтезированных таким способом, имеются кетоны с 14–17, 20, 26, 28 атомами углерода в цикле; осуществлен синтез экзальтона, дигидроцибетона<sup>349, 350</sup>. Следующие примеры могут служить иллюстрацией сказанного:



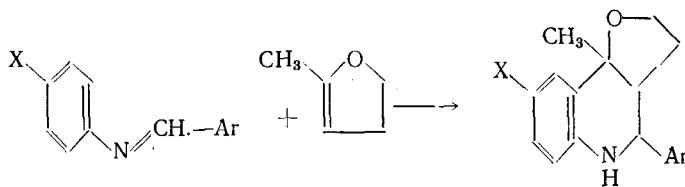
Из других работ в этой области упомянем исследования Юрьева, Елякова и Беляковой по ацилированию тиофена кремнеангидрида-

ми<sup>351, 352</sup>, Тиц-Скворцовой и Даниловой<sup>353</sup>, а также Оболенцева по деструкции тиофанов<sup>354</sup>, Юрьева и Розанцева по синтезу эталонных тиофанов<sup>355</sup>.

В работах Юрьева, Магдесиевой, Садовой были широко изучены реакции электрофильного замещения, реакционная способность производных сelenофена и их синтез<sup>356, 357</sup>.

Некоторые работы в области азотсодержащих гетероциклов были рассмотрены выше. Отметим также работы Путохина по приложению реакции расширения цикла по Деньянову к гетероциклическим<sup>358</sup>, Чумакова по синтезу пиридинов на основе 2-алкокси-3,4-дигидропиранов<sup>359</sup>, Козлова по синтезу хинолинов из ароматических аминов и ацетилена<sup>360</sup>, Пушкаревой по изучению производных хинальдина, акридина<sup>361</sup>, Ванага по синтезу сложных гетероциклических систем на основе  $\beta$ -дикарбонильных соединений<sup>362, 363</sup>, Рубцова по синтезу бициклических соединений с атомом азота в голове моста<sup>364</sup>, Яхонтова по азаиндолам<sup>365</sup>, Григоровского по изучению химизма люминесцентных реакций люцигрина<sup>366</sup>, Простакова<sup>367</sup> по синтезу пиридиновых производных из пиперидонов, Вомпе<sup>368</sup> по синтезу производных пиридина и хинолина.

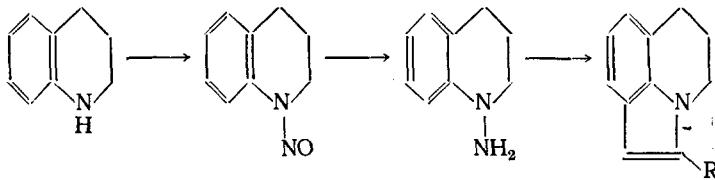
Поваров и Михайлов разработали метод синтеза тетрагидрохинолинов на основе винилалкиловых эфиров<sup>241-251, 369</sup>, как, например:



Как известно, производные индола играют большую роль в процессах жизнедеятельности, поэтому понятен широкий интерес советских химиков к изучению производных этого класса. Большое число исследований посвящено изучению реакции Фишера. Еще в 1910 г. Арбузов и Тихвинский показали, что эта реакция может катализироваться добавками хлоридов меди, цинка, платины<sup>370, 371</sup>. При использовании этой реакции Н. Н. Суворовым был разработан метод синтеза известного стимулятора корнеобразования растений — 3-индолилмасляной кислоты. Работы Суворова сыграли большую роль в установлении механизма реакции Фишера<sup>372, 373</sup>.

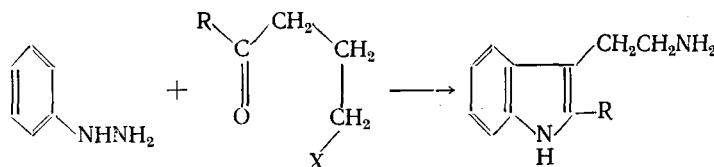
В работах Коста и Юдина было найдено, что в реакцию Фишера могут вступать  $\delta$ -кетонитрилы, причем, в зависимости от условий, получаются нитрилы индольного или индоленинового рядов<sup>374</sup>.

В работах этих авторов был разработан изящный метод синтеза липолиденовых структур по схеме<sup>375</sup>:



Грандберг разработал оригинальный метод синтеза важных биогенных аминов на основе арилгидразинов и  $\gamma$ -карбонильных соединений;

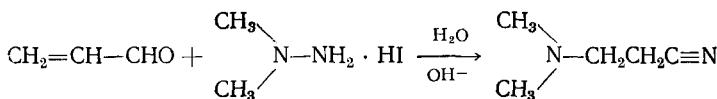
приведем в качестве примера синтез триптамина<sup>376</sup>:



Из других методов построения индольного цикла отметим работы Терентьева и Гринева по развитию реакции Неницеску<sup>344</sup>.

Обширные исследования Кочеткова, Хомутовой и Соколова посвящены изучению производных изоксазола<sup>377</sup>. На большом числе примеров было изучено электрофильное замещение в ряду изоксазола.

Большой вклад в химию гетероциклических производных гидразина внесли А. Н. Кост. и И. И. Грандберг. Они разработали метод синтеза пиразолинов из азинов, методы дегидрирования пиразолинов до пиразолов<sup>378</sup>, после чего были начаты систематические исследования в области химии пиразола<sup>379</sup>. В работах Грандберга по исследованию основности пиразольных систем выявлен ряд общих закономерностей передачи электронных влияний через пиразольный цикл, изучено влияние различных факторов, в том числе и конформационных, на сопряжение непредельных группировок<sup>380</sup>. В работах Иоффе и Зеленина<sup>381</sup>, а также Грандберга была описана перегруппировка пиразолинов в нитрилы, получившая в литературе название «аминонитрильной перегруппировки»<sup>382</sup>. В качестве примера приведем реакцию акролеина с диалкилгидразинами<sup>383</sup>.

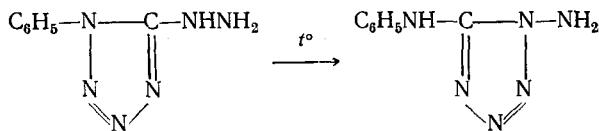


Выяснению границ применимости этой перегруппировки посвящено несколько работ<sup>381-384</sup>; Грандбергом исследованы закономерности, влияющие на протекание реакций с разрывом N—N-связи и показано генетическое родство аминонитрильной перегруппировки с другими реакциями производных гидразина<sup>384</sup>.

Большой вклад в химию гетероциклов с двумя гетероатомами внесли работы И. Я. Постовского. Он подробно изучил сульфопроизводные тиазола, при этом был найден интересный случай изомеризации аминосульфокислоты в сульфаминовую кислоту<sup>385</sup>:



Постовский открыл своеобразную реакцию термической изомеризации 1-фенил-5-гидразинотетразола в аминоанилиноветразол по схеме<sup>386</sup>:



Отметим также работы Гринштейна и Чипена по аминотиазолам<sup>387</sup>, Мушкало в областиベンтиазина, тиазолина, тиазолидина<sup>388</sup>, Елиной и Магидсона по N-окисям хиноксалина пиразина<sup>389</sup>, Жирякова в области тиенотиазола, тиенопирролекина<sup>390</sup>.

Химии природных соединений и их аналогов было положено начало в исследованиях А. Е. Чичибабина, В. М. Родионова, И. Л. Кунянца, Н. А. Преображенского. Упомянем в этой связи работы Кунянца, Челинцева и Магидсона по синтезу антималлярных веществ<sup>391, 392</sup>; синтез витамина В<sub>1</sub> Челинцевым и Беневоленской<sup>393</sup>.

Широкое развитие синтетическая химия природных соединений получила в работах Н. А. Преображенского и его учеников (Р. П. Евстигнеевой, И. К. Сарычевой). Работы по синтезу пилокарпина, начатые еще совместно с А. Е. Чичибабиным, были успешно закончены полным синтезом этого соединения<sup>394</sup>. Далее в работах Преображенского были впервые осуществлены полные синтезы эметина, цинхонамина, куарина<sup>395</sup>, созданы промышленные методы получения ареколина, кокайна, пилокарпина. Широким фронтом развернуты работы по синтезу важнейших триглицеридов основ растительных масел (льняного, соевого, масла бобов какао). Эти исследования привели к разработке методов синтеза насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (лауриновой, линолевой, линоленовой, арахидоновой). На их основе получен ряд фосфатидов и плазмогенов, входящих в состав головного и спинного мозга<sup>396</sup>.

Особый интерес представляют работы Н. А. Преображенского и Р. П. Евстигнеевой по синтезу порфиринов. Авторами разработаны оригинальные синтетические подходы к синтезу соединений этого типа, начаты работы по изучению природных хромопротеидов<sup>397</sup>. Под руководством Н. А. Преображенского разработаны промышленные методы синтеза витаминов А, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, РР, Е.

В области химии витаминов (кроме упомянутых выше работ) следует отметить также работы Березовского<sup>398</sup>.

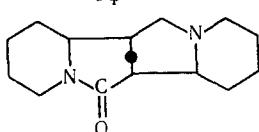
Работы в области терпенов непосредственно связаны с использованием скапидаров и живицы. Состав скапидаров широко исследовался А. Е. и Б. А. Арбузовыми<sup>399</sup>, Пигулевским<sup>400</sup>.

Каталитическая перегруппировка пинена в камfen, открытая Тищенко, дала возможность организовать производство камфоры из скапидара<sup>401</sup>.

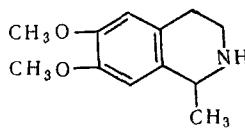
Уже были отмечены работы С. С. Наметкина и его учеников по скелетным перегруппировкам. Обширные исследования в области терпенов провел Б. А. Арбузов, им была открыта перегруппировка пинена в аллоцимен, совместно с З. Г. Исаевой подробно изучены свойства терпеновых  $\alpha$ -окисей; Б. А. Арбузов окончательно установил строение левопимаровой кислоты<sup>402</sup>.

Большого размаха исследования по химии алкалоидов достигли в трудах А. П. Орехова и его учеников. В этих работах было обследовано около восьмисот отечественных алкалоидоносных растений, из которых выделено около пятидесяти новых алкалоидов<sup>403</sup>. Для значительной части их было установлено строение, подтвержденное в ряде случаев синтезом. Общеизвестно строение и фармакологическое значение алкалоида анабазина, выделенного впервые Ореховым и Меньшиковым<sup>404, 405</sup>. Из других алкалоидов отметим афиллин, лупинин, конволамин, сальсолин<sup>405, 406</sup>:

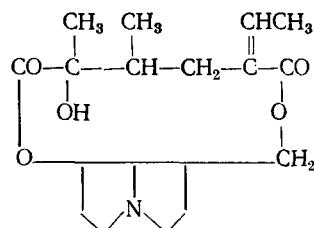
афиллин



салсолидин



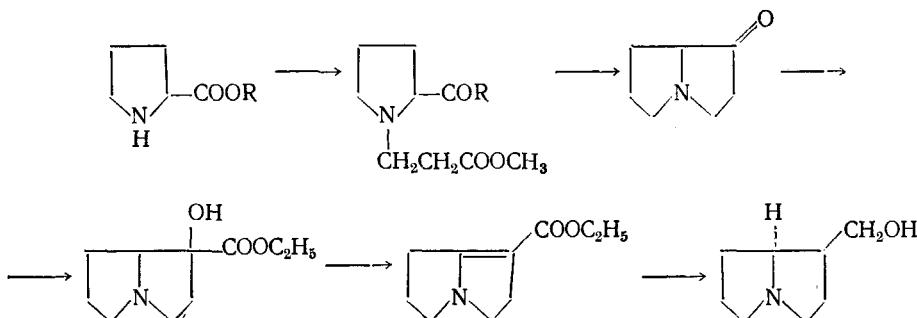
Особенно интересными оказались исследования А. П. Орехова и его ученика Г. П. Меньшикова в области алкалоидов группы гелиотридана. Как было установлено работами этих исследователей, алкалоиды гелиотрин, триходесмин, платифиллин и др. являются производными безазотистых разветвленных непредельных оксикислот и спиртов ряда 1-метилпирролизидина<sup>467</sup>. Приведем в качестве примера строение платифиллина:



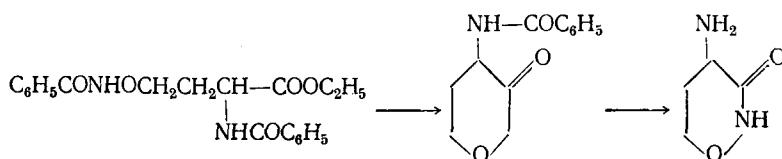
Исследования по изучению алкалоидов успешно продолжают в Узбекской ССР Юнусов и Садыков. Из растений Средней Азии А. С. Садыков выделил около 100 алкалоидов, из них около половины впервые; он провел большие исследования в области синтеза алкалоидов и установления их строения. Отметим также цикл работ Садыкова по изучению реакционной способности дипиридилидов<sup>408</sup>.

Однако особенно интенсивно химия природных соединений стала развиваться в последнее десятилетие. Это нашло свое отражение в создании Института химии природных соединений (ИХПС), в организации журнала «Химия природных соединений». Наибольшее значение здесь имеют работы двух школ: Н. К. Кочеткова и М. М. Шемякина.

В работах Н. К. Кочеткова были затронуты самые разнообразные вопросы химии природных соединений. Так, в работах Н. К. Кочеткова и А. М. Лихошерстова были разработаны методы синтеза пирролизидиновых оснований и кислот, входящих в состав алкалоидов ряда гелиотридана. В качестве примера приведем синтез изоретронеканола, осуществленный этими авторами<sup>409, 410</sup>:



В работах Кочеткова, Хомутова, Карпейского, Будовского, Северина<sup>411</sup> разработаны методы синтеза циклосерина и его аналогов с целью изучения связи строения и физиологической активности этого антибиотика. В результате изучения механизма физиологического действия циклосерина было показано, что он является мощным ингибитором ферментов азотистого обмена, коферментом которых является пиридоксальфосфат. Физиологической активностью обладает и гомоциклический синтез которого был осуществлен по схеме<sup>412</sup>:



В дальнейшем в работах Хомутова механизм физиологического действия этого антибиотика был изучен более детально<sup>413</sup>.

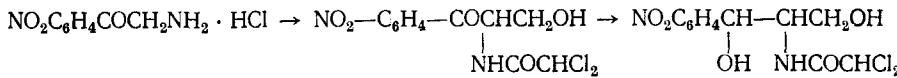
Большой цикл работ Н. К. Кочеткова посвящен химии углеводов. С одной стороны, широким фронтом развернуты работы в области химии моносахаридов. Так, в исследованиях Кочеткова были изучены вопросы бромирования моносахаридов комплексами брома с производными трехвалентного фосфора, и таким образом найден оригинальный подход к получению дезоксисахаров<sup>414</sup>. В работах Н. К. Кочеткова и О. А. Чижкова был найден новый аналитический метод определения моносахаридов с применением осколочной масс-спектрометрии. Комбинация этого метода с методом метилирования тридейтериодистым метилом позволяет установить последовательность связей в олигосахаридах<sup>415, 416</sup>. Несомненно, что этот метод имеет большие перспективы для установления структуры олиго- и полисахаридов.

Из работ в области полисахаридов отметим исследования Кочетковой и Деревицкой по выделению и характеристике полисахаридов групповых веществ крови<sup>417</sup>.

Большой цикл работ Н. К. Кочеткова и сотрудников (А. Я. Хорлин, В. Е. Васьковский, Ю. С. Оводов, О. А. Чижов, А. В. Бочков) посвящен изучению природных гликозидов. Первые работы касались выделения и установления строения олигозидов аралии маньчжурской<sup>418, 419</sup>. Н. К. Кочетковым и Г. Б. Еляковым были начаты работы по выделению и характеристике гликозидов жень-шена. В настоящее время Г. Б. Еляков и сотрудники из корней жень-шена выделили гликозиды (названные панаксозидами А—Г), установлено их принципиальное строение, а для ряда панаксозидов изучена их детальная структура. При этом было выяснено, что панаксозиды относятся к олигосахаридам, содержащим 5—9 остатков моносахаридов и генин — панаксдиол — терпеноид даммаранового ряда<sup>420</sup>. Ныне Г. Б. Еляков, В. Е. Васьковский, Ю. С. Оводовы развернули исследования по изучению физиологически активных соединений, выделяемых из морских организмов.

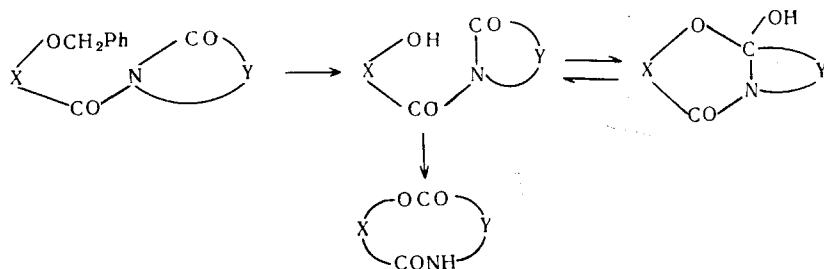
В заключение отметим работы Кочеткова и Будовского по химии нуклеиновых кислот<sup>421</sup>. Были разработаны методы избирательного расщепления гетероциклических ядер, входящих в состав нуклеиновых кислот (гидроксиламинный метод), что позволило найти оригинальные химические подходы к изучению структуры этих важнейших биополимеров.

Первые работы М. М. Шемякина и его школы в области химии природных соединений касались синтеза антибиотика левомицетина. Синтез рацемического левомицетина — синтомицина — положен в основу промышленного производства этого антибиотика<sup>422, 423</sup>:



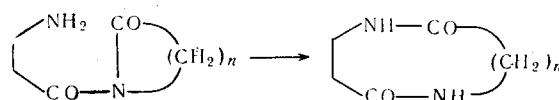
Цикл работ Шемякина, Овчинникова и их учеников посвящен исследованиям в области депептидов<sup>424, 425</sup>. Первое направление связано с синтезом природных антибиотиков депептидов (эннатины A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>, споридесмолид, *o*, *o'*-диацетилсерратомолид и др.), при этом для неко-

торых из них были исправлены ранее приписанные формулы. Большой интерес представляет также изучение влияния конформационных факторов на циклизацию дипептидов<sup>425</sup>. Второе направление (М. М. Шемякин, В. К. Антонов, А. М. Шкраб) связано с изучением оксациколов. В работах этих авторов было найдено, что оксациклы, получаемые спонтанной изомеризацией N-оксиациламидов и находящиеся в ряде случаев в таутомерном равновесии с ними, способны необратимо изомеризоваться в циклодипептиды<sup>426</sup>:



$X = (CH_2)_{1-2}$ ;  $Y = (CH_2)_{3-5}$ ; 11

Азациклы, образующиеся в результате изомеризации N-аминоациллактамов, нестабильны и спонтанно превращаются в циклопептиды:



Возможно, что перегруппировки окси- и аминоациламидов являются одним из возможных способов биосинтеза и трансформации пептидов и дипептидов.

Большая серия работ М. М. Шемякина, М. Н. Колосова и их учеников (Ю. А. Берлин, И. Г. Болесов, В. В. Оноприенко) связана с установлением структуры антибиотических веществ. Многолетние синтетические исследования<sup>427</sup> в области тетрациклина завершились недавно полным синтезом этого антибиотика<sup>428</sup>. В работах этой группы были разработаны методы выделения и очистки противоопухолевых и антивирусных антибиотиков микробного происхождения — оливомицина, абуромицина, абиаквиромицина и полностью установлено строение некоторых из них. В работах этих исследователей были открыты важные зависимости между строением и активностью ряда антибиотиков и алкалоидов, выяснены активные центры и структурные элементы молекул, обеспечивающие биологическую активность на клеточном и субклеточном уровнях. Отметим также разработанный М. Н. Колосовым метод синтеза аналогов хлорамфеникола. Здесь необходимо отметить работы Хохлова по выделению новых антибиотиков<sup>429</sup>.

Отметим также работы В. П. Кучерова и сотрудников (Гуревич, Григорьева, Серебряков) по разработке методов выделения и синтетической модификации гиббереллинов<sup>430</sup>.

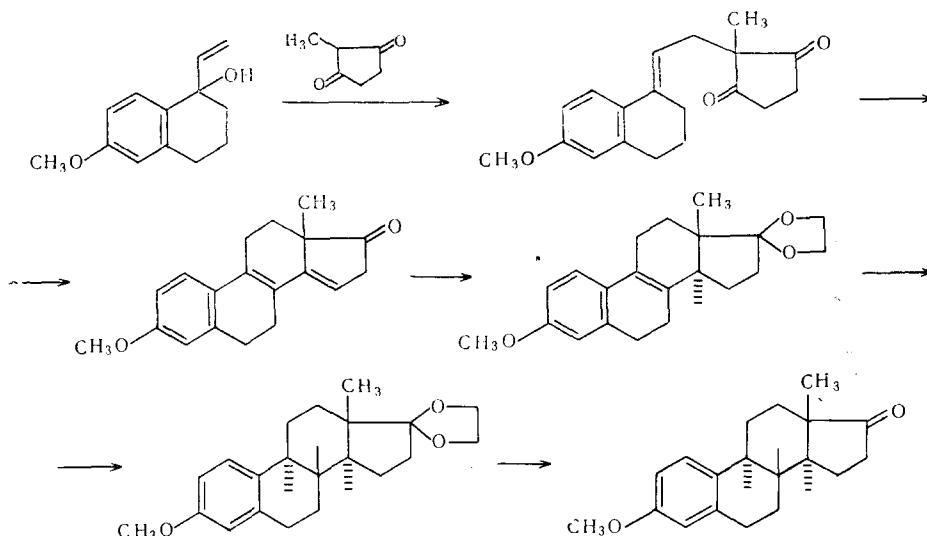
В работах С. И. Завьялова и сотрудников (В. И. Гунар, М. П. Унанян, Е. П. Грачева) на основе дигидрорезорцина осуществлены синтезы изопреноидов (например, фитола), гомостероидов. На основе реакции Дэкина — Веста осуществлен биогенетически подобный синтез дестибиотина. Разработаны методы синтеза тимина, оротовой кислоты, 6-метилурацила, 1,3-оксазинов, осуществлено прямое аминирование урацилов, избирательное N-гликозидирование серебряных солей урацилов<sup>431, 432</sup>.

Широкое развитие получили в нашей стране работы по изучению аминокислот, полипептидов, белков. Синтетические исследования в области аминокислот принципиально связаны с проблемой искусственной пищи. Среди этих работ отметим исследования Феофилактова<sup>433</sup>, Терентьева<sup>434</sup>, Беликова<sup>435</sup>.

Работы в области белка были начаты в СССР Зелинским, Садиковым, Гавриловым<sup>436, 437</sup>. В настоящее время исследования в этой области касаются самых различных аспектов этой проблемы, начиная от синтеза пептидов и кончая вопросами биосинтеза белка; подробное рассмотрение этих работ невозможно в рамках настоящей статьи. Отметим лишь работы Каверзневой<sup>438</sup> и Хургина<sup>439</sup> по изучению кинетики некоторых гидролитических превращений пептидов, работы Ботвинник и Аваевой в области пептидов, содержащих оксиаминокислоты<sup>440, 441</sup>, работы Степанова в области пепсина<sup>442</sup>, работы Силаева, Поддубной по антибиотикам пептидной природы<sup>443, 444</sup>, работы Порошина и Шибнега<sup>445</sup>, а также Дебабова в области пептидов, изоморфных коллагену<sup>446</sup>.

Необходимо отметить работы Прокофьева, Шабаровой, Богданова<sup>447</sup>, в которых были рассмотрены различные аспекты химии нуклеиновых кислот, касающиеся вопросов природы связи белок — нуклеиновая кислота. В большой серии работ Прокофьева и Швачкина был осуществлен синтез различных, в том числе и природных, пиримидиламинокислот<sup>448</sup>.

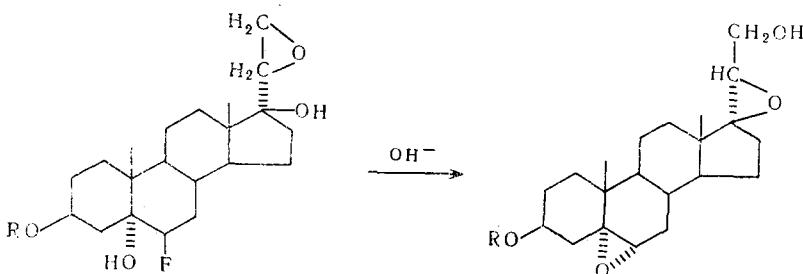
Как уже упоминалось выше, первоначальные работы в области стероидов были начаты И. Н. Назаровым. Эти работы были продолжены в работах Торгова и его учеников Ананченко, Леонова, Захарычева<sup>449—451</sup>. Наибольшим достижением этой группы следует считать полный синтез эстрона из винилметоксиметилтетрагола по схеме:



Данный метод синтеза эстрона получил признание и за рубежом, о чем свидетельствуют работы по его дальнейшему улучшению и внедрению, проводимые в США, ФРГ, Японии. Отметим также, что некоторые промежуточные соединения в этом синтезе могут быть использованы для синтеза других стероидных соединений и, в частности, сердечных агликонов.

Интересные исследования в области стероидов проводят А. А. Ахрем и сотрудники (А. В. Камерницкий, И. Г. Решетова, В. Н. Добрынин.

А. М. Моисеенков). В работах этой группы была открыта интересная миграция окисного цикла в щелочных условиях<sup>452</sup>, изучена стереохимия перегруппировки Фаворского на примере стероидных дибромкетонов<sup>453</sup>, найдены новые реакции замыкания эпоксидных циклов в ряду стероидов, разработаны методы синтеза высокоактивных аналогов стероидов с разомкнутым кольцом *B*<sup>454, 455</sup>. В качестве примера приведем интересную миграцию эпоксидного цикла в щелочной среде<sup>455</sup>:



Для современной органической химии характерно широкое развитие пограничной области с неорганической химией. Это связано с большим практическим значением элементоорганических материалов и, в частности, фтор- и кремнийорганических, исключительным значением металлоорганических соединений для синтетических целей, важным применением их в качестве катализаторов самых разнообразных процессов, в том числе и полимеризационных. Отметим развитие производства металлоорганических антидетонаторов, селективных фосфорорганических фторореагентов, высокоеффективных инсектицидов, кремний- и фторорганических термостойких материалов, каучуков, синтетических волокон. Громадное значение имеют металлоорганические соединения для теоретических исследований. Еще в прошлом веке А. М. Бутлеров, А. М. Зайцев широко использовали для синтетических целей цинк- и магнийорганические соединения, в дореволюционный период П. П. Шорыгин открыл важные реакции металлизации, А. Е. Арбузов по праву считается пионером в области органической химии фосфора.

Однако широчайшего развития элементоорганическая химия достигает только в 30—40-х годах и продолжает бурно развиваться и в настоящее время. Основные достижения в этой области, а по существу и создание громаднейших разделов химии элементоорганических соединений связаны со школой А. Н. Несмиянова, вырастившего большую плеяду учеников, из которых отметим О. А. Реутова, Н. К. Кочеткова, Р. Х. Фрейдлину, А. Е. Борисова, И. Ф. Луценко, Л. Г. Макарову, Л. И. Захаркина, К. Н. Анисимова, В. А. Сазонову, Э. Г. Перевалову, Н. А. Волькенеу, Т. П. Толстую, Н. С. Кочеткову, М. И. Рыбинскую, С. П. Губина, В. Н. Дрозда, Ю. А. Устынюка, А. В. Гриба.

Крупные достижения в этой области связаны со школой К. А. Кочешкова, среди учеников которого отметим М. М. Надь, Н. И. Шевердину, Т. В. Талалаеву, А. П. Сколдинова, Н. Н. Землянского.

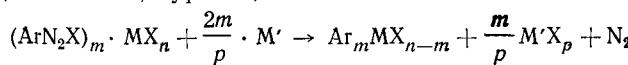
Широчайшие исследования в области химии фосфора были развернуты школой А. Е. Арбузова — Г. Х. Камай, А. Н. Пудовик, А. И. Рazuмов, В. С. Абрамов, К. В. Никаноров, Н. И. Ризположенский, школой М. И. Кабачника — Т. А. Маstryкова, С. Т. Иоффе, В. А. Гиляров, К. В. Мацуро, А. Э. Шипов, Н. Н. Годовиков, а также школой А. В. Кирсанова.

Химия фторорганических соединений по праву связана с именем И. Л. Кнунича и его учеников — Б. Л. Дяткина, Л. С. Германа, Ю. А. Чебуркова, Г. А. Сокольского, Р. Н. Стерлина.

В той или иной мере в работах советских ученых были исследованы органические производные почти всех элементов периодической системы.

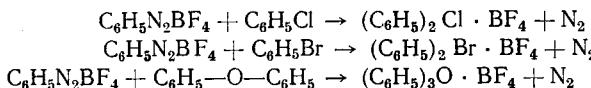
Широкие исследования в области элементоорганической химии, охватившие значительную часть таблицы Менделеева, принадлежат главе советских элементооргаников — А. Н. Несмеянову. Следует сказать, что многие исследования А. Н. Несмеянова перерастают рамки элементоорганической химии и затрагивают общие вопросы органической химии, многие из них рассмотрены выше.

Одним из главных направлений в работах А. Н. Несмеянова является развитие нового метода синтеза металлоорганических соединений на основе двойных диазониевых солей. Эта реакция, вошедшая во все учебники и носившая имя ее открывателя, была успешно применена для синтеза самых разнообразных производных ртути, олова, свинца, висмута, таллия, мышьяка, сурьмы, цинка<sup>456-458</sup>:



Изучение механизма распада двойных диазониевых солей в присутствии восстановителей, показавшее, что рассматриваемые процессы имеют гомолитический характер, явилось одним из важнейших путей развития химии свободных радикалов и гомолитических процессов.

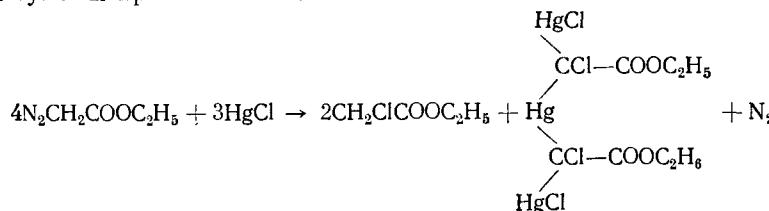
А. Н. Несмеянов и сотрудники (Л. Г. Макарова, Т. П. Толстая) исследовали возможность использования гетеролитического разложения диазониевых солей для синтетических целей. Исследование этого типа разложения диазониевых солей дало результаты, далеко выходящие за рамки металлоорганической химии, и привело к созданию новых типов элементоорганических соединений с необычной валентностью. Таким путем были получены соли диарилхлорониев, диарилбромониев, триарилоксониев<sup>459-462</sup>:



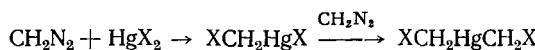
Изучение химических свойств последних и, в частности, ориентации при электрофильном замещении (нитрование протекает в пара-положение) привело к гипотезе о новом, «оксановом» валентном состоянии атома кислорода<sup>463-465</sup>. Большой интерес представляют результаты исследования механизма распада солей ароматических ониевых соединений<sup>466</sup>.

В дальнейшем Реутов и Птицына развили метод синтеза органических соединений висмута, олова, ртути, сурьмы через соли диарилиодоний<sup>467, 468</sup>.

А. Н. Несмеяновым было показано, что алифатические диазосоединения при реакции с солями металлов могут образовывать металлоорганические соединения<sup>469-471</sup>. Так, например, реакция диазоуксусного эфира и сулемы протекает по схеме<sup>469</sup>:



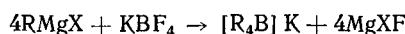
Диазометан реагирует с солями ртути, давая различные продукты в зависимости от соотношения реагентов<sup>470, 471</sup>:



В дальнейшем в работах Браза, Якубовича и Гинсбурга было показано, что эта реакция имеет общий характер — были получены галоидометильные производные мышьяка, сурьмы, висмута, таллия и др.<sup>472, 473</sup>

Другой метод синтеза ониевых соединений, базирующийся на реакциях обмена, развит А. Н. Несмияновым, Р. Х. Фрейдлиной, Э. Н. Брайниной. Так, взаимодействие *транс*-ди- $\beta$ -хлорвинилрутти с треххлористым иодом приводит к солям дихлорванилиодония<sup>474</sup>.

Большой интерес представляют соединения, условно названные «обратными ониевыми соединениями», где многовалентный атом входит не в состав катиона, а в состав аниона. Так, Несмиянов и Сазонова разработали синтез тетраарилборных кислот по схеме<sup>475</sup>:



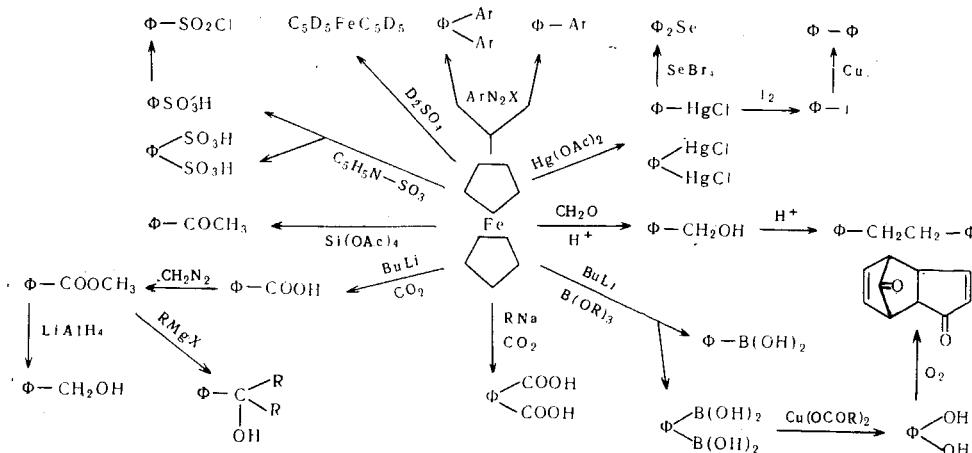
Полученные соединения представляют интерес как аналитические реагенты.

Несмиянов и сотрудники <sup>476-478</sup> разработали общие методы получения соединений титана общей формулы  $(RO)_n TiX_{4-n}$ , где  $n=1, 2, 3, 4$ ;  $X=Cl, Br$ , были получены в индивидуальном виде соединения трехвалентного титана, получены низшие полиалкооксититаноксаны.

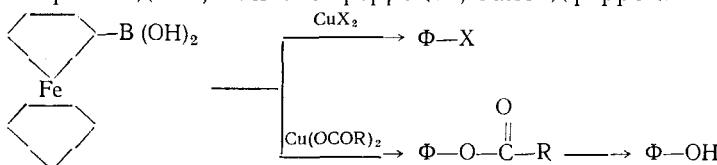
А. Н. Несмияновым изучены реакции хелатных соединений железа, циркония и др.<sup>479</sup>.

Как известно, открытие ферроцена ознаменовало бурный всплеск работ в области π-комплексных соединений, углубило наши знания о природе химической связи, стимулировало работы в области теории поля лигандов, а также синтетические исследования в области карбонилов металлов. В нашей стране основные работы в этой области связаны с именем А. Н. Несмиянова. Несмиянов, Перевалова, Губин, Устынук начали широкие исследования в области химии ферроцена<sup>480, 481</sup>. На схеме 3 представлены данные по изучению реакций ароматического замещения в ядре ферроцена.

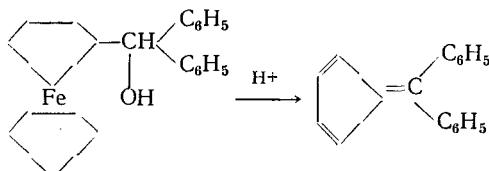
Схема 3



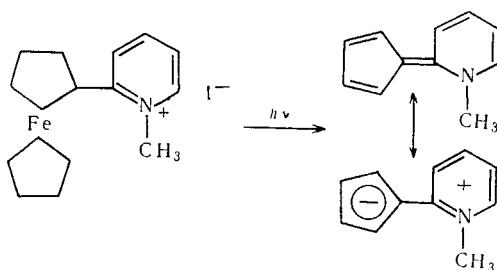
В работах Несмеянова и Губина<sup>482</sup> были изучены потенциалы окисления производных ферроцена, что позволило выяснить природу передачи электронных эффектов через ядро ферроцена. В серии работ Несмеянова, Переваловой, Устынюка было изучено влияние ферроценового ядра на стабилизацию соседнего карбкатионного, карбанионного и радикального центров<sup>483</sup>. Принципиальные результаты были получены в работах А. Н. Несмеянова, В. А. Сазоновой и В. Н. Дрозда. Извращенное использование ферроцинилборных кислот привело к получению таких основных производных, как оксиферроцен, галоидферроцен по схеме<sup>484</sup>:



В работах этих исследователей были изучены ферроцинилдиазоневые соли, азопроизводные ферроцена<sup>485</sup>. При изучении дифенилферроцинилкарбинола была показана принципиальная возможность фульвеноидного распада ферроцена по схеме<sup>486</sup>:



В работах Несмеянова и Сазоновой была найдена уникальная реакция фотохимического разложения аммониевых производных ферроцена по схеме<sup>487</sup>:



В дальнейшем Несмеяновым были широко развернуты работы по изучению других типов  $\pi$ -комплексов и, в частности,  $\pi$ -комплексов палладия  $\sigma$ - и  $\pi$ -связанных циклопентадиенильных производных различных элементов<sup>488–490</sup>.

Обширные исследования А. Н. Несмеянова и К. Н. Анисимова посвящены синтезам производных карбонилов металлов. Так, были разработаны методы синтеза карбонилов хрома, молибдена, вольфрама. Осуществлен синтез смешанных карбонилов, содержащих два атома металла в молекуле, как например  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Re}(\text{CO})_5$ <sup>491</sup>, а также синтез некоторых  $\pi$ -комплексов, как, например,  $\pi$ -цикlopентадиенилкарбонилжелезохлоргермана по схеме<sup>492</sup>:

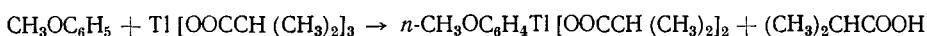


и циклопентадиенилдикарбонилниобийтслана<sup>493</sup>.

Из работ других авторов отметим исследования Я. К. Сыркина и И. И. Моисеева в области π-комплексов палладия<sup>494</sup>. Особый интерес представляют исследования М. Е. Вольпина и В. Б. Шура, в которых была показана принципиальная возможность связывания азота с применением металлических π-комплексов. Так например, при взаимодействии азота с фениллитием и циклопентадиенильными производными титана получается аммиак<sup>495, 496</sup>.

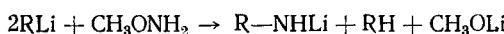
Работы Вольпина и Шура дали мощный толчок к исследованию самых разнообразных аспектов химии и физико-химии молекулярного азота; неслучайно эти идеи сейчас подхвачены и бурно развиваются большим количеством исследователей как в СССР<sup>497</sup>, так и за рубежом<sup>498</sup>.

Обширные исследования в области элементоорганических соединений проведены К. А. Кочешковым. Первые работы К. А. Кочешкова были проведены совместно с А. Н. Несмейновым и посвящены расширению синтетических возможностей реакции Несмейнова. Дальнейшие работы К. А. Кочешкова чрезвычайно многообразны и касаются многих элементов периодической системы. Так, Кочешковым и Шевердиной<sup>499</sup> детально изучена реакция металлизации ароматических углеводородов, открытая еще Шорыгиным. Интересно, что удалось разработать метод прямого таллирования ароматических соединений<sup>500</sup>.



К. А. Кочешковым и А. Н. Несмейновым изучено большое количество реакций двойного обмена металлоорганических соединений; эти реакции явились удобным методом синтеза элементоорганических соединений на основе легкодоступных ртутьорганических соединений<sup>501–503</sup>. Именно таким путем были получены индивидуальные магнийорганические соединения<sup>503</sup>.

Шевердина и Кочешков выделили индивидуальные смешанные цинк- и кадмийорганические соединения и подробно изучили их свойства<sup>504</sup>, Кочешков и сотрудники детально изучили свойства литийорганических соединений<sup>505, 506</sup>, на основе которых разработан изящный метод синтеза первичных аминов по схеме<sup>506</sup>:



Отметим также работы Кочешкова и Землянского по синтезу плюмбоксанов и стяноксанов<sup>507</sup>.

Интерес к производным бора обусловлен все возрастающим практическим применением его производных. Несомненно также теоретическое значение химии бора, особенно для разработки вопросов природы химической связи.

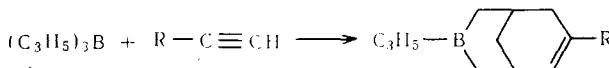
Наибольшее развитие химия бора получила в работах Л. И. Захаркина и сотрудников (В. И. Станко, О. Ю. Охлобыстин) и Б. М. Михайлова и сотрудников (Ю. В. Бубнов, В. А. Дорохов, Л. С. Васильев).

В работах группы Михайлова были разработаны пути синтеза разнообразных производных трехвалентного бора: триалкил- и триарилбора, различных кислород-, серу- и азотсодержащих производных<sup>508–511</sup>. Изучение взаимных переходов между различными классами борорганических соединений привело к открытию катализитического влияния связи В—Н на обмен радикалов у атома бора<sup>510, 511</sup>.

Большое значение в работах Михайлова удалено изучению комплексообразующей способности борорганических производных, при этом широко изучены борениевые, борониевые соединения<sup>508, 512, 513</sup>, нейтральные

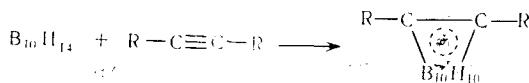
комплексы, внутрикомплексные соединения<sup>514, 515</sup>, а также изучено влияние радикалов у атома бора на комплексообразование.

Следует особо подчеркнуть некоторые аспекты использования соединений бора в органическом синтезе. Так, широкое изучение производных диборана, меркаптоборанов, аминоборанов позволило разработать удобные методы синтеза диолов, олефинов с установленным положением двойной связи, метиленцикланов<sup>516</sup>. Особый интерес представляет найденная Михайловым и Бубновым новая реакция триаллилбора с ацетиленом<sup>517</sup>:

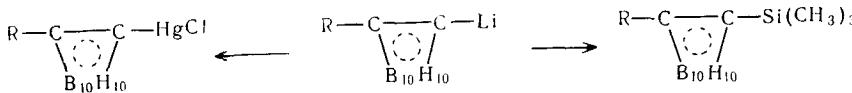


Изучение аллильных производных бора показало, что данные соединения претерпевают обратимую «валентную изомеризацию» (протекающую по схеме аллильной перегруппировки)<sup>518</sup>.

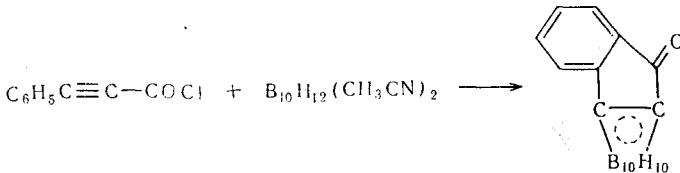
В работах Захаркина и сотрудников из производных ацетилена и деборана были синтезированы интереснейшие соединения, относящиеся к группе карбосранов, барен и его производные<sup>519</sup>:



Барен обладает большой термической устойчивостью; он стабилен по отношению к действию щелочей и кислот. Было показано, что бареновое ядро обладает очень сильным электроноакцепторным эффектом: оно затрудняет реакции электрофильного присоединения у непредельных производных, делает возможным реакции металлирования С—Н-связи<sup>520, 521</sup>. Большая серия работ этой группы исследователей посвящена изучению металлированных баренов. Карбонизацией реактивов Гриньяра получены баренилкарбоновая и уксусная кислоты. На основе литиевых производных синтезирован ряд элементоорганических соединений баренового ряда, содержащих фосфор, кремний, олово, ртуть<sup>520—523</sup>:

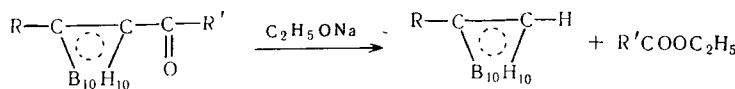


Интересным свойством дизамещенных баренов является легкость протекания внутримолекулярных циклизаций. Так, например, при реакции хлорангидрида фенилпропиоловой кислоты с диацетонитрилбораном образуется циклический кетон по схеме<sup>522, 523</sup>:



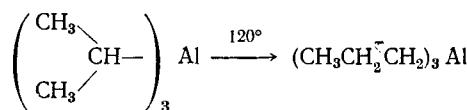
На примерах эфиров барендикарбоновой кислоты и баренилфенилкетонов было показано, что при действии этилата натрия имеет место рас-

щепление связи  $C-C$  524, 525:



Из других работ этой группы отметим работы Захаркина и Струнина по синтезу магнийорганических соединений в безэфирных средах<sup>526</sup>.

Химия алюминийорганических соединений также изучалась Л. И. Захаркиным и О. Ю. Охлобыстиным. Так например, в работах этих авторов подверглись детальному исследованию восстановительные свойства дизобутилалюминийгидрида<sup>527</sup>, изучены реакции обмена между алюминийтриалкилами и галоидными производными ртути, фосфора, бора, свинца<sup>528, 529</sup>. Интересна найденная этими авторами реакция термической изомеризации изо-алкилалюминия в соединениях с нормальной цепью<sup>530</sup>:

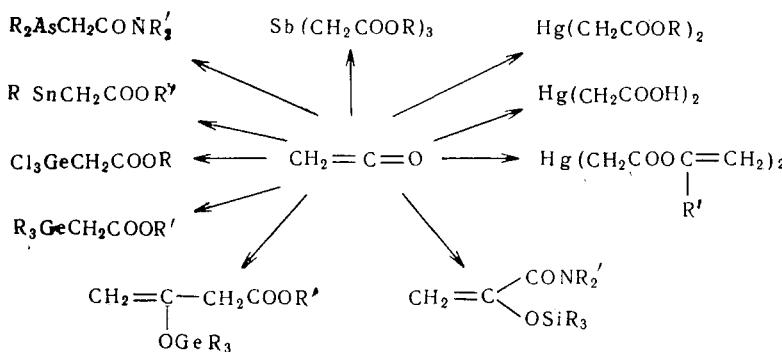


Из элементов четвертой группы наибольшее развитие получила (конечно, за исключением углерода) органическая химия кремния.

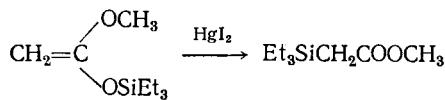
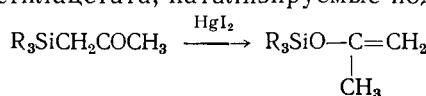
К. А. Андрианова с полным правом можно назвать основоположником химии кремнийорганических соединений в СССР. В работах К. А. Андрианова и его школы были изучены вопросы синтеза кремнийорганических мономеров, пути превращения их в полимеры, исследованы свойства полимеров и материалов на их основе. Под руководством К. А. Андрианова была разработана методика парофазного синтеза алкил- и арилхлорсиланов, а также теория этого процесса. Исследования Андрианова и его школы охватывают вопросы образования полиоргансилоксанов различных типов, выяснение закономерностей образования кремнийорганических полимеров и олигомеров, изучение реакции гидролитической поликонденсации, каталитической полимеризации производных неорганических циклов и установление механизмов этих реакций, изучение физико-химических, механических и диэлектрических свойств полиоргансилоксанов. Андриановым и сотр. ведутся обширные исследования по синтезу полимеров с неорганическими цепями молекул, включающих, кроме атомов кислорода и кремния, также атомы алюминия, бора, титана, олова, фосфора, азота. В работах Андрианова и Хананашвили<sup>531</sup> теоретически рассмотрен вопрос о возможности построения полимеров с неорганическими цепями молекул; были выявлены факторы, влияющие на способность элементов образовывать неорганические циклы, обрамленные органическими или элементоорганическими группами. Работы К. А. Андрианова и его школы явились основой создания промышленности кремнийорганических соединений.

Широкие исследования в области элементоорганических соединений четвертой группы проведены И. Ф. Луценко и его учениками (Ю. И. Бауков, В. Л. Фосс, С. В. Пономарев, М. А. Казанкова, З. В. Крайц). Ими были показаны широчайшие возможности синтеза разнообразных производных кремния, германия, олова на основе кетена, дикетена, енолацетатов карбонильных соединений<sup>532-535</sup>. Изученные превращения приведены на схеме 4:

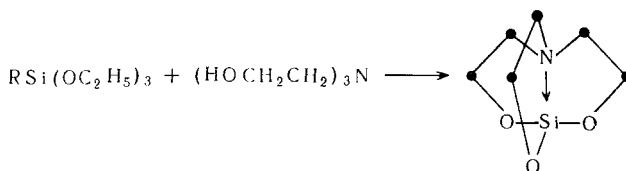
Схема 4



В продолжении уже упоминавшихся ранних работ А. Н. Несмеянова и И. Ф. Луценко была детально изучена двойственная реакционная способность  $\alpha$ -меркурированных и  $\alpha$ -станинированных соединений. При этом были получены ряд элементоорганических О- и С-производных виниловых эфиров карбоновых кислот, винилоксисиланов, фосфорной и фосфоновой кислот. Особенно важные результаты получены для производных кремния и фосфора, так как здесь удалось наблюдать взаимные превращения О- и С-форм. Наибольший интерес представляют найденные Луценко и Бауковым изомерные превращения кремнийорганических производных ацетона и метилацетата, катализируемые иодной ртутью<sup>535</sup>:



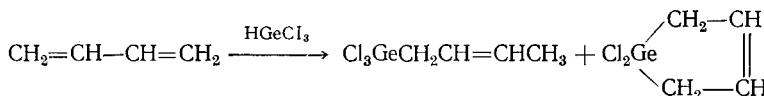
М. Г. Воронковым успешно развиваются исследования в области химии «атранов» — уникальных циклических систем, содержащих в цикле атом элемента и атом азота. Силатраны легко получаются по схеме<sup>536</sup>:



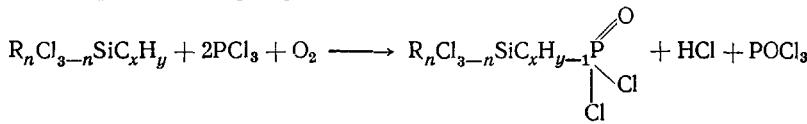
Интересно, что эти соединения проявляют определенную физиологическую активность. Кроме силатрана, были также синтезированы боратран, алюматран и др.<sup>536</sup>

Общим свойством всех «атранов» является сильное координационное взаимодействие атомов азота и элемента.

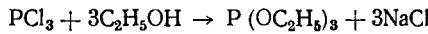
В. Ф. Мироновым проводятся широкие исследования реакций присоединения гидридов Si и Ge к непредельным соединениям<sup>537, 538</sup>. Особый интерес представляет реакция трихлоргидридгермана с диенами, приводящая к циклическим соединениям<sup>539</sup>:



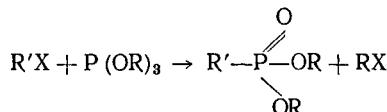
Отметим также работы Е. А. Чернышева по синтезу соединений, содержащих кремний и фосфор<sup>540</sup>:



Химия фосфорорганических соединений успешно развивалась в Казани А. Е. Арбузовым, Б. А. Арбузовым и их учениками. Еще в 1903 г. А. Е. Арбузов осуществил синтез полных эфиров фосфористой кислоты по схеме:

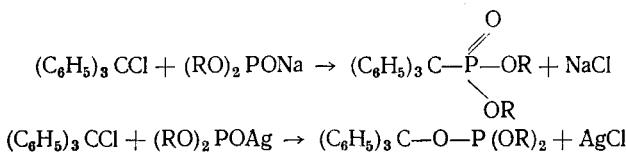


Изучая действие галоидных алкилов на полученные соединения, А. Е. Арбузов открывает перегруппировку, носящую его имя<sup>541</sup>:



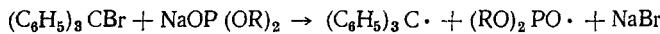
Эта реакция оказалась одним из важнейших синтетических методов в области фосфорорганических соединений. С помощью этой реакции были синтезированы эфиры первичных и вторичных алкилфосфиновых кислот, фосфонкарбоновых кислот, фосфонкетоны, смешанные окиси третичных фосфинов и т. д.; в настоящее время описано свыше семисот примеров этой перегруппировки<sup>542, 543</sup>.

А. Е. Арбузовым совместно с Б. А. Арбузовым было подробно изучено взаимодействие металлических производных диалкилфосфитов с трифенилгалоидметанами. Это взаимодействие протекает по-разному в зависимости от металла и галогена<sup>544, 545</sup>:

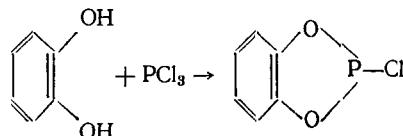


К этим исследованиям близко примыкают работы А. Е. и Б. А. Арбузовых по изучению строения так называемого «хлорангидрида Бойда». Из двух приписанных для этого соединения структур  $(C_6H_5)_3CPOCl_2$  и  $(C_6H_5)_3COPCl_2$  на основании детального экспериментального исследования была выбрана первая из них<sup>538, 545</sup>.

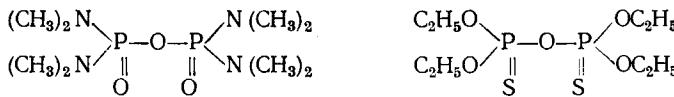
В процессе изучения превращений «хлорангидрида Бойда» А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов разработали интересный метод получения свободных радикалов по схеме<sup>544, 545</sup>:



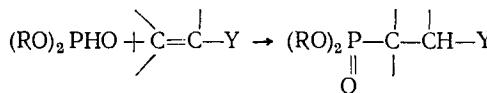
Одним из интересных направлений в работах А. Е. Арбузова является синтез циклических эфиров фосфористой кислоты. Особенно детально был изучен пирокатехинфосфонмонохлорид, легко получающийся по схеме<sup>546</sup>:



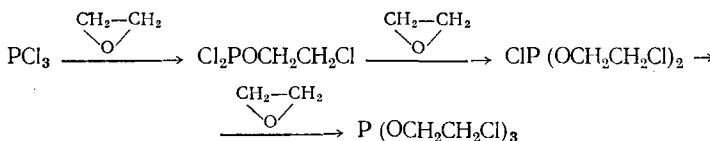
Большую группу работ А. Е. Арбузова и Б. А. Арбузова составляют исследования в области производных пирофосфорной кислоты<sup>547</sup>, которые оказались высокоактивными инсектицидами. Отметим широко известные сельскохозяйственные яды «октаметил» и «дитиофос»:



Получены также новые препараты для лечения глаукомы («армин», «фосарбин»). Из относительно новых достижений казанской школы отметим открытую Б. А. Арбузовым и А. Н. Пудовиком реакцию присоединения диалкилфосфитов к непредельным соединениям с активированной кратной связью; эту реакцию широко изучают Пудовик и сотрудники<sup>548, 549</sup>:

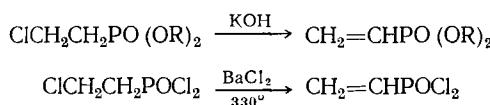


Оригинальное развитие химия фосфорорганических соединений получила в работах М. И. Кабачника и его учеников. В работах Кабачника было найдено, что реакция окиси этилена с треххлористым фосфором приводит к синтезу хлорэтильных производных фосфористой кислоты по схеме<sup>550</sup>:



В дальнейших работах как М. И. Кабачника, так и других авторов (Г. Камай) был показан общий характер этой реакции. На основе полученных хлорэтильных производных был осуществлен синтез различных соединений пятивалентного фосфора (с помощью перегруппировки Арбузова).

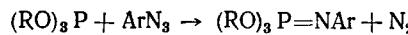
Особый интерес представляет получение эфиров винилфосфиновой кислоты<sup>551</sup>:



Полученные винильные соединения оказались интересными мономерами для получения негорючих полимерных материалов.

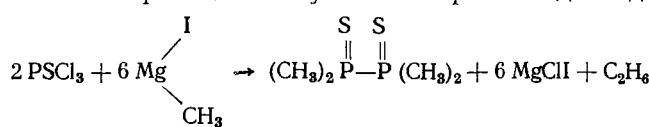
В работах Кабачника были получены также хлорметильные производные фосфиновых кислот<sup>552</sup>, изучены эфиры  $\alpha$ -кетофосфиновых кислот<sup>553</sup>, изучен синтез тиофосфорорганических соединений на основе реакции сульфидов фосфора со спиртами<sup>554</sup>.

В работах Кабачника и Гилярова было показано, что реакция арилазидов с производными трехвалентного фосфора, протекающая по схеме<sup>555</sup>:



носит общий характер и может быть рекомендована как метод определения трехвалентного фосфора. Отметим также, что найденная Кабач-

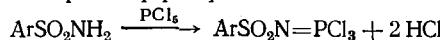
ником и Шепелевой реакция получения тетраметилдитиодифосфила<sup>556</sup>



является до сих пор лучшим методом синтеза соединений ряда тетраалкилдитиофосфилов.

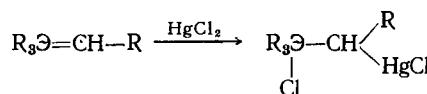
В последние годы М. И. Кабачник проводит широкие исследования по изучению сопряжения в некoplanарных системах, содержащих фосфор, и, в частности, в фосфазоцианинах<sup>557</sup>.

Отметим также работы Кирсанова и Деркача по синтезу трихлорфосфазосульфонариолов и трихлорфосфазоцилов<sup>558, 559</sup>:



и изучению их синтетического применения.

Химия мышьякорганических соединений изучалась Г. Камаев<sup>560</sup>. Отметим работы О. А. Реутова и Н. А. Несмиянова по изучению илидов мышьяка и фосфора<sup>561</sup>. В этих работах было найдено, что илиды легко присоединяют сулему с образованием своеобразных аддуктов, обладающих «квазикомплексными свойствами»:



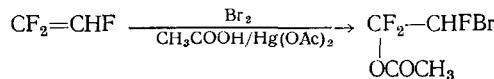
Эти соединения довольно стабильны и могут найти синтетическое применение как «консервированные» реактивы Виттига.

Отметим также систематические работы Э. Г. Нифантьева по изучению методов фосфорилирования полиолов,mono- и полисахаридов<sup>562</sup>.

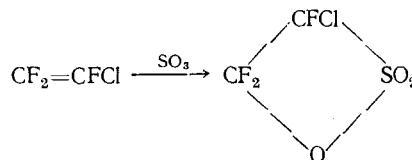
Наиболее развитие органическая химия фтора получила в трудах И. Л. Кнунианца и его учеников<sup>563, 564</sup>. Основные направления работ этой школы связаны с выяснением реакционной способности фторолефинов, изучением характера двойной связи во фторолеинах и взаимного влияния групп во фторированных производных самых различных классов. На широком круге соединений были изучены закономерности электрофильного и нуклеофильного присоединения в ряду фторолефинов.

Особый интерес представляют работы Кнунианца и его учеников (Б. Л. Дяткина, Л. С. Германа, Ю. А. Чебуркова, Г. А. Сокольского) по химии фторакрилатов, химии перфторнитрозо- и нитросоединений, по изучению реакций сопряженного присоединения к фторолефинам.

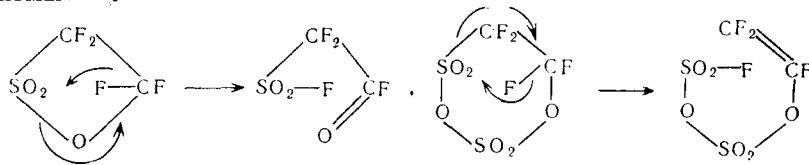
Так например, Кнунианц и сотрудники показали, что водородсодержащие олефины, как  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2=\text{CHF}$  реагируют с бромом в уксусной кислоте в присутствии ацетата или сульфата ртуты с образованием бромгидринов<sup>565</sup>:



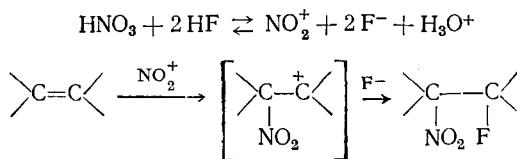
Фторолефины легко присоединяют серный ангидрид с образованием циклоаддуктов  $\beta$ -сультонов<sup>566</sup>:



Развитие химии фторированных сультонов привело к открытию интересных изомеризаций, протекающих, вероятно, через «бициклические механизмы»<sup>567</sup>:



Обширные работы И. Л. Кнусянца посвящены изучению нитрофторирования фторолефинов, протекающего по схеме<sup>568</sup>:



Эта реакция впервые была осуществлена Титовым на примере тетрафторэтилена<sup>569</sup>.

Нельзя не упомянуть также работы Кнусянца и Стерлина по синтезу и исследованию свойств перфторвинилптути<sup>570</sup>.

Из других работ в этой области отметим исследования И. В. Мартынова и Ю. Л. Кругляк по нитрованию фторолефинов серноазотной смесью<sup>571</sup>, А. Я. Якубовича по изучению нитрозирования<sup>572</sup>.

Очевидно, что в рамках журнальной статьи невозможно с достаточной полнотой отразить все грандиозные достижения советских химиков-сргаников. Однако даже из этого краткого обзора видны крупнейшие достижения советских ученых в самых различных областях науки. В этом залог дальнейших успехов органической химии в нашей стране.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, Р. А. Коновалов, А. А. Коновалова, ЖРФХО, **53**, 193 (1925).
2. Б. А. Арбузов, Сб. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 3, Госхимиздат, 1954 г., стр. 7.
3. А. Е. Арбузов, Труды сессии АН СССР по органической химии, 1939 г.
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина. Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 14.
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Там же, **1945**, 137, 839.
6. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, Там же, **1946**, 647; **1949**, 570.
7. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, Там же, **1947**, 63; ДАН, **59**, 707 (1948).
8. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 601.
9. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. М. Туманова, Уч. зап. МГУ, **132**, 44 (1950).
10. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. Б. Ландор, ДАН, **63**, 395 (1948).
11. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 422.
12. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Е. И. Васильева, Там же, ОХН, **1952**, 78.
13. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955 г., стр. 644.
14. C. Grob, R. Schiess, Angew. Chem., **79**, 1 (1967).
15. В. И. Максимов, Tetrahedron, **21**, 687 (1965).
16. В. А. Тартаковский. Докт. диссертация, М., ИОХ АН СССР, 1966 г.; Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 2246.
17. А. Л. Курц, Кандид. диссертация, М., МГУ, 1966 г.
18. М. И. Кабачник, Усп. химии, **25**, 137 (1956).
19. М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 407, 859 (1952).
20. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 163.

21. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН, **91**, 833 (1953).
22. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, ДАН, **96**, 991 (1954).
23. М. И. Кабачник, Ю. М. Поликарпов, ДАН, **115**, 112 (1957).
24. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мастрюкова, ЖХХ, **25**, 684, 1924 (1955).
25. М. И. Кабачник и сотр., ДАН, **96**, 1169 (1954); **104**, 861 (1955).
26. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер, ЖХХ, **26**, 2025 (1956); Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1561.
27. Ю. Н. Шейнкер, ДАН, **113**, 1080 (1957).
28. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Ю. Н. Шейнкер и сотр., ЖХХ, **33**, 3328, 3336 (1963).
29. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, Т. А. Мелентьева, ДАН, **124**, 1061 (1959); ЖХХ, **29**, 2178 (1959).
30. Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский и сотр., ДАН, **141**, 1388 (1961).
31. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. А. Тартаковский, В. И. Словецкий и сотр., ДАН, **146**, 104; Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 2063; Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 359, 598.
32. А. Н. Несмеянов, Д. Н. Кравцов, ДАН, **135**, 331 (1960).
33. Д. Н. Кравцов, ДАН, **162**, 581 (1965).
34. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1955 г., стр. 739.
35. О. А. Реутов, И. П. Белецкая и сотр., ДАН, **131**, 853 (1960); **116**, 617 (1957); **149**, 90 (1963); **136**, 631 (1961); **162**, 86 (1965); **155**, 1095 (1964); **166**, 861 (1966).
36. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 955.
37. И. П. Белецкая, ЖВХО им. Менделеева, **12**, 3 (1967).
38. О. А. Реутов, Э. В. Углова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 757.
39. О. А. Реутов, Э. В. Углова, И. П. Белецкая, Т. Б. Светланова, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1383.
40. Н. С. Зефиров, Ю. К. Юрьев и сотр., ЖХХ, **36**, 1735 (1966).
41. Н. С. Зефиров, Усп. химии, **34**, 1272 (1965).
42. О. А. Реутов, Б. Прайнер, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 970.
43. И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 238.
44. И. П. Белецкая, В. И. Карпов, О. А. Реутов, ДАН, **161**, 586 (1965).
45. О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, **36**, 34 (1967).
46. К. П. Бутин, И. П. Белецкая, О. А. Реутов, Электрохимия, **2**, 635 (1966).
47. С. Г. Майрановский и сотр., ДАН, **134**, 387 (1960); **142**, 1327 (1962); **145**, 1324 (1962).
48. Я. П. Страдинь, ДАН, **129**, 816, 594 (1959).
49. А. И. Шатенштейн, Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955 г., стр. 699.
50. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд-во АН СССР, М., 1960.
51. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и сотр., ДАН, **85**, 1045 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1035; **1954**, 109.
52. З. Н. Парнеси др., ЖВХО им. Менделеева, **12**, 24 (1967); Tetrahedron, **23**, 2235 (1967).
53. И. П. Грагеров и др., ДАН, **121**, 295 (1958); **140**, 1317 (1961); **101**, 695 (1955).
54. И. П. Грагеров, ДАН, **150**, 109 (1963).
55. Б. А. Арубузов, А. Н. Верещагин, Изв. АН СССР, ОХН, сер. хим., **1966**, 1731; **1965**, 35, 155, 598.
56. Б. А. Арубузов, З. Г. Исаева, Ю. Ю. Самитов, ДАН, **137**, 587 (1961), **150**, 1036 (1963); **143**, 338 (1962).
57. Б. А. Арубузов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 447 (1962).
58. Е. А. Шилов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 419 (1962).
59. Е. А. Шилов, Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955 г., стр. 749.
60. И. В. Смирнов-Замков, ДАН, **83**, 869 (1952); Укр. хим. ж., **21**, 233 (1955).
61. В. А. Пальм, Усп. химии, **30**, 1069 (1961).
62. С. С. Наметкин, Собрание трудов, т. 1—2, Изд-во АН СССР, М., 1954.
63. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, **26**, 559 (1894); J. prakt. chem., [2], **51**, 533 (1895).
64. Э. С. Кенде, Органические реакции, «Мир», М., 1965 г., т. 11 стр. 267.
65. Р. Eatop, T. Cole, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3157 (1964).
66. С. Н. Данилов, Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, т. 4, М., 1956 г., стр. 159.
67. Т. И. Темников, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 427 (1962).
68. О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина, ДАН, **133**, 606 (1960).
69. О. А. Реутов, Fortsch. der chem. Forsch., **8**, 61 (1967).

70. Ю. Г. Бундель, М. Д. Антонова, О. А. Реутов, ДАН, **166**, 1103 (1966).
71. Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ и сотр., ДАН, **127**, 1235 (1959); ЖОХ, **31**, 131 (1961); ЖОХ, **32**, 2942 (1962); ЖОРХ, **2**, 46, 53, 77, 2031 (1966); **1**, 506 (1965).
72. Е. М. Мильвицкая, А. Ф. Платэ, Нефтехимия, **3**, 40, 188 (1963).
73. Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, ЖОХ, **34**, 126 (1964).
74. А. Ф. Платэ и сотр., ДАН, **163**, 902 (1965); ЖОРХ, **2**, 2162 (1966); Нефтехимия, **6**, 179 (1966).
75. Н. С. Зефиров, Докт. диссертация, М., МГУ, 1966 г.
76. Н. С. Зефиров, Ю. К. Юрьев и сотр., ЖОХ, **36**, 1217 (1966); **35**, 61, 1798 (1965); **33**, 804 (1963); **32**, 773 (1962).
77. В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова, ДАН, **146**, 1098 (1962); **143**, 1112 (1962).
78. Е. В. Соболев, В. А. Миронов, Т. М. Фадеева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1357.
79. Н. Н. Ворожцов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 411 (1962).
80. В. А. Коптюг и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 2056; **1965**, 201; ДАН, **171**, 1109 (1966); Tetrahedron Letters, **1965**, 1535.
81. Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 675, 770; **1965**, 393, 572; Tetrahedron, **20**, 131 (1964).
82. Г. А. Разуваев, М. М. Котон, ЖОХ, **1**, 864 (1931); **4**, 647 (1934); **5**, 361 (1935).
83. Г. А. Разуваев, Н. С. Васильская, Усп. химии, **22**, 36 (1953).
84. Г. А. Разуваев, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955 г., стр. 790.
85. Г. А. Разуваев, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 325 (1962).
86. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, **96**, 87 (1954).
87. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина, Усп. химии, **31**, 3 (1962).
88. А. П. Супрун, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, Г. К. Семин, Т. Т. Васильева, Г. П. Лопатина, Т. А. Бабушкина, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **173**, 1356 (1967).
89. О. А. Реутов, Т. И. Шаткина, ДАН, **133**, 381 (1960).
90. А. П. Терентьев, Е. И. Клабуновский, Сб. статей по общей химии, **2**, 1521, 1598, 1605, 1612 (1953).
91. А. П. Терентьев, Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикев, ДАН, **74**, 947 (1950).
92. В. М. Потапов, Докт. диссертация, МГУ, М., 1962 г.
93. В. М. Потапов, А. П. Терентьев, ДАН, **132**, 626 (1960); ЖОХ, **31**, 1720 (1961).
94. В. М. Потапов, В. М. Демьянович, А. П. Терентьев, ЖОХ, **31**, 3046 (1961).
95. В. М. Потапов, В. М. Демьянович, Л. И. Лазутина, А. П. Терентьев, ЖОХ, **32**, 1187 (1962).
96. Г. Х. Камай и сотр., ЖОХ, **32**, 3170 (1962); **33**, 1084 (1963).
97. Г. Х. Камай, Е. И. Клабуновский и сотр., ДАН, **139**, 1112 (1961).
98. Е. С. Левченко, Э. С. Козлов, ЖОХ, **33**, 1551 (1963).
99. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, А. Н. Гуськова, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 639.
100. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Р. И. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 582.
101. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 402.
102. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. А. Волькенгау, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 992.
103. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, ДАН, **60**, 67 (1948).
104. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, П. Кноль, ДАН, **118**, 99 (1958).
105. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 289; **1954**, 63, 329; **1956**, 559, 715, 817, 951, 1091, 1215, 1462; **1957**, 91, 331, 471; **1959**, 673, 849, 1058, 1244, 1253, 1262.
106. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, ДАН, **102**, 751, 1127 (1955); **104**, 729 (1955); **118**, 967 (1958).
107. В. Ф. Кучеров, Н. Я. Григорьева, ДАН, **128**, 547 (1959); Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 137.
108. В. Ф. Кучеров и сотр., ДАН, **158**, 159 (1964); ЖОХ, **32**, 426, 760, 765, 661 (1962).
109. Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 929; **1964**, 1249; Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1832, 1826, 2006, 2155; **1967**, 143, 138.
110. Э. А. Мистрюков, В. Ф. Кучеров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1816, 2044; **1962**, 1599.
111. Э. А. Мистрюков, Н. И. Аронова, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 932.
112. Э. А. Мистрюков, Н. И. Аронова, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 870.

113. А. В. Семеновский, В. А. Смит, В. Ф. Кучеров и сотр., ДАН, **124**, 1080 (1959); **132**, 1107 (1960); Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2193; **1964**, 504; Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1229; **1966**, 1287.
114. А. В. Камерницкий, А. А. Ахрем, Усп. химии, **30**, 142 (1961).
115. А. А. Ахрем, А. В. Камерницкий и сотр., ЖОрХ, **3**, 41, 44 (1967).
116. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 2156, 2161; Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1064, 1446.
117. В. Н. Добрынин, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1969.
118. Н. С. Зефиров, Ю. К. Юрьев и сотр., ЖОХ, **33**, 1793, 2153 (1963); **35**, 814, 822, 1373 (1965).
119. Н. С. Зефиров и сотр., ЖОХ, **36**, 197, 614, 764, 1738 (1966).
120. Н. С. Зефиров, Симп. Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами, «Химия», Л., 1967 г., стр. 5.
121. Н. С. Зефиров, В. И. Соколов, Усп. химии, **36**, 244 (1967).
122. Л. Д. Бергельсон, В. А. Вавер, М. М. Шемякин и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1053; Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 2241, 499, 286, 282; ДАН, **143**, 111 (1962).
123. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов. Изд-во АН СССР, 1948.
124. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 328 (1937); **9**, 946 (1939); Вег., **69**, 1862 (1936).
125. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, ДАН, **1**, 343 (1936); ЖОХ, **7**, 1835 (1937).
126. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Сегова, Хим. тв. топлива, **7**, 282, 559 (1936).
127. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, С. Р. Сергиенко, Н. Д. Зелинский и др., ДАН, **27**, 444, 447, 565, 658, 664 (1940).
128. М. И. Розенгард, Б. А. Казанский, ДАН, **119**, 716 (1958).
129. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгард, А. В. Лютев, М. Г. Митрофанов, Кинетика и катализ, **1**, 294 (1960); **2**, 258 (1961).
130. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Александрина, Х. Е. Стерлин, ДАН, **95**, 281 (1954); **117**, 430 (1957).
131. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Э. А. Шокова, А. Л. Либерман, Б. А. Казанский, ДАН, **133**, 1090 (1960); **135**, 76, 110 (1960).
132. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **4**, 168 (1934).
133. Б. А. Казанский, Усп. химии, **17**, 641 (1948).
134. Н. Д. Зелинский, Собр. трудов, 3, Изд. АН СССР, М., 1955.
135. В. М. Грязнов, Усп. химии, **32**, 433 (1963).
136. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 265.
137. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский и др., ДАН, **96**, 95, 295 (1954); **97**, 103 (1954); **109**, 109 (1956).
138. Н. И. Шуйкин, Усп. химии, **15**, 343 (1946).
139. А. А. Баландин. Мультиплетная теория катализа, Изд. МГУ, ч. 1, М., 1963.
140. А. А. Баландин, То же, ч. 2, М., 1964.
141. А. А. Баландин, ЖРХО, **61**, 909 (1929); **62**, 703 (1930).
142. А. А. Толстопятова, Вест. МГУ, **1959**, № 3, 159.
143. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
144. А. А. Баландин, И. И. Брусов, ЖОХ, **7**, 18 (1937).
145. А. А. Баландин, Г. В. Исаагулянц, ДАН, **63**, 139, 261 (1948); Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1303.
146. А. Ф. Платэ, Г. А. Таракова, ЖОХ, **15**, 120 (1945).
147. Ю. И. Дербенцев, А. А. Баландин, Г. В. Исаагулянц, Кинетика и катализ, **2**, 741 (1961).
148. А. А. Баландин, М. Н. Марушкин, ДАН, **40**, 254 (1943).
149. Б. А. Казанский, М. Н. Марушкин, О. Д. Стерлигов, А. П. Беленькая, ДАН, **117**, 614 (1957).
150. И. Я. Тюряев, Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол., **1959**, № 5, 797.
151. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, В. С. Смирнов, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 893.
152. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Шеглова, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 497; **1955**, 723; ДАН, **133**, 1350 (1960); **120**, 297 (1958).
153. Г. Д. Любарский, Усп. химии, **27**, 316 (1958).
154. К. П. Лавровский, А. А. Розенталь, Чжан Чжао-Лань, ДАН, **133**, 1098 (1960).
155. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ДАН, **48**, 509 (1945).
156. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Р. Г. Сеймович, И. И. Левицкий, Т. К. Лавровская, ЖОХ, **30**, 321 (1960).

157. Н. И. Шуйкин, Т. И. Нарышкина, ДАН, **114**, 351 (1957); **135**, 105 (1960).
158. С. Р. Сергиенко, Е. В. Лебедев, А. А. Петров, ДАН, **123**, 704 (1958).
159. И. Б. Рапорт, Б. К. Нефедов, ЖПХ, **32**, 1112, 1121 (1959).
160. С. Е. Райк, Уч. записки МГУ, **71**, 72 (1941).
161. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, ДАН, **57**, 571 (1947).
162. Б. А. Казанский, Г. Т. Татевосян, ЖОХ, **8**, 1428 (1938); **9**, 1458 (1939).
163. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 670; **1955**, 863.
164. Д. В. Сокольский и сотр., Сб. Катализ и методы изучения катализаторов, «Наука», КазССР, Алма-Ата, 1967.
165. Д. В. Сокольский и сотр., Сб. Каталитические реакции в жидкой фазе, АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 203, 218.
166. Л. Х. Фрейдлин, Пробл. кинетики и катализа, **10**, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 187.
167. Л. Х. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, ДАН, **112**, 83 (1957).
168. Р. Я. Левина, Вестн. МГУ, **1948**, № 10, 123.
169. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, ЖОХ, **20**, 684, 690 (1950); **26**, 2195 (1956); Сб. статей по общей химии, **1**, 355 (1953).
170. Б. А. Казанский, Н. Ф. Глушнев, ЖОХ, **8**, 642 (1938).
171. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская и сотр., ДАН, **71**, 295 (1950); **105**, 485 (1955); **118**, 299 (1958).
172. Н. Д. Зелинский, И. Паппе, ЖРФХО, **37**, 625 (1905).
173. М. Б. Турова-Поляк, К. Ю. Новицкий, ЖОХ, **14**, 337 (1944).
174. Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, **2**, 666 (1932).
175. М. Б. Турова-Поляк и сотр., ЖОХ, **9**, 429, 1279 (1939); **10**, 172, 1435 (1940), **11**, 821 (1941); **16**, 817, 825 (1946).
176. А. В. Топчиев, Х. Я. Орлов, Я. М. Паушкин, ДАН, **127**, 1235 (1959).
177. А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
178. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 437, 575, 730.
179. Ал. А. Петров, Каталитическая изомеризация углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1960.
180. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, М.—Л., 1936.
181. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков, Н. Г. Бердникова, ДАН, **89**, 1029 (1953).
182. Х. М. Миначев, Н. Ф. Кононов, Усп. химии, **26**, 176 (1957).
183. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, ЖПХ, **34**, 461 (1961).
184. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исааков, Усп. химии, **35**, 2151 (1966).
185. С. С. Новиков, Е. А. Тимофеева, Там же, **24**, 471 (1955).
186. М. Г. Гоникберг, Химические равновесия и скорость реакций при высоких давлениях, Изд. АН СССР, М., 1960.
187. А. В. Топчиев, Избр. тр., Алкилирование, «Наука», М., 1965.
188. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1657.
189. Е. А. Викторова, Э. А. Караканов и сотр., Там же, **1966**, 915, 1630.
190. Е. А. Викторова, С. А. Александрова, Вестн. МГУ, **1967**, № 3, 79.
191. Ю. Г. Мамедалиев, Реакция алкилирования в производстве авиатоплив, Азнефтьиздат, Баку, 1945 г.
192. К. П. Лавровский, А. А. Михновская, Изв. АН СССР, ОТН, **1946**, 1589.
193. Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 698; **1964**, 530.
194. Н. И. Шуйкин, Б. Л. Лебедев, Усп. химии, **35**, 1047 (1966).
195. И. П. Цукерваник, Там же, **26**, 1036 (1957).
196. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, ЖПХ, **33**, 1425 (1960).
197. Н. М. Назарова, Л. Х. Фрейдлин, Г. К. Гайворонская, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 129.
198. Н. Д. Зелинский, Нефт. и сланц. хоз-во, **1**, № 9—12, 8 (1920); **2**, № 5—8, 44; № 9—12, 3 (1921).
199. Б. В. Бызов, ЖПХ, **6**, 1074 (1933).
200. С. В. Лебедев и сотр., Синт. каучук, **1**, 11 (1932).
201. А. В. Фрост, Усп. химии, **2**, 445 (1933); **8**, 956 (1939); **12**, 209 (1943).
202. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1838.
203. К. В. Топчиева и сотр., Вестн. МГУ, **1959**, № 6, 164; **1960**, № 1, 3, № 2, 225, № 3, 151, № 6, 10.
204. А. И. Динцес, Ц. Н. Клабина, ЖОХ, **7**, 1507 (1937).
205. А. И. Динцес, А. В. Жерко, ЖОХ, **6**, 68 (1934).
206. В. В. Воеводский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955 г., стр. 150.
207. А. М. Бродский, К. П. Лавровский и др., Кинетика и катализ, **1**, 340 (1960); ДАН, **129**, 394 (1954).

208. Г. М. Панченков, А. С. Казанская, В. А. Печенкин, ЖФХ, **32**, 1779 (1958); **34**, 2217 (1960).
209. З. В. Грязнова, Г. М. Панченков, Усп. химии, **28**, 1523 (1959); ЖФХ, **34**, 1280 (1960).
210. А. В. Афонов и др., Химия и технол. топл. и масел, **1959**, № 2, 46, № 4, 18, 25, 34, № 6, 6; ЖФХ, **33**, 2504 (1959).
211. С. Р. Сергиенко, Проблемы окисления углеводородов. Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 5.
212. Сб. Окисление углеводородов в жидкой фазе, под ред. Н. М. Эмануэля, Изд. АН СССР, М., 1959.
213. Л. Я. Марголис, Усп. химии, **28**, 615 (1959).
214. П. В. Зимаков, Там же, **28**, 1343 (1959).
215. А. Д. Петров, Л. И. Анцус, ЖФХ, **14**, 1308 (1940).
216. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Исследование катализической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидро-конденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955.
217. Я. Т. Эйдус, Усп. химии, **36**, 824 (1967).
218. Я. Т. Эйдус, Там же, **7**, 1714, 1801 (1938); **19**, 32 (1950).
219. Б. К. Недедов, Я. Т. Эйдус, Усп. химии, **34**, 630 (1965).
220. И. Б. Рапопорт, Искусственное жидкое топливо, Гос. н-т. изд-во нефт. и горн.-топл. лит., М., 1955.
221. Б. Н. Долгов, Методы использования окислов углерода, ОНТИ, Хим. теорет., Л., 1936.
222. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, Ю. Б. Каган, ДАН, **67**, 1029 (1949); **78**, 275 (1951).
223. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Усп. химии, **33**, 991 (1964).
224. А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, Кинетика и катализ, **1**, 455 (1960); ДАН, **134**, 836 (1960).
225. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, В. И. Якерсон, Н. А. Прибыткова и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1054, 814, 173; **1960**, 435, 31; ДАН, **131**, 1386 (1960).
226. В. Э. Вассерберг, Кинетика и катализ, **3**, 577 (1962).
227. Е. И. Клабуновский, Асимметрический синтез, ГОНТИ, Хим. лит., М., 1960; ДАН, **173**, 1378 (1967).
228. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров и сотр., ДАН, **127**, 111 (1959); **121**, 303 (1958); ЖОХ, **31**, 3480 (1961); **33**, 371, 365 (1963); **34**, 2829, 3127 (1964); Вестн. МГУ, **1959**, № 3, 201.
229. Р. Я. Левина, Б. М. Гладыштейн, ДАН, **71**, 65 (1950).
- 229а. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, **74**, 263 (1950); **97**, 683 (1954); **116**, 793 (1957); Усп. химии, **31**, 901 (1962); **32**, 1425 (1963).
230. И. А. Дьяконов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 436 (1962).
231. М. И. Комендантов, И. А. Дьяконов, И. Гохманова, Р. Р. Костиков, ЖОРХ, **1**, 209 (1965).
232. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. химии, **25**, 665 (1956).
233. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Беляевский, ДАН, **112**, 821 (1958).
234. А. Н. Несмиянов, Ш. А. Карапетян, Р. Х. Фрейдлина, ДАН, **109**, 791 (1956).
235. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Е. И. Васильева, Р. Г. Петрова, Ш. А. Карапетян, Г. Б. Овакимян, А. А. Беэр, М. А. Беспроизванный, Химическая переработка нефтяных углеводородов, М., 1956 г., стр. 303.
236. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 451.
237. А. Н. Несмиянов и др., Ch. Technik, **9**, № 3, 139 (1957).
238. А. Н. Несмиянов, Р. Х. Фрейдлина, Е. Ц. Чуковская, ДАН, **112**, 271 (1951); **115**, 734 (1957); **113**, 120 (1957).
239. И. Л. Кунянц, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 238; ДАН, **113**, 112 (1957).
240. А. Е. Фаворский, Сб. избранных трудов, Изд-во АН СССР, М.-Л., 1940 г.
241. А. Е. Фаворский, Труды сессии АН СССР по органической химии, Изд-во АН СССР, 1939 г.
242. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **9**, 1238 (1938).
243. И. Н. Назаров, Усп. химии, **14**, 3 (1945); **18**, 377 (1949); **20**, 309 (1951).
244. И. Н. Назаров, ДАН, **1**, 317 (1936).
245. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 610, 631; **1949**, 68, 493, 504.
246. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **29**, 3683 (1959); ДАН, **117**, 823 (1957).

247. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **118**, 716 (1956); **121**, 1034 (1958).
248. Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 2184; Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1416, 1363; **1966**, 352.
249. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, **29**, 1642 (1949).
250. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1239.
251. Л. С. Поваров, Усп. химии, **34**, 1489 (1965).
252. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **13**, 1 (1943); ЖПХ, **15**, 260 (1942).
253. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, М., 1952.
254. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 734.
255. В. М. Власов и сотр., ЖОРХ, **2**, 2137 (1966).
256. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов и сотр., ЖОРХ, **1**, 1514 (1965); **2**, 957 (1966); ЖОХ, **33**, 4020 (1963).
257. С. В. Лебедев, Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, 1958 г.
258. Дж. Д. Робертс, К. М. Шартс, Органические реакции, «Мир», М., 1965 г., т. 12, стр. 7.
259. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, ДАН, **161**, 583 (1965).
260. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1170.
261. А. Л. Клебанский и сотр., ЖОХ, **6**, 359 (1936); **17**, 235, 903 (1947).
262. А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, ДАН, **136**, 599 (1961); **132**, 1082 (1960).
263. В. Ш. Фельдблум, Н. В. Обещалова, ДАН, **172**, 111, 368 (1967).
264. А. А. Петров и сотр., ЖОХ, **28**, 424 (1958); **31**, 426, 722, 1518 (1961).
265. А. А. Петров, Усп. химии, **22**, 905 (1953); ЖВХО им. Менделеева, **7**, 332 (1962).
266. М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **31**, 409, 1855 (1960).
267. А. А. Петров, В. А. Кормер, М. Д. Стадничук, ЖОХ, **30**, 2243 (1960); **31**, 1135 (1961).
268. Р. Я. Левина, Уч. зап. МГУ, **175**, 123 (1956).
269. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд-во АН СССР, 1963 г.
270. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбариан, Сб. статей по общей химии, М.-Л., 1953, т. I, стр. 660.
271. Б. А. Арбузов, А. И. Коновалов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1290; Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 68; **1959**, 2130.
272. Ю. А. Арбузов, Усп. химии, **33**, 913 (1964); ДАН, **60**, 993 (1948); **116**, 71 (1957); **145**, 319 (1962); **148**, 246 (1963).
273. И. В. Мачинская, В. А. Бархаш, Реакции и методы исследования органических соединений, «Химия», М.-Л., 1964, т. 14, стр. 299.
274. В. В. Переялин, Непредельные нитросоединения, Госхимиздат, 1961 г.
275. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, А. А. Дудинская, Усп. химии, **29**, 187 (1960).
276. В. А. Измайльский и сотр., ЖОХ, **7**, 508 (1937); **25**, 1400 (1955).
277. И. С. Иоффе и сотр., ЖОХ, **32**, 1196, 1477, 1485, 1489 (1962); **33**, 1089, 3943 (1963); **34**, 640, 2039, 2041 (1964).
278. И. И. Левкоев и сотр., ЖОХ, **27**, 3097 (1957); **29**, 989, 3384, 4048 (1959); **30**, 291, 2693 (1960).
279. А. Ф. Вомпе, И. И. Левкоев, ЖОХ, **34**, 1758 (1964).
280. А. И. Киприанов, Усп. химии, **29**, 1337 (1960); ЖОХ, **33**, 479, 3519 (1963); **34**, 77, 3932 (1964); **35**, 498 (1965).
281. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М., 1955 г.
282. С. В. Богданов, ЖОХ, **7**, 911 (1937); **19**, 1374 (1949).
283. А. Е. Порай-Кошиц, Б. А. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, 79; ЖОХ, **17**, 1843 (1947); **22**, 715 (1952); ЖОРХ, **2**, 1125 (1966).
284. И. С. Иоффе, Труды сессии АН по органической химии, Изд-во АН СССР, М.-Л., 1939 г., стр. 187.
285. О. А. Зейде, Б. М. Дубинин, ЖОХ, **2**, 455 (1932).
286. В. М. Родионов и сотр., ЖОХ, **7**, 2633 (1937); Укр. хим. ж., **8**, 316 (1933).
287. Л. А. Хейфиц, А. Б. Гольдовский, ЖОХ, **34**, 1208 (1964).
288. В. Ф. Быстроев, Л. М. Шулов, Л. А. Хейфиц, Г. И. Молдавская, ЖОХ, **34**, 2476 (1964).
289. В. Р. Скварченко, Усп. химии, **32**, 1297 (1963).
290. А. А. Володькин, В. В. Ершов и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 684, 1155; **1965**, 1301, 2188.
291. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2022, 2026.

292. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, ДАН, 113, 339 (1957).  
 293. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 760; ЖОХ, 28, 330, 760 (1958).  
 294. М. Е. Вольпин, Усп. химии, 29, 298 (1960).  
 295. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, ЖОХ, 30, 159 (1960).  
 296. М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 560.  
 297. В. Г. Яшунский и сотр., ДАН, 130, 350 (1960); 155, 216 (1964); ЖОХ, 34, 702, 2050, 3075 (1964); 33, 192, 3699, 3706 (1963); 32, 3661, 1681 (1962).  
 298. А. Е. Чичибабин, О. А. Зейде, ЖРФХО, 46, 1216 (1914).  
 299. А. Е. Чичибабин и сотр., ЖРФХО, 47, 1290 (1915); 57, 421 (1925); 58, 1159 (1926); 59, 1125 (1927); 62, 1211 (1930).  
 300. М. Леффлер, Органические реакции, т. I, ИЛ, 1948 г., стр. 115.  
 301. В. М. Родионов, Е. Ф. Малевинская, Вег., 59, 2952 (1926).  
 302. В. М. Родионов, Усп. химии, 20, 273 (1951).  
 303. М. Г. Линькова, Н. Д. Кулешова, И. Л. Кнунианц, Усп. химии, 33, 1153 (1964).  
 304. М. Г. Линькова, Н. Д. Патрина, И. Л. Кнунианц, ДАН, 127, 564 (1959).  
 305. И. Л. Кнунианц, О. В. Кильдишева, Е. Я. Перевова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 696, 689.  
 306. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунианц, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 719.  
 307. Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 6, 972, 1669 (1936); 16, 851 (1946); Уч. зап. МГУ, 79, 3 (1945); 175, 159 (1956).  
 308. Ю. К. Юрьев и сотр., ЖОХ, 9, 590, 153 (1939); 19, 2217 (1949); 22, 2187 (1952); 25, 2527 (1955); ДАН, 74, 87 (1950); ХГС, 1966, 803.  
 309. F. Sogt и др. Coll. Czech. chem. Commun., 12, 444, 467 (1947); 13, 544 (1948).  
 310. А. А. Пономарев и сотр., ЖОХ, 33, 1130, 2687 (1963); 32, 97 (1962); ДАН, 131, 1355 (1960).  
 311. А. А. Несмейнов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 350; 1954, 741; 1951, 395, 686; 1952, 87.  
 312. А. Н. Несмейнов, М. И. Рыбинская, ДАН, 166, 1362 (1966); 170, 600 (1966).  
 313. Н. К. Кочетков и сотр., ДАН, 84, 289 (1952); 85, 593 (1952); ЖОХ, 26, 595 (1956).  
 314. А. Н. Несмейнов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, ДАН, 93, 71 (1953).  
 315. Ф. Я. Первейев и сотр., ЖОХ, 32, 117, 121 (1963); 34, 3173 (1964); 35, 801 (1965); 22, 1580, 1964 (1952); 25, 1619 (1955).  
 316. Ф. Я. Первейев и сотр., ЖОРХ, 1, 2244 (1965); 2, 1767 (1966).  
 317. К. Ю. Новицкий, Ю. К. Юрьев и сотр., ЖОХ, 30, 2203, 3218 (1960); 31, 136, 538 (1961); 32, 399, 1824, 3303 (1962); 33, 68 (1963).  
 318. К. Ю. Новицкий, Докт. диссертация, МГУ, М., 1966 г.  
 319. С. М. Шерлин, А. Я. Берлин и сотр., ЖОХ, 8, 7 (1938).  
 320. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров и сотр., ЖОХ, 30, 411, 3755 (1960); 31, 3531 (1961); 33, 1150 (1963).  
 321. С. Н. Eugster, R. Bosshard, Helv. chim. Acta, 46, 815 (1963).  
 322. В. Г. Глуховцев, С. В. Захарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 906; 1964, 945, 1682; Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 751, 1096.  
 323. Н. С. Зефиров, П. В. Костецкий, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 34, 1069 (1964).  
 324. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицына и сотр., ЖОХ, 31, 836, 2131, 2542, 2548, 3921 (1961); 30, 2214, 2820 (1960).  
 325. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров и сотр., ЖОХ, 29, 2954 (1959); 30, 3214 (1960); 33, 1150 (1963); ХГС, 1965, 5.  
 326. Ю. К. Юрьев, М. А. Гальберштам и др., Изв. вузов СССР, хим. и хим. технол., 8, 5 (1965); 7, 419 (1964).  
 327. А. Я. Каимильчик, С. А. Гиллер. Авт. свид. СССР, 110962 (1957); Бюлл. изобр. № 1 (1958); авт. свид. 115346 (1958); Бюлл. изобр. № 10 (1958).  
 328. С. А. Гиллер, М. В. Шиманская и сотр., Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, № 4, 455; 1960, № 9, 93.  
 329. С. А. Гиллер, Н. О. Салдабол и сотр., Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1958, № 7, 75; № 10, 101; № 11, 92; 1963, № 8, 585; 1964, № 6, 56.  
 330. К. К. Вентер, С. А. Гиллер и сотр., ДАН, 137, 83 (1961); 140, 1072 (1961); 141, 655 (1961); 144, 108 (1962).  
 331. Т. И. Соколов, М. Г. Воронков, С. А. Гиллер, ДАН, 158, 675 (1964).  
 332. С. А. Гиллер, Э. А. Берзинь, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1958, № 4, 71; 1959, № 5, 109; 1962, № 1, 103, 113, № 3, 445.  
 333. Г. А. Гавер, Я. П. Страдинь, С. А. Гиллер, ДАН, 157, 1424 (1964).  
 334. А. А. Пономарев и сотр., ЖОХ, 34, 1191 (1964); 33, 1303, 2368 (1963); 32, 2535, 2974 (1962); 27, 110, 1075 (1957); ДАН, 126, 99 (1959).

335. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, ДАН, **87**, 423 (1952); ЖОХ, **23**, 1543 (1953).
336. Н. И. Шуйкин и сотр., ЖОХ, **8**, 669 (1938); **7**, 1501 (1937).
337. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и сотр., ЖОХ, **29**, 2969, 3627 (1959); **25**, 1175 (1955); ДАН, **125**, 345 (1959); **127**, 91 (1959); **152**, 862 (1963).
338. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, Р. А. Караканов, ДАН, **125**, 1051 (1959); **132**, 583 (1960); **138**, 829, 1136 (1961).
339. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, **15**, 247 (1962); **14**, 377, 591 (1961); **13**, 211 (1960); **12**, 443 (1959).
340. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, ДАН, Арм. ССР, **17**, 97 (1957); **25**, 277 (1957); **27**, 301 (1958).
341. А. Л. Мнджоян и сотр., Изв. АН Арм. ССР, **15**, 563 (1962); **10**, 291 (1957); **14**, 495 (1961); **13**, 55 (1960); **13**, 469 (1960).
342. З. Н. Назарова и сотр., ЖОХ, **34**, 4010 (1964); **33**, 1431 (1963); **32**, 723 (1962).
343. П. А. Мошкин, В. И. Луткова, Н. Н. Шмагина, Пласт. массы, № 4, 56 (1960); № 2, 51 (1964); № 1, 45 (1965).
344. А. Н. Гринев, А. П. Терентьев и сотр., ЖОХ, **22**, 1948, 1951 (1962); **30**, 501, 4030 (1960); **26**, 2928 (1956); **25**, 523, 1355 (1955); **24**, 2050 (1954).
345. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Е. А. Лукьянец, Р. Я. Левина, Усп. химии, **36**, 437 (1967).
346. Л. И. Захаркин, Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1445, **1962**, 73.
347. Г. Н. Дорофеенко, С. В. Кричун, В. И. Дуленко, Ю. А. Жданов, Усп. химии, **34**, 219 (1965).
348. А. П. Терентьев, Л. А. Казицина, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 2, Госхимиздат, М.-Л., стр. 246.
349. Я. Л. Гольдфарб и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1361; **1957**, 479, 217; **1959**, 121; **1960**, 1698; ДАН, **106**, 469 (1956); **131**, 1102 (1960); **139**, 1356 (1961).
350. Дж. Р. Петтит, Э. Ван Тамелен, Органические реакции, «Мир», 1965 г., т. 12, стр. 380.
351. Ю. К. Юрьев, Г. Б. Еляков, З. В. Белякова и сотр., ДАН, **86**, 337 (1952); **102**, 113 (1955); ЖОХ, **26**, 3194, 3341 (1956); **28**, 3264 (1958).
352. Ю. К. Юрьев, З. В. Белякова, Усп. химии, **29**, 809 (1960).
353. И. Н. Тиц-Скворцова, Т. А. Данилович, ЖОХ, **30**, 985, 3316 (1960).
354. Р. Д. Оболенцев, Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, 1960.
355. Ю. К. Юрьев, Э. Г. Розанцев, Усп. химии, **31**, 168 (1962).
356. Ю. К. Юрьев и сотр., ДАН, **94**, 265 (1954); ЖОХ, **27**, 2260 (1967); **28**, 620 (1958); **34**, 847, 1803, 2190 (1964); **32**, 259 (1962).
357. Ю. К. Юрьев, Н. Н. Магдесиев, ЖОХ, **35**, 68, 163 (1965); **34**, 1078 (1964); **33**, 1156, 2578, 2158, 2577, 3517 (1963).
358. Н. И. Путохин, ЖРФХО, **59**, 751 (1927); **60**, 1179 (1928).
359. Ю. И. Чумаков, Гетероциклы в органическом синтезе, тезисы, Киев, 1964 г., стр. 10.
360. Н. С. Козлов и сотр., ЖОХ, **6**, 250 (1936); ДАН, **123**, 102 (1958); ХГС, **1965**, 379.
361. З. В. Пушкирова и сотр., ДАН, **93**, 77 (1953); ЖОХ, **32**, 2745, 1058 (1962); **33**, 2402 (1963).
362. Г. Я. Ванаг, Циклические β-дикетоны, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1961.
363. Г. Я. Ванаг и сотр., ДАН, **139**, 369 (1963); **140**, 607, 815 (1961).
364. М. В. Рубцов, Е. С. Никитская, Усп. химии, **34**, 1041 (1965).
365. Л. Н. Яхонтов, ЖОХ, **25**, 1359, 1820 (1950); **34**, 493, 1129, 1449, 1456, 2603 (1964); ХГС, **1966**, 66, 74, 80.
366. А. М. Григоровский, Усп. химии, **21**, 615 (1952).
367. Н. С. Простаков, К. Дж. Матью, Н. Н. Михеева, ХГС, **1965**, 531; ЖОРХ, **1**, 1128 (1965).
368. А. Ф. Вомпе и сотр., ДАН, **64**, 341 (1949); **74**, 509 (1950); **114**, 1017, 1235 (1957); **170**, 89 (1966).
369. Л. С. Поваров, Б. М. Михайлов и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 144, 337; **1965**, 365, 1891; **1964**, 1693, 2221, 179.
370. А. Е. Арбузов, В. М. Тихвинский, Вег., **43**, 2301 (1910); ЖРФХО, **45**, 76 (1913).
371. А. Е. Арбузов, ЖРФХО, **45**, 694, 699, 1697 (1913).
372. Н. Н. Суворов и сотр., ДАН, **93**, 835 (1953); **101**, 103 (1955); **136**, 840 (1961); ЖОХ, **31**, 936 (1961); **30**, 2055 (1960).
373. Н. Н. Суворов, В. П. Мамаев, В. М. Родионов, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 9, Госхимиздат, М.-Л., 1959, стр. 7.
374. А. Н. Кост, Л. Г. Юдин и сотр., ЖОХ, **34**, 3444 (1964); **29**, 1949 (1959).
375. А. Н. Кост, Л. Г. Юдин и сотр., ЖОХ, **29**, 3977 (1959).
376. И. И. Грандберг и сотр., Авт. свид., 1047481 (1966); 1081149 (1966).
377. Н. К. Кочетков и сотр., ЖОХ, **28**, 359 (1958); **29**, 535 (1959); **30**, 1269 (1960); **33**, 1192, 1195, 1452 (1963); **34**, 2207 (1964).

378. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, ЖОХ, **26**, 1717, 2319 (1956); **28**, 512 (1958).
379. А. Н. Кост, И. И. Грандберг и сотр., ЖОХ, **28**, 3071 (1958); **29**, 658, 2537 (1959); **30**, 1373 (1960); **31**, 544 (1961).
380. И. И. Грандберг и сотр., ЖОХ, **31**, 548, 1887 (1961); **35**, 293, 1288 (1965); **34**, 654 (1964); **33**, 508, 537, 2585 (1963); ХГС, **1965**, 901, 103, 107.
381. Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленин, ДАН, **134**, 1094 (1960); **141**, 1369 (1961); **154**, 864 (1964); ЖОХ, **32**, 1708 (1962).
382. И. И. Грандберг и сотр., ЖОХ, **32**, 651 (1962); **33**, 244 (1963).
383. Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленин, Tetrahedron Letters, **1962**, 481.
384. Ю. А. Наумов, И. И. Грандберг, Усп. химии, **35**, 21 (1966).
385. И. Я. Постовский, Т. С. Мамыкина, ЖОХ, **23**, 1765 (1953).
386. В. Л. Ниренбург, И. Я. Постовский, ХГС, **1965**, 946.
387. Г. И. Чипен, В. Я. Гринштейн, ХГС, **1966**, 110, 117.
388. Л. К. Мушкало, Докт. диссертация, КГУ, Киев, 1956 г.
389. А. С. Елина, О. Ю. Магидсон, ЖОХ, **25**, 161 (1955); **28**, 1378 (1958); **31**, 1018 (1961); ХГС, **1965**, 147; **1966**, 101, 272, 292.
390. В. Г. Жиряков и сотр., Авт. свид. 169726 (1962); Бюл. изобр. № 1 (1964); Авт. свид. 159910 (1963); Бюлл. изобр. № 2 (1964); ДАН, **120**, 1035 (1958).
391. И. Л. Кунянц, Г. В. Челинцев, З. В. Беневоленская, ДАН, **1**, 63 (1934); Изв. АН СССР, ОХН, **1934**, 165.
392. О. Ю. Магидсон, Всб. XX лет ВНИХФИ, Медгиз, 1941 г.
393. Г. В. Челинцев, З. В. Беневоленская, ЖОХ, **14**, 1142 (1944).
394. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, Госхимиздат, М., 1953.
395. Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский и сотр., ДАН, **75**, 539 (1950); **81**, 421 (1951); **117**, 227 (1957); **123**, 707 (1958).
396. И. К. Сарычева, Н. А. Преображенский и сотр., ЖОХ, **32**, 3906, 3901, 3898, 742, 3541 (1962); ЖОрХ, **1**, 630 (1965); ДАН, **146**, 1349 (1962); **135**, 617 (1960).
397. Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский и сотр., ЖОХ, **32**, 3544 (1962); ХГС, **1965**, 74; ДАН, **157**, 367 (1964); **135**, 1296 (1960).
398. В. М. Березовский, Химия витаминов. Пищепромиздат, М., 1959 г.
399. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, Избранные труды А. Е. Арбузова, Изд. АН СССР, М., 1952 г.
400. В. Г. Пигуловский, Химия терпенов, Л., 1949 г.
401. В. Е. Тищенко, Г. А. Рудаков, ЖПХ, **6**, 691 (1933).
402. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 466, 475, 678.
403. А. П. Орехов, Химия алкалоидов, Изд-во АН СССР, М., 1955 г.
404. А. П. Орехов, Г. П. Меньшиков, Вег., **64**, 266 (1931).
405. Г. П. Меньшиков, А. Н. Григорович, Вег., **69**, 496 (1936).
406. А. П. Орехов, Н. Ф. Проскурина, Вег., **66**, 841 (1933); **67**, 878 (1934); ЖОХ, **7**, 1999 (1937).
407. Г. П. Меньшиков, Усп. химии, **22**, 1138 (1953).
408. О. С. Отрошенко, А. С. Садыков, ЖОХ, **34**, 917 (1954); **29**, 2441 (1959); **33**, 1038 (1963).
409. А. М. Лихошерстов, Н. К. Кочетков, Усп. химии, **34**, 1550 (1965).
410. Н. К. Кочетков, А. М. Лихошерстов и сотр., ЖОХ, **31**, 3461 (1961); ЖВХО им. Менделеева, **5**, 477 (1960).
411. Н. К. Кочетков, Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский, Э. И. Буровский, Е. С. Северин, ДАН, **109**, 950 (1956); **126**, 1132 (1959).
412. Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский, Е. С. Северин, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2161.
413. Р. М. Хомутов, М. Я. Карпейский, Е. С. Северин, Н. В. Гнучев, ДАН, **140**, 492 (1961); Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1990, 1993.
414. Н. К. Кочетков и сотр., ДАН, **151**, 106 (1963); **133**, 1094 (1960); Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 274; **1965**, 1405; Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 475, 669.
415. Н. К. Кочетков, О. А. Чижов и сотр., ДАН, **147**, 1369 (1962); **151**, 336 (1963); Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 776.
416. О. А. Чижов, Докт. диссертация, ИОХ АН СССР, М., 1967 г.
417. В. А. Доревская, Н. К. Кочетков и сотр., ДАН, **153**, 342, 1338 (1963).
418. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, В. Е. Васьковский, И. П. Гудкова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1214.
419. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин и сотр., ДАН, **150**, 1289 (1963); **136**, 613 (1961); Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1588, 1963.
420. Г. Б. Еляков и сотр., ДАН, **162**, 569 (1965); **165**, 562, 1309 (1965).
421. Н. К. Кочетков, Э. И. Буровский, ДАН, **153**, 597 (1963); **152**, 1005 (1963); Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1779.
422. Э. М. Бадамс, Е. И. Виноградова, Д. П. Витковский, А. С. Хохлов, Ю. Б. Швецов, Л. А. Щукина, ДАН, **79**, 601 (1951).

423. М. М. Шемякин, А. С. Хохлов, М. Н. Колосов, Л. Д. Бергельсон, В. К. Антонов, Химия антибиотиков, Изд-во АН СССР, М., 1961.
424. Ю. А. Овчинников, Докт. диссертация, ИХПС, М., 1966 г.
425. Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, А. А. Кирюшкин, М. М. Шемякин, ДАН, 153, 122, 1342 (1963); Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1912; 1965, 1623.
426. М. М. Шемякин, В. К. Антонов, А. М. Шкроb и сотр., Tetrahedron Letters, 1962, 701; 1963, 439; ДАН, 153, 336 (1963); Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 774, 2076; 1963, 2232; ЖОХ, 35, 1389, 2239 (1965).
427. М. М. Шемякин и сотр., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, 806; Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 310, 482, 492, 1013, 1024; 1963, 696, 701.
428. М. М. Шемякин, М. Н. Колосов и сотр., ДАН, 174, 354 (1967).
429. А. С. Хохлов и сотр., Антибиотики, 8, 201 (1963); ДАН, 148, 1320 (1963); Изв. АН СССР, сер. хим. 1966, 1191.
430. В. Ф. Кучеров и сотр., ДАН, 163, 765 (1965); Tetrahedron Letters, 1965, 4209.
431. С. И. Завьялов, В. И. Гунар и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1715, 1887, 1909; Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 529; 1962, 527.
432. С. И. Завьялов и сотр., Tetrahedron, 20, 2745 (1964).
433. В. В. Феофилактов и сотр., ЖОХ, 13, 358, 363 (1943).
434. А. П. Терентьев, Р. А. Грачева и сотр., ДАН, 140, 610 (1961); 154, 1406 (1964).
435. В. М. Беликов и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1226; Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1134, 947.
436. Н. Д. Зелинский, В. В. Садыков, Biohem. Ztschr., 137, 401 (1923).
437. Н. И. Гаврилов, Уч. зап. МГУ, 175, 201 (1956).
438. Е. Д. Каверзина и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1199.
439. М. Г. Дмитриева, Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1174.
440. М. М. Ботвинники и сотр., ДАН, 133, 98, 359 (1960); 123, 285 (1958).
441. М. М. Ботвинник, С. М. Аваева, ДАН, 112, 1053 (1957).
442. В. М. Степанов и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 759, 2090, 1964, 501, 1728.
443. А. Б. Силаев и др., ДАН, 112, 297 (1957); 147, 1476 (1962).
444. Н. А. Поддубная и сотр., ЖОХ, 31, 3820 (1961); 32, 1005 (1962).
445. К. Т. Порошин, В. А. Шибнев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 922, 924, 927, 1493.
446. В. А. Шибнев, В. Г. Дебабов, Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 1043, 1049; 1963, 870.
447. М. А. Прокофьев, З. А. Шабарова и сотр., ДАН, 109, 340 (1956); 130, 346 (1960); 135, 879 (1960); 153, 363 (1963).
448. Ю. П. Швачкин и сотр., ЖОХ, 34, 1687, 2159, 2164, 3508 (1964); 33, 590, 778, 2487, 2842, 2848 (1963).
449. С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, ДАН, 127, 553 (1959); Tetrahedron Letters, 1963, 1553.
450. С. Н. Ананченко, В. Н. Леонов, И. В. Торгов и сотр., ДАН, 135, 73 (1960); 138, 384 (1961); Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1074, 1913.
451. А. В. Захарычев, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов и сотр., Tetrahedron Letters, 1966, 3585; 1967, 803.
452. А. А. Ахрем и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 79; 1966, 192.
453. А. А. Ахрем и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1064, 1446.
454. А. А. Ахрем, И. Г. Завельская и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1898; ЖОХ, 32, 50 (1962).
455. А. А. Ахрем и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 693; Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1634; 1965, 2087.
456. А. Н. Несмеянов, ЖРХО, 61, 1393 (1929); Вег., 62, 1010 (1929).
457. А. Н. Несмеянов, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 178, 300 (1929).
458. Л. Г. Макарова, Реакции и методы исследования органических соединений, Госхимиздат, т. 3, М., 1954 г., стр. 73.
459. А. Н. Несмеянов, Н. В. Круглова, Р. Б. Материкова, Т. П. Толстая, ЖОХ, 26, 2211 (1956).
460. А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, ДАН, 105, 97 (1955); 117, 626 (1957).
461. А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, 117, 996 (1957).
462. А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, 104, 875 (1955); 122, 614 (1958); 125, 330 (1959).
463. А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, А. В. Гриб, ДАН, 133, 602 (1960).
464. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Уч. зап. МГУ, 132, 109 (1950).
465. Я. К. Сыркин, Ж. структ. хим., 1, 389 (1960).
466. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Т. П. Толстая, Tetrahedron, 1, 145 (1957).

467. О. А. Птицына, О. А. Реутов, М. Ф. Турчинский, ДАН, **114**, 110 (1957); **139**, 146 (1961).
468. О. А. Птицына, О. А. Реутов и сотр., ДАН, **122**, 825, 1032 (1958); Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 634, 638; Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1497.
469. А. Н. Несмейнов, Г. С. Повх, ЖОХ, **4**, 958 (1934); Вег., **67**, 971 (1934).
470. Неллегтап, Newtап, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2859 (1932).
471. А. Н. Несмейнов, Н. Н. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 372.
472. Г. И. Браз, А. Я. Якубович, ЖОХ, **11**, 41 (1941).
473. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург и сотр., ДАН, **71**, 303 (1950); **72**, 69 (1950); **73**, 957 (1950); ЖОХ, **22**, 1528, 1534, 1783, 1788, 2060 (1952).
474. Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, А. Н. Несмейнов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 647.
475. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 48, 187.
476. А. Н. Несмейнов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 327; **1951**, 518; **1952**, 74, 1037; **1954**, 41; **1956**, 373.
477. А. Н. Несмейнов, Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, ДАН, **85**, 571 (1952); **94**, 249 (1954).
478. А. Н. Несмейнов, О. В. Ногина, ДАН, **117**, 249 (1957).
479. А. Н. Несмейнов, Р. Х. Фрейдлина, Э. М. Брайнина, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 43; **1958**, 937.
480. А. Н. Несмейнов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 249 (1962).
481. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Усп. химии, **27**, 3 (1958).
482. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, ДАН, **147**, 384 (1962); **155**, 857 (1964); **159**, 1075 (1964); **160**, 1075 (1965).
483. А. Н. Несмейнов, Э. Г. Перевалова, Ю. А. Устинюк, ДАН, **124**, 331 (1959).
484. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **126**, 1004 (1959); **131**, 1088 (1960).
485. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **129**, 1060 (1959); **130**, 1030 (1960); **154**, 158 (1964); **133**, 126 (1960); **165**, 575 (1965); **150**, 102 (1963); **150**, 321 (1963).
486. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **154**, 1393 (1964).
487. А. Н. Несмейнов, В. А. Сазонова и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1694; ДАН, **149**, 1354 (1964); **155**, 1130 (1964).
488. А. Н. Несмейнов, С. П. Губин и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 149; ДАН, **169**, 103 (1966).
489. А. Н. Несмейнов, Ю. А. Чаповский и др., ДАН, **166**, 1125 (1966); **171**, 637 (1966).
490. А. Н. Несмейнов, Ю. А. Чаповский, Ю. А. Устинюк, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1870, 1871.
491. А. Н. Несмейнов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, И. С. Коломников, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 193.
492. А. Н. Несмейнов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Ф. С. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 2246.
493. А. Н. Несмейнов, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. А. Пасынский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 774.
494. И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 775; Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1866, 139.
495. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1873, 385; **1965**, 720.
496. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, МВХО им. Менделеева, **12**, 31 (1967).
497. А. Е. Шилов и сотр., ДАН, **164**, 1062 (1965); Кинетика и катализ, **7**, 768 (1966).
498. Н. Вгintzingег, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4305, 4307 (1966).
499. Н. К. Кочешков, Н. И. Шевердина, ЖОХ, **8**, 1825 (1938); Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 75.
500. В. П. Глушкова, К. А. Кочешков, ДАН, **103**, 615 (1955).
501. А. Н. Несмейнов, К. А. Кочешков, ЖОХ, **4**, 1102 (1934).
502. М. М. Надь, К. А. Кочешков, ЖОХ, **12**, 409 (1942).
503. К. А. Кочешков и сотр., ЖОХ, **16**, 777 (1946); Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 126, 290; ДАН, **77**, 621 (1951).
504. К. А. Кочешков и сотр., ДАН, **128**, 320 (1959); **134**, 853 (1960); **155**, 623 (1964); **143**, 1123 (1962).
505. Т. В. Талалаева, М. М. Надь, К. А. Кочешков, ДАН, **104**, 260 (1955); **109**, 101 (1956); **154**, 174 (1964).
506. Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков, ЖОХ, **8**, 1825 (1938).

507. Н. Н. Землянский, К. А. Кочешков и сотр., ДАН, **146**, 1335 (1962); **149**, 312 (1963); **143**, 603 (1962).
508. Б. М. Михайлов, Усп. химии, **28**, 1399 (1959).
509. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 2248; **1960**, 1872.
510. Б. М. Михайлов, Усп. химии, **31**, 417 (1962).
511. Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, ДАН, **139**, 385 (1961).
512. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, ДАН, **48**, 791 (1954).
513. Б. М. Михайлов, В. Д. Шелудяков, Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1698.
514. Б. М. Михайлов, В. А. Дорохов, и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 332; Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 641; Сб. Проблемы органического синтеза, стр. 233, 1965 г.
515. Б. М. Михайлов, В. Г. Киселев, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 898.
516. Б. М. Михайлов и др., Автор. свид. 172295 от 3.VII 1964 г.
517. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1310.
518. Б. М. Михайлов и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 386.
519. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 2238; ДАН, **155**, 1119 (1964); **157**, 1149 (1964).
520. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 943.
521. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1539.
522. В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, Ф. А. Братцев, Л. И. Захаркин, Усп. химии, **34**, 1011 (1965).
523. Л. И. Захаркин и др., ЖХХ, **37**, 1211, 1217 (1967).
524. Л. И. Захаркин, Ю. А. Чаповский, Tetrahedron Letters, **1964**, 1147.
525. В. И. Станко, А. И. Климова, ЖХХ, **35**, 732 (1965).
526. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, ДАН, **144**, 1299 (1962); **147**, 108 (1962).
527. Л. И. Захаркин, И. М. Хорлина, ДАН, **116**, 422 (1957); Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 550; **1959**, 2146.
528. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 181, 1942; **1958**, 1006; ДАН, **116**, 236 (1957).
529. Л. И. Захаркин, Ю. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 166.
530. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 1279.
531. К. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Усп. химии, **32**, 539 (1963); **34**, 27 (1965).
532. И. Ф. Луценко, З. С. Крайци и сотр., ДАН, **135**, 860 (1960); **159**, 619 (1964).
533. А. Н. Несмелянов, И. Ф. Луценко и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 601; ЖХХ, **29**, 2817 (1959); ДАН, **128**, 151 (1959).
534. И. Ф. Луценко, В. Л. Фосс, М. А. Жадина и сотр., ДАН, **141**, 1107 (1961); ЖХХ, **33**, 1927 (1963); **35**, 759 (1965); **36**, 1864 (1966).
535. И. Ф. Луценко, С. В. Пономарев, ЖХХ, **36**, 1818, 1863 (1966); ЖХХ, **36**, 1859, 2724 (1966); ДАН, **173**, 578 (1967); J. Organometal. Chem., **5**, 20 (1966).
536. М. Г. Воронков и сотр., ХГС, **1965**, 50, 210, 357; **1966**, 25, 511.
537. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и сотр., ДАН, **138**, 1107 (1961); **108**, 266 (1956); **104**, 865 (1955); **131**, 98 (1960).
538. В. Ф. Миронов, ДАН, **153**, 848 (1963).
539. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар, ДАН, **152**, 1111 (1963).
540. Е. А. Чернышев, А. Д. Петров и сотр., ДАН, **105**, 282 (1955); **148**, 875 (1963); **147**, 117 (1962).
541. Б. А. Арбузов, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 3, Госхимиздат, 1954 г., стр. 7.
542. И. Л. Владимирова, А. Ф. Грапов, В. И. Ломакина, Реакции и методы исследования органических соединений. «Химия», 1966 г., т. 16, стр. 7.
543. А. Н. Пудовик, ЖХХ, **27**, 2313 (1957).
544. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖРФХО, **61**, 217, 1923 (1929).
545. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖХХ, **2**, 345, 368, 371 (1932).
546. А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова, Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, 529.
547. А. Е. Арбузов и сотр., Изв. Казанск. фил. АН СССР, **1**, 14, 21, 31 (1950).
548. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 522.
549. А. Н. Пудовик, Усп. химии, **23**, 547 (1954).
550. М. И. Кабачник и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 295, 403, 515; **1947**, 388; **1948**, 95.
551. М. И. Кабачник и сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 233; **1959**, 2142; **1961**, 2029; **1962**, 1584; ЖХХ, **33**, 382 (1963).

552. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 185; 1965, 1707.
553. М. И. Кабачник, П.А. Российская, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 163; 1951, 185; ДАН, 75, 219 (1950).
554. М. И. Кабачник, Т. А. Мастюкова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 727; 1956, 193.
555. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров и сотр., ЖОХ, 36, 57, 274, 282 (1966); 35, 1476 (1965); 32, 1958 (1962).
556. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 56.
557. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров, М. М. Юсупов, ДАН, 160, 1079 (1965).
558. А. В. Кирсанов, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд-во АН СССР, М., 1957 г., стр. 99; ЖОХ, 26, 907 (1956); 27, 450 (1957); 28, 35 (1958).
559. Г. И. Деркачи др., ЖОХ, 35, 534, 2221 (1965); 36, 1087 (1966).
560. Г. Камай и сотр., ДАН, 151, 853 (1963); 143, 859 (1962); 105, 489 (1955); 138, 123 (1961); 149, 850 (1963); ЖОХ, 35, 546 (1965).
561. О. А. Реутов, Ник. А. Несмеянов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2089; ДАН, 171, 111 (1966).
562. Э. Г. Нифантьев, Усп. химии, 34, 2206 (1965).
563. Б. Л. Дяткин, Е. П. Молчалина, И. Л. Куняинц, Усп. химии, 35, 979 (1966).
564. Н. П. Гамбаряи, Е. М. Рохлин, Ю. В. Зейфман, И. Л. Куняинц, Angew. Chem., 78, 1008 (1966).
565. И. Л. Куняинц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 843; 1961, 88.
566. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский, И. Л. Куняинц, Хим. наука и пром., 3, 826 (1959); ДАН, 124, 581 (1959); Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 847.
567. И. Л. Куняинц и сотр., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1017, 1022, 1027; 1965, 1614.
568. И. Л. Куняинц, Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман и сотр., ЖВХО им. Менделеева, 8, 709 (1963); 7, 709 (1962); Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1946, 1772; 1964, 1425.
569. А. И. Титов, ДАН, 149, 330 (1963).
570. Р. Н. Стерлин, И. Л. Куняинц и др., ДАН, 140, 137 (1961).
571. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, ЖОХ, 33, 3384, 3386 (1963); 35, 967 (1965).
572. А. Я. Якубович и сотр., ДАН, 96, 773 (1954); ЖОХ, 24, 2257 (1954).