

УДК 547.212; 547.312

СОПРЯЖЕННОЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ГАЛОИДИРОВАНИЕ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ВИЦИНАЛЬНЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. С. Богуславская

Рассмотрены реакции галогенирования непредельных соединений в среде различных реакционноспособных растворителей (воды, минеральных кислот, низших алифатических спиртов и кислот и т. д.), сопровождающиеся присоединением галоида и фрагмента растворителя по кратной связи. В рамках теории галогенониевых ионов обсуждены причины различной ориентации присоединения разноименных частиц по кратной связи в зависимости от структуры непредельного соединения, типа электрофильного галогена и нуклеофила.

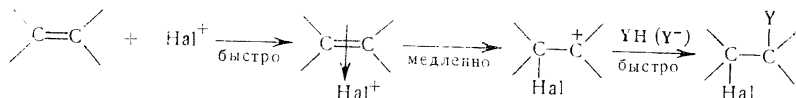
Библиография — 132 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1591
2. Присоединение элементов гипогалогидных кислот	1592
3. Присоединение галоидов в органических растворителях	1597
4. Галогенфторирование	1600
5. Механизм сопряженного электрофильного галогенирования	1602

1. Введение

В обзоре рассмотрены реакции электрофильного присоединения к непредельным соединениям, в которых электрофильной частицей является положительно заряженный галоген, а нуклеофилом — либо разноименный ион галогена, либо нейтральная молекула. В общем виде эти реакции можно представить схемой:



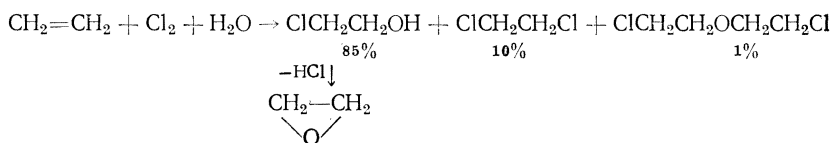
Интерес к подобным процессам обусловлен, с одной стороны, тем, что такие реакции являются удобными способами одностадийного получения насыщенных соединений с вицинальным расположением различных заместителей, открывающих путь к дальнейшим синтезам; с другой стороны, тем, что в случае таких реакций можно установить последовательность атаки двойной связи реагентами и ориентацию присоединения атакующих частиц к несимметричным непредельным соединениям, что дает возможность достаточно объективно судить о механизме процессов.

Среди огромного числа работ, посвященных изучению электрофильного присоединения, этим реакциям уделено наименьшее внимание¹⁻⁴. Этот факт объясняется тем, что до недавнего времени методы количественного определения структурных изомеров были несовершенны, и поэтому определение направления присоединения разноименных частиц по двойной связи несимметричных непредельных соединений представляло большие трудности. С появлением новых методов анализа (ГЖХ, ЯМР) интерес к реакциям сопряженного присоединения значительно возрос. Выяснилось, что некоторые продукты, которые раньше считали чистыми

соединениями, представляют собой смесь изомеров³. Избирательность реакций сопряженного присоединения является наиболее важным фактором, определяющим последующее препаративное использование полученных продуктов. При планировании синтеза необходимо знать, какую ориентацию присоединения следует ожидать при использовании непредельного соединения заданной структуры, того или иного электрофильного галогена и нуклеофила. Обобщение имеющихся данных по реакциям такого типа позволило выявить некоторые их общие закономерности, которыми можно руководствоваться при разработке методов синтеза. Экспериментальный материал интерпретирован в свете теории галогенониевых ионов³.

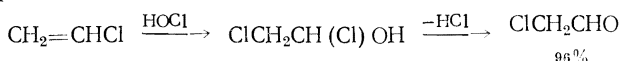
2. Присоединение элементов гипогалоидных кислот

Эти реакции являются наиболее изученным классом реакций сопряженного галоидирования^{3, 5}. На реакции гипохлорирования этилена базируется до сих пор имеющий промышленное значение способ получения окиси этилена через этиленхлоргидрин⁶:

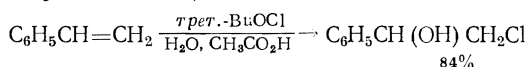


Аналогичным способом получают с высокими выходами пропиленхлоргидрин⁷, хлоргидрины глицерина из хлористого аллила⁸, бутиленхлоргидрины — из смеси бутиленов⁹.

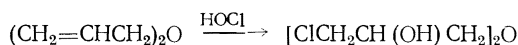
Хлористый винил присоединяет элементы хлорноватистой кислоты по правилу Марковникова с образованием неустойчивого промежуточного 1,2-дихлорэтанола-1, который дегидрохлорируется, образуя с высоким выходом хлорацетальдегид¹⁰:



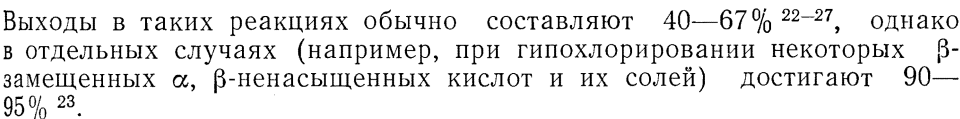
При взаимодействии циклогексена с эквимолекулярным количеством хлорноватистой кислоты в воде в присутствии окиси ртути образуется с выходом 70% 2-хлорциклогексанол-1¹¹. При действии *трет.*-бутилгипохлорита на стирол в водной уксусной кислоте при комнатной температуре получается 2-хлор-1-фенилэтанол-1, в отсутствие уксусной кислоты получается *трет.*-бутиловый эфир этого спирта¹² (продукты присоединения по правилу Марковникова):



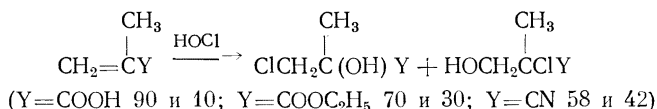
Диаллиловый эфир взаимодействует с водным раствором хлорной извести, давая с почти количественным выходом 3,3'-дихлор-2,2'-диоксидипропиловый эфир¹³:



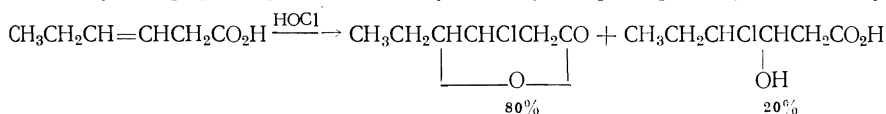
α , β -Ненасыщенные кислоты (или их эфиры), нитрилы, альдегиды и кетоны, содержащие незамещенный водородный атом в α -положении к функциональной группе, присоединяют гипогалоидные кислоты преимущественно (но не исключительно) таким образом, что входящий галоген направляется к α -углероду, а гидроксил — к β -углероду¹⁴⁻²⁷:



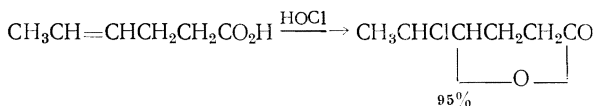
При наличии метильного заместителя при двойной связи в α -положении к электроноакцепторной функциональной группе ориентация присоединения меняется: входящий галоген главным образом направляется к β -углероду, а гидроксил — к α -углероду^{23, 27}. Выходы продуктов реакции соответственно равны (%):



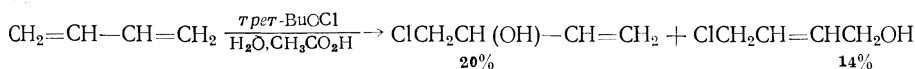
Изучено направление присоединения хлорноватистой кислоты к гексеновым кислотам в зависимости от положения двойной связи относительно карбоксильной группы²². α,β -Гексеновая кислота реагирует так медленно, что значительная часть хлорноватистой кислоты разлагается, при этом с низким выходом (15%) образуется единственный продукт — α -хлор- β -оксикапроновая кислота. β,γ -Гексеновая кислота реагирует значительно легче и дает с хорошим выходом смесь продуктов присоединения — β -хлор- γ -капролактон и β -окси- γ -хлоркапроновую кислоту:



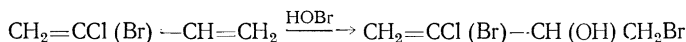
γ , δ -Гексеновая кислота при гипохлорировании дает с почти количественным выходом δ -хлор- γ -капролактон, выход продукта с противоположной ориентацией присоединения меньше 5%:



Присоединение гипогалоидных кислот к бутадиену происходит преимущественно в 1,2-положение^{28, 29}:



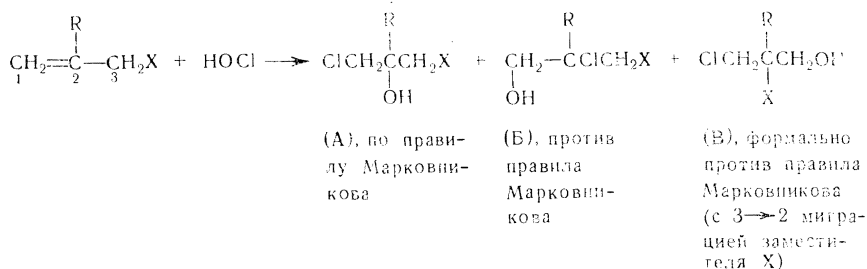
При действии водного раствора бромацетамида на хлоропрен и бромопрен с выходом 30—35% получены продукты исключительно 3,4-присоединения³⁰⁻³²:



1-Бром-и 1,2-дихлорбутadiены также присоединяют бромноватистую кислоту по незамещенной двойной связи^{32, 33}. Продукты 1,4-присоединения к галогензамещенным бутadiенам не обнаружены. Автор объясняет этот факт стерическими препятствиями, которые оказывает галогензаместитель подходу атакующего электрофильного галогена³⁴.

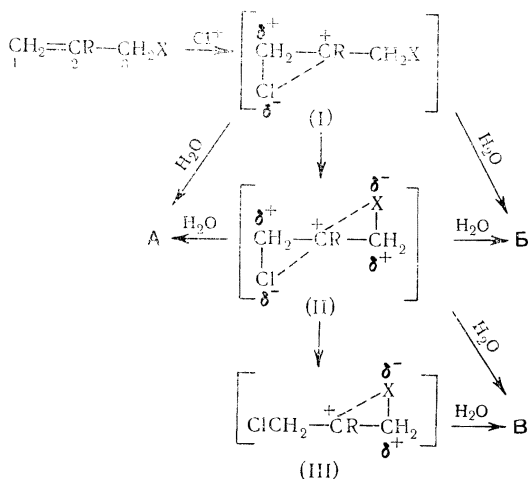
Фундаментальные исследования по реакциям присоединения гипогалогенных кислот (хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой) к непредельным соединениям принадлежат английской школе химиков³. Основные закономерности, найденные при изучении этих реакций, как будет показано ниже, имеют общее значение. Обширные данные получены при изучении направления присоединения хлорноватистой кислоты к пропенным соединениям в разбавленных водных растворах хлорной кислоты и перхлора серебра (для связывания аниона хлора) по схеме 1 (табл. 1).

Схема 1



Установлено, что катион хлора присоединяется как к С₁, так и к С₂, причем избирательность реакции зависит от наличия заместителей у С₂ и С₃. В аллилгалогенидах наблюдается миграция галогена от С₃ к С₂. Процент продукта миграции увеличивается в ряду Cl < Br < I, причем гидроксильная группа, связанная с С₃, не мигрирует. Наличие у С₂ метила или галогена способствует преимущественному присоединению по правилу Марковникова. Полученные данные позволили предложить следующий механизм реакции (схема 2).

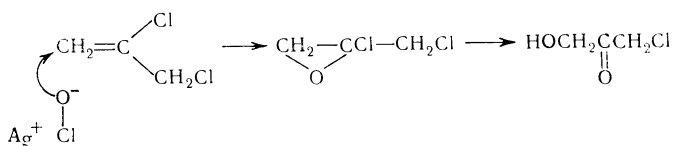
Схема 2



Катион хлора, присоединяясь по месту наибольшей электронной плотности непредельного соединения, образует за счет координации своих неподеленных электронных пар с карбокатионным центром хлорониевый катион (I). Эта стадия определяет скорость реакции. Если заместитель X также способен к такой координации, то возможны также структуры (II) и (III). Дальнейшая реакция этих ионов с водой

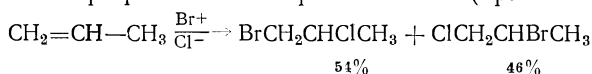
дает аддукт (А) (по правилу Марковникова), (Б) (неперегруппированный аддукт против правила Марковникова) и (В) (перегруппированный аддукт против правила Марковникова). Метильная группа у карбокатионного центра стабилизирует промежуточный катион и способствует ориентации присоединения по правилу Марковникова^{35, 45, 46}, при этом для 3-хлор-2-метилпропена-1 из 6% аддукта, образующегося против правила Марковникова, 2% соответствует перегруппированному продукту (В)⁴⁰. Атом хлора у карбокатионного центра также способствует ориентации по правилу Марковникова^{43, 45}, однако 3→2 миграция аллильного галогена не имеет места⁴³.

Полярные растворители стабилизируют промежуточный карбокатион и тем самым способствуют 3→2 смещению аллильного галогена. Так, при гипохлорировании аллилбромидов не в воде, а в менее ионизирующем растворителе — 40 и 70% водном диоксане⁴¹ — количество перегруппированного аддукта уменьшается с 28 до 18 и 11% соответственно. Аналогичное явление наблюдалось для аллилиодида⁴². При гипохлорировании 2,3-дихлорпропена-1 в присутствии перхлората серебра выход обычных продуктов присоединения (табл. 1) падает и появляется новый продукт — 1-хлор-3-оксипропанон-2^{44, 48, 49}. При использовании олефина меченого ³⁶Cl в положении 3 был получен 1-хлор-3-оксипропанон-2, содержащий полностью меченый хлор. Кинетические измерения в присутствии избытка ионов серебра и олефина показали, что имеет место автокатализ, которому способствуют повышение концентрации хлорноватистой кислоты и олефина и низкие концентрации (а лучше отсутствие) минеральной кислоты. Анализ продуктов в кинетически контролируемых условиях показал, что автокатализ связан с образованием 1-хлор-3-оксипропанона-2. Автор⁴⁹ объясняет эти результаты тем, что при наличии ионов серебра наряду с обычной реакцией электрофильного присоединения имеет место нуклеофильная атака двойной связи гипохлорит-анионом с последующим образованием эпоксида. В условиях реакции происходит раскрытие эпиксидного кольца с образованием кетола:



Этой реакции способствует наличие при двойной связи электроноакцепторных заместителей.

В реакциях присоединения с участием электрофильных брома и иода ориентация против правила Марковникова происходит в большей степени, чем для электрофильного хлора^{41, 42, 50-52} (ср. с табл. 1).



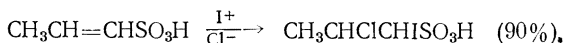
Наличие при двойной связи сильных электронодонорных или электроноакцепторных группировок способствует избирательному протеканию

ТАБЛИЦА 1

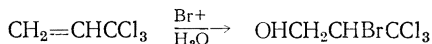
Продукты реакции гипохлорирования пропенных соединений по схеме (1)

R	X	Состав продуктов, %			Ссылки на литературу
		(А)	(Б)	(В)	
H	H	91	9	0	15, 36
H	OH	73	27	0	37, 39
H	³⁶ Cl	30	66	4	38, 40
H	Br	32	40	28	41
H	I	30	22	48	42
CH ₃	H	100	0	0	35
Cl	³⁶ Cl	96	4	0	43, 44 ;
CH ₃	³⁶ Cl	94	4	2	40

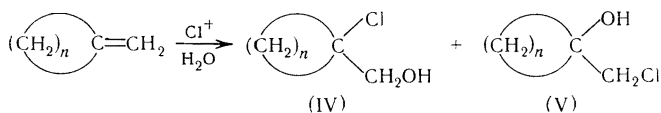
реакции сопряженного присоединения ⁵⁰⁻⁵²:



Присоединение бромноватистой кислоты к 3,3,3-трихлорпропену-1 происходит избирательно против правила Марковникова ⁵³.

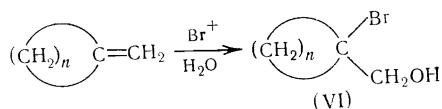


Аналогичная ориентация присоединения имеет место при гипохлорировании 3,3-дихлор- и 3,3,3-трихлорпропенов-1 ⁵⁴. Присоединение хлорноватистой кислоты к метиленициклоалканам приводит к двум структурным изомерам, тогда как присоединение бромноватистой кислоты дает почти полностью один изомер, образующийся против правила Марковникова ^{45, 55, 56}:



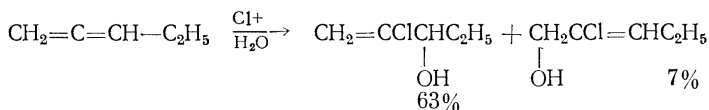
При $n=4,6$ для **IV** 60 и 67%; для **V** — 40 и 32%

При $n=5,7$ для **IV** 41 и 35%; для **V** — 50 и 64%



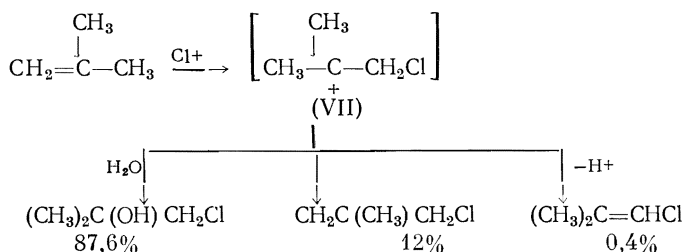
При $n=4,6$ для **VI** 99 и 98%; при $n=5,7-91$ и 87%.

Авторы ⁵⁵ считают, что некоторое преобладание аномальной ориентации в случае циклов C_4 и C_6 объясняется тем, что тригональный углерод в составе таких циклов стерически затруднен, однако признают, что такое объяснение неполно отражает влияние цикла на ориентацию в этой реакции, поскольку присоединение HBr к таким соединениям протекает с образованием аддукта строго по правилу Марковникова ⁵⁷. При взаимодействии алленовых углеводородов с водной суспензией гипохлорита кальция в атмосфере углекислого газа присоединение происходит таким образом, что катион хлора направляется к центральному углеродному атому, а окси-группа — к соседнему атому, имеющему наибольшее число алкильных заместителей ⁵⁸. Ни в одном случае не наблюдалось образования α -хлоркетонов, которые должны получаться при противоположной ориентации присоединения:



В опубликованной же ранее работе ⁵⁹ получен хлорацетон при действии хлорноватистой кислоты на аллен.

Реакция сопряженного присоединения к непредельным соединениям с четвертичным атомом углерода при двойной связи сопровождается образованием небольших количеств непредельных продуктов замещения ^{4, 43, 44, 46, 47}:

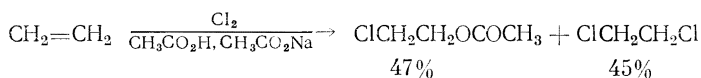


Возможные причины того, почему именно ионы типа (VII), имеющие электронодонорные заместители у карбокатионного центра, склонны к конкурирующей реакции потери протона, рассмотрены в работах ^{4, 60-62}.

3. Присоединение галоидов в органических растворителях

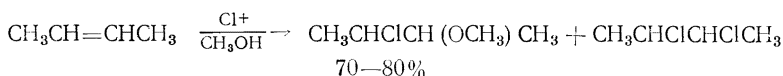
Взаимодействие непредельных соединений с молекулярными галоидами, N-галогенамидами или *трет.*-бутилгипохлоритом в среде некоторых органических растворителей (спиртов, кислот, ангидридов кислот) или минеральных кислот (серной, фосфорной и др.) приводит к сопряженному присоединению галоида и фрагмента растворителя по кратной связи. Обширные исследования по реакциям галогеналкоксилирования мононенасыщенных, диеновых и ениновых углеводородов и свойствам образующихся простых эфиров β-галогенспиртов подробно изложены в монографии ⁶³.

При одновременном пропускании этилена и хлора в раствор ацетата натрия в уксусной кислоте получается смесь дихлорэтана и 1-хлор-2-ацетоксиэтана ⁶⁴:



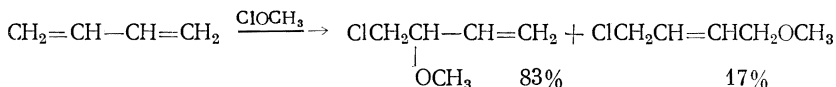
При проведении этой реакции в ацетангидриде выход хлорэфира повышается до 87%. Использование в качестве растворителя метилацетата повышает выход дихлорэтана. Хлорирование (или бромирование) этилена в муравьиной, уксусной и хлоруксусной кислотах в присутствии ацетата ртути также приводит к образованию β-галогенэфиров ⁶⁵.

При действии N-дихлорбензолсульфамида в метаноле на бутен-2 получен 2-хлор-3-метоксибутан наряду с небольшим количеством 2,3-дихлорбутана ⁶⁶:

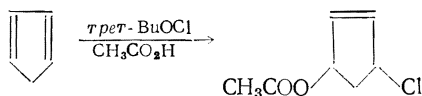


Эта же реакция с бутеном-1 приводит, вероятно, к смеси изомеров с заместителями в положении 1,2 ^{66, 67}. При действии *трет.*-бутилгипохлорита на олефины (этилен, пропилен, пентен-2, гексен-3, гептен-1, циклогексен) в метаноле, этаноле, феноле, уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты с удовлетворительными выходами (от 30—40 до 60—70%) получены соответствующие β-хлорэфиры ⁶⁸. Надо полагать, что в случае несимметричных алкенов полученные продукты представляют собой смеси изомеров. О синтезе β-галогенэфиров сильных кислот при сопряженном галогидировании алкенов в среде этих кислот сообщено в работах ^{69, 70}. Присоединение ClOCH_3 к 1,3-бутадиену при действии на последний бензолсульфодихлорамидом в метаноле приводит к смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения с общим

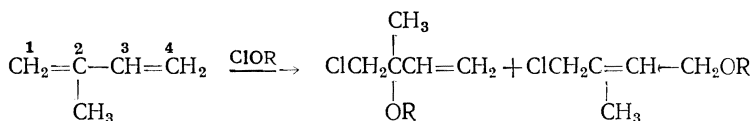
выходом 46% и сильным преобладанием первого продукта ⁷¹:



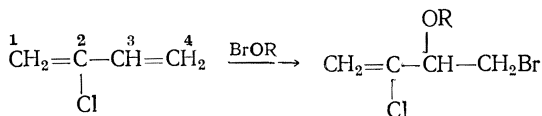
Бром- и иодалкокислирование бутадиена приводит почти исключительно к продуктам 1,2-присоединения ^{28, 71-73}. Так, при действии на бутадиен раствором брома в метаноле образуется 4-бром-3-метоксибутен-1 (63%) с небольшой примесью 1-бром-4-метоксибутена-2 (4%) наряду с продуктами присоединения двух атомов брома ⁷³. Хлорацетокислирование циклопентадиена при действии на последний *трет.*-бутилгипохлоритом в растворе уксусной кислоты дает с выходом 47% продукт сопряженного 1,4-присоединения — *транс*-1,4-ацетоксихлор- Δ^2 -циклопентен ⁷⁴:



Хлор- и бромметокислирование изопрена происходит таким образом, что входящий галоген всегда находится в положении 1. При этом в случае хлоралкокислирования найдены продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения в отношении 2 : 1 соответственно ^{75, 76}.



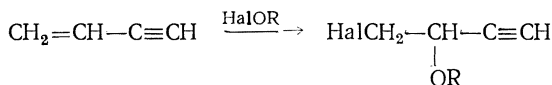
При бромалкокислировании изопрена идентифицированы лишь продукты 1,2-присоединения — 4-бром-3-алкокси-3-метилбутены-1 ^{63, 75}. Бром- и иодалкокислирование хлоропрена и бромопрена в отличие от изопрена происходит главным образом в положении-3,4 ⁷⁷⁻⁷⁹:



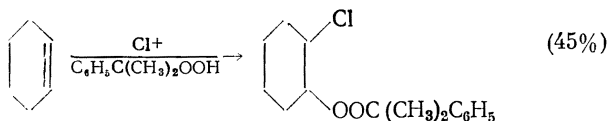
При хлоралкокислировании этих же соединений обнаружены продукты как 1,4-, так и 3,4-присоединения в отношении 4 : 1 соответственно ⁸⁰.

Таким образом, у изопрена более реакционноспособна замещенная двойная связь, тогда как у галогенпрепов — незамещенная.

Галогеналкокислирование винилацетилен и его гомологов происходит главным образом по винильной группе ^{81, 82}:



При действии *трет.*-бутилгипохлорита и алкилгидроперексидов или перекиси водорода на некоторые олефины (2-метилпентен-1, гексен-3, циклогексен и др.) образуются β -хлорзамещенные перекиси с выходом 20—50% ⁸³:



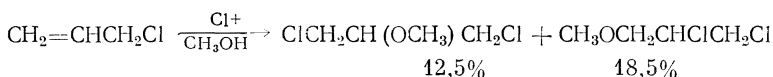
Аналогичная ориентация электрофильного присоединения имеет место при сопряженном хлорировании 3,3,3-трихлорпропена-1⁹⁹ и 3,3,3-трихлор-2-метилпропена-1¹⁰⁰.

При хлорировании соединений, содержащих $-\text{CH}=\text{CCl}_2$ -группировку, в смесях уксусной кислоты и ацетата ртути, муравьиной и концентрированной серной кислот с высокими выходами получены α -хлорзамещенные карбоновые кислоты¹⁰¹:

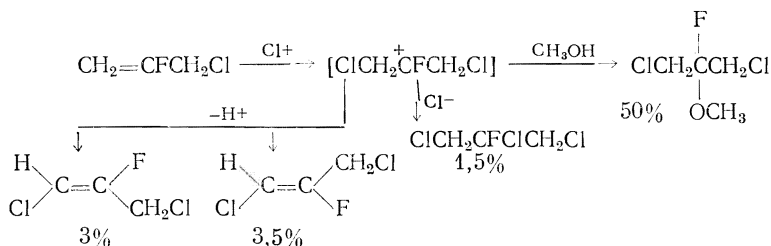


Таким образом, наличие трех атомов фтора или хлора в аллильном положении способствует ориентации присоединения против правила Марковникова. Наличие двух атомов галогена в 1-винильном положении способствует присоединению входящего галогена к соседнему углеродному атому при двойной связи^{98, 101}.

Присоединение ClOCH_3 к хлористому и бромистому аллилу происходит с образованием всех возможных продуктов присоединения, причем продукты против правила Марковникова образуются в преобладающем количестве¹⁰², например



Хлорметоксилирование 2-галогеналлилхлоридов происходит по правилу Марковникова¹⁰³, как и следовало ожидать по аналогии с гипохлорированием 2-хлораллилхлорида^{43, 44}. При этом образуются также непредельные продукты замещения:



Сопряженное галоидирование двойных связей холестерина^{104, 105} и двойных связей кортикостероидов¹⁰⁶ является примером избирательного присоединения против правила Марковникова.

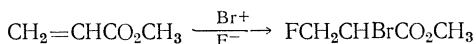
4. Галогенфторирование

В 1959 г. опубликованы первые работы по сопряженному галогенфторированию стероидов N-галогенамидами и безводным фтористым водородом в присутствии органических акцепторов протонов (спиртов или простых эфиров) в хлороформе¹⁰⁷⁻¹¹⁰.

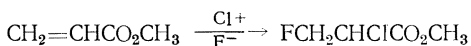
При бромфторировании N-бромацетамидом и фтористым водородом Δ^5 -стероидов образуются 5 α -бром-6 β -фторстероиды (против правила Марковникова), тогда как иодфторирование N-иодсукцинимидом и фтористым водородом дает 5 α -фтор-6 β -иодстероиды¹¹⁰. Галогенфторирование протекает по типу *транс*-присоединения^{106, 108, 109}.

Так, из циклогексена в описанных выше условиях получены вицинальные *транс*-бромфтор- и иодфторциклогексаны с удовлетворительными выходами¹⁰⁹.

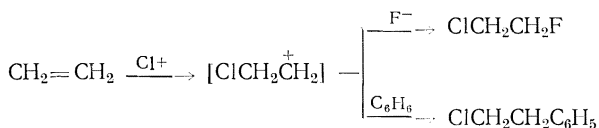
В дальнейшем этот способ был использован для синтеза более простых бромфтор- и хлорфторпроизводных. Бромфторирование эфиров α , β -ненасыщенных карбоновых кислот, не имеющих заместителя в α -положении, дает с выходом 50—70% эфиры α -бром- β -фторалкановых кислот^{111, 112}.



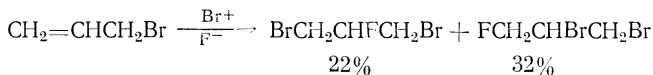
Хлорфторирование этилена, пропилена, винилиденхлорида, винилиденфторида и метилакрилата осуществлено с умеренными выходами (30—60%) хлорированием этих соединений газообразным хлором в жидком фтористом водороде или гексахлормеланином и фтористым водородом в эфире ¹¹³, например,



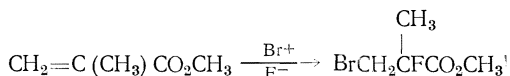
Промежуточное образование β -хлоркатиона в процессе сопряженного присоединения хлора и фтора к олефинам доказано авторами¹¹³ на примере хлорфторирования этилена в присутствии бензола. При этом наряду с 1,2-фторхлорэтаном, моно- и дихлорбензолом с выходом 8% получен β -хлорэтилбензол:



Бромфторирование α -олефинов от C_2 до C_{18} N-бромацетамидом и фтористым водородом в смеси эфира и хлороформа дает с хорошими выходами (до 60—70%) 1-бром-2-фторалканы, при этом образуется также некоторое количество изомерных 1-фтор-2-бромалканов (3—8%) ¹¹⁴. Добавление к растворителю пиридина в некоторых случаях увеличивает выход продукта присоединения. Так, бромфторирование стирола в эфире дает α -фтор- β -бромэтилбензол с выходом 25%, в эфире — пиридине же (4 : 1) выход продукта реакции повышается до 68%. Бромфторирование бромистого аллила дает оба изомерных дибромфторпропана, причем преобладает продукт присоединения против правила Марковникова:

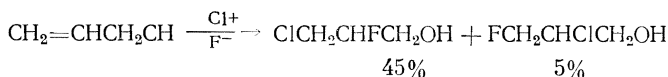


При бромфторировании метилакрилата вышеуказанным способом в среде эфира — пиридина наряду с ожидаемым метил-β-фтор-α-бромпропионатом получены небольшие количества метил-α-фтор-β-бромпропионата и метил-α-этокси-β-бромпропионата¹¹². При бромфторировании метилметакрилата получен единственный продукт присоединения метил-α-фтор-β-бром-α-метилпропионат¹¹⁵. Так же идет хлорфторирование метил-α-метоксиакрилата гексахлормеламином и фтористым водородом¹¹⁶:

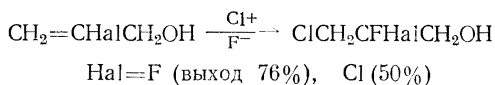


Бромфторирование аллилацетата N-бромацетамидом и фтористым водородом дает с низким выходом 2-фтор-3-бромпропил-1-ацетат. Наличие изомерного продукта, образующегося против правила Марковникова, не было установлено ¹¹⁵.

Хлорфторирование аллилового спирта гексахлормеламином и фтористым водородом в метаноле — хлороформе приводит к обоим возможным изомерам⁸⁵:

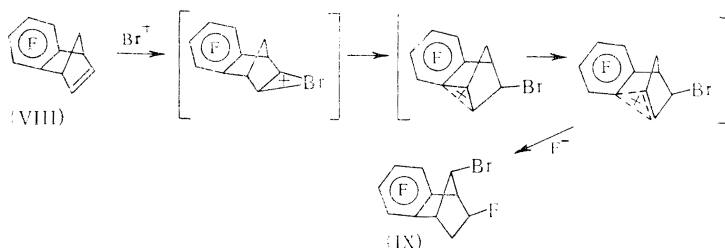


Хлорфторирование 2-фтор- и 2-хлораллиловых спиртов, а также 2-фтор- и 2-хлораллилхлоридов приводит к избирательному присоединению ClF по правилу Марковникова^{103, 117}:



Причем, в случае аллилхлоридов — наряду с небольшим количеством продуктов замещения и присоединения двух атомов хлора¹⁰³. Хлористый и бромистый аллил хлорфторируются с образованием всех возможных продуктов присоединения, в случае бромистого аллила обнаружен также продукт миграции атома брома. Продукты замещения хлором не найдены¹⁰².

Некоторые специфические особенности присоединения межгалоидных соединений и, в частности Hal, к фторолефинам обсуждены в обзорах^{118, 119}. Бромфторирование VIII N-бромсукцинимидом и фтористым водородом в эфире дает продукт перегруппировки Вагнера — Майервейна (IX). Перегруппировка имеет место также при присоединении BrCl и ClOCH₃ к VIII; присоединение же ICl не сопровождается перегруппировкой¹²⁰



5. Механизм сопряженного электрофильного галоидирования

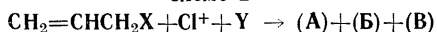
Рассмотрение изложенного в разделах 1—3 экспериментального материала показывает, что наблюдаемую ориентацию сопряженного присоединения по кратной связи в большинстве случаев можно удовлетворительно объяснить схемой 2 (стр. 1594). Обобщение экспериментальных данных по различным реакциям сопряженного электрофильного хлорирования аллильных систем дает возможность выявить влияние нуклеофила и строение исходного непредельного соединения на ориентацию присоединения.

При отсутствии заместителя в положении 2 исходного олефина присоединению нуклеофила Y предшествует промежуточный галогенониевый катион, на структуру которого I, II и III (схема 2) влияют соседние группы (в частности, заместитель X для рассматриваемых в табл. 2 соединений).

В результате атаки нуклеофила Y на указанные катионы образуются: (А) — продукт присоединения по правилу Марковникова, (Б) — неперегруппированный продукт присоединения против правила Марковникова, (В) — перегруппированный продукт присоединения против прави-

ТАБЛИЦА 2

Сопряженное электрофильное хлорирование аллильных соединений по схеме 2



X	Y	Состав продуктов, %			Ссылки на литературу
		(A)	(B)	(B)	
H	H ₂ O	91	9	0	35—37
H	F ⁻	100	—	—	113
OH	H ₂ O	73	27	0	39
OH	CH ₃ OH	71	29	0	102
OH	F ⁻	90	10	0	84, 102
³⁶ Cl	H ₂ O	30	66	4	38, 40
Cl	CH ₃ OH	41	—	59*	85, 102
Cl	F ⁻	68	—	32*	102
Br	H ₂ O	32	40	28	41
Br	CH ₃ OH	26	—	74*	102
Br	F ⁻	60	15	25	102

* Сумма (B+B).

ла Марковникова. При X=H присоединение как HOCl, так и ClF почти полностью происходит по правилу Марковникова.

При X=OH, Cl, Br количество аномальных продуктов (B+B) возрастает по мере увеличения доли участия групп X в образовании ониевых структур типа (II) и (III). Эта закономерность наблюдается для всех трех рассматриваемых реакций (гипохлорирования, хлорметоксилирования и хлорфторирования). Анион фтора, как нуклеофил, по сравнению с молекулами метанола и воды повышает избирательность присоединения в пользу аддукта (A). Вероятно, этот факт можно объяснить высокой нуклеофильной активностью и малыми размерами аниона фтора, вследствие чего последний в меньшей степени, чем нейтральные молекулы метанола и воды, подвержен стерическим препятствиям и легко проникает к экранированному карбокатионному центру, расположенному у центрального углеродного атома.

Тем не менее при наличии объемных электроотрицательных заместителей (Cl, Br) доля атаки аниона фтора со стороны менее экранированного 1-углеродного атома (катионы I и II) и 3-углеродного атома (катионы II и III) возрастает и относительное количество аддуктов против правила Марковникова увеличивается. Обращает на себя внимание значительно большее отношение перегруппированного (B) к неперегруппированному (B) аддукту при хлорфторировании (1,6), чем при гипохлорировании (0,7) бромистого аллила, что, вероятно, объясняется более высокой полярностью среды, создаваемой жидким фтористым водородом. В том случае, когда нуклеофилами являются крупные по объему и обладающие относительно меньшей нуклеофильной активностью молекулы метанола и воды, атака промежуточного катиона происходит в большей мере со стороны менее экранированных 1,3-углеродных атомов. Для этих нуклеофилов при X=Cl, Br преобладают изомеры, образующиеся против правила Марковникова.

В соответствии с этими представлениями следовало ожидать, что переход от аллилового спирта к ацетату и особенно к тригалогенацетатам аллилового спирта будет способствовать изменению ориентации сопряженного присоединения в пользу аддукта против правила Марковникова. Действительно, при хлорфторировании и хлорметоксилировании этих производных наблюдали ожидаемый эффект¹²¹ (табл. 3). Причем для реакции присоединения ClF относительное количество аддукта против

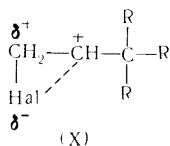
правила Марковникова 3-фтор-2-хлорпропанола-1 увеличивается в ряду $\text{OH} < \text{OSOCN}_3 < \text{OSOCCL}_3 < \text{OSOCF}_3$, а для присоединения ClOCH_3 количество соответствующего аддукта 3-метокси-2-хлорпропанола-1 увеличивается в ряду $\text{OH} < \text{OSOCN}_3 < \text{OSOCF}_3 < \text{OSOCCL}_3$. Этот факт согласуется с представлением о стерических препятствиях при атаке нуклеофила. Громоздкая трихлорацетатная группировка оказывает большее препятствие электронейтральной нуклеофильной молекуле метанола, чем трифторацетатная. Несущий отрицательный заряд малый по объему анион фтора, вероятно, в большей мере подвержен электростатическому отталкиванию, чем собственно стерическим препятствиям, вследствие чего трифторацетатная группировка оказывает в этом случае более сильное ориентирующее влияние, чем трихлорацетатная. Ве-

ТАБЛИЦА 3¹²¹

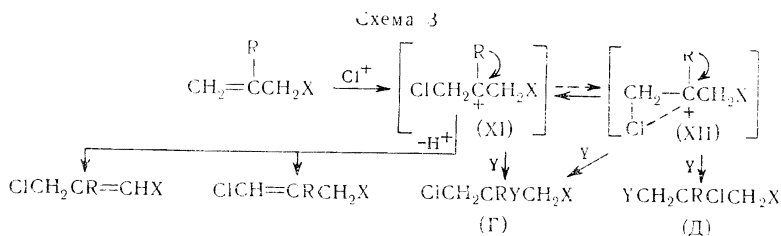
Сопряженное хлорирование ацетатов аллилового спирта

Исходное соединение	Продукты присоединения, %	
	по правилу Марковникова	против правила Марковникова
Хлорфторирование	$\text{ClCH}_2\text{CHFCH}_2\text{OH}$	$\text{FCH}_2\text{CHClCH}_2\text{OH}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	90	10
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSOCN}_3$	82	18
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSOCCL}_3$	74	26
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSOCF}_3$	67	33
Хлорметоксилирование	$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHClCH}_2\text{OH}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	71	29
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSOCN}_3$	54	46
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSOCCL}_3$	36	64
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSOCF}_3$	50	50

роятно, при электрофильном галоидировании роль стерических факторов вообще велика. Иллюстрацией этого положения служит преимущественное галоидирование против правила Марковникова пропенных соединений, у которых все аллильные атомы водорода замещены на другие группы: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ¹²², $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}_3$ ^{53, 54}, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ ⁹⁸ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}$ ¹¹¹⁻¹¹³. Эти данные нельзя объяснить только распределением электронной плотности в основном состоянии рассматриваемых непредельных соединений, иначе следовало бы ожидать противоположной ориентации в случае *трет.*-бутилэтилена (*n*-бутилэтилен дает 80% продукта присоединения по правилу Марковникова¹²²). Остается полагать, что наиболее существенную роль здесь играет экранирующее влияние β -заместителей, которые блокируют карбокатионный центр в ионе (X), оставляя более доступным для атаки нуклеофила концевой углеродный атом^{122, 123}:



Сопряженное хлорирование 2-метил- и 2-галогеналлильных соединений происходит почти полностью по правилу Марковникова (табл. 4).



По-видимому, при наличии у возникающего карбокатионного центра электронодонорного заместителя (α -заместитель) как присоединению нуклеофила, так и отщеплению протона предшествует классиче-

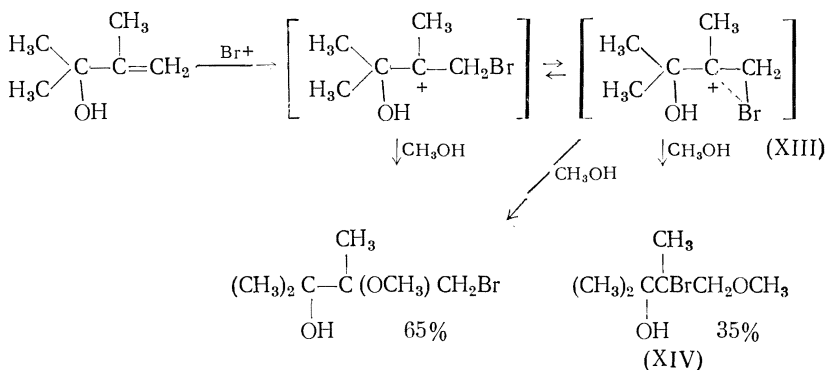
ТАБЛИЦА 4

Сопряженное хлорирование 2-замещенных аллильных соединений по схеме 3
 $\text{CH}_2=\text{CRCH}_2\text{X} + \text{Cl}^+ + \text{Y} \rightarrow (\text{Г}) + (\text{Д})$

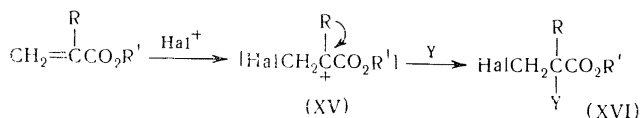
R	X	Y	Состав продуктов, %		Ссылки на литературу
			(Г)	(Д)	
CH ₃	H	H ₂ O	100	0	35
CH ₃	Cl	H ₂ O	94	6	40
F	OH	F ⁻	100	0	117
Cl	OH	F ⁻	100	0	117
F	Cl	CH ₃ OH	100	0	103
F	Cl	F ⁻	100	0	103
Cl	Cl	H ₂ O	96	4	43, 44
Cl	Cl	CH ₃ OH	>96	<4	103
Cl	Cl	F ⁻	100	0	103

ский карбониевый ион (XI). Уменьшение положительного заряда в карбокатионном центре вследствие электронодонорного влияния заместителя R препятствует возникновению галогенониевого катиона (XII) за счет координации p -электронов β -галоида (в основном это относится к хлору, слабо взаимодействующему с карбокатионным центром³). Однако промежуточное состояние (XII) при хлорировании не исключено, поскольку небольшие количества аддуктов против правила Марковникова (4—6%) все же образуются (табл. 4, а также⁸⁴⁻⁸⁹).

При сопряженном бромировании диметилипропенилкарбинола равновесие уже в значительной мере смещено в сторону галогенониевого иона (XIII) и количества аддукта против правила Марковникова (XIV) велико⁸⁷⁻⁸⁹:

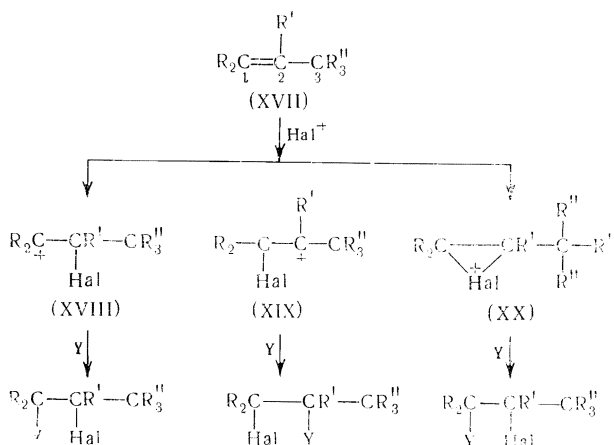


Ориентации против правила Марковникова в этом случае способствуют также β -заместители. Сильное ориентирующее влияние α -заместителей, способных к подаче электронов к карбокатионному центру, проявляется при электрофильном присоединении к α -замещенным акролеинам¹²⁴ и акрилатам^{23, 115, 116}, склонным в отсутствие α -заместителя присоединять против правила Марковникова^{5, 15-17, 22, 23, 111-113}:



Заместители (CH_3 ^{14, 15, 23, 115}, OCH_3 ^{116, 124, 125} и, вероятно, Hal ¹²⁶) увеличивают нуклеофильность двойной связи акрилатов и тем самым способствуют образованию устойчивого карбониевого иона (XV), и, следовательно, аддукта по правилу Марковникова (XVI). Таким образом, распределение электронной плотности в основном состоянии молекулы неопределенного соединения не является доминирующим фактором, определяющим направление сопряженного электрофильного присоединения². Очевидно, ориентация присоединения зависит главным образом от структуры переходного катиона, в котором важную роль играет электронное и стерическое влияние заместителей в α - и β -положении к карбокатионному центру^{3, 61, 102, 103}.

Рассмотрим в качестве неопределенного соединения пропеную систему (XVII) (R и R' —заместители, способные к подаче электронов к карбокатионному центру). В результате электрофильной атаки галогена возможно образование трех основных типов промежуточных карбокатионов (XVIII), (XIX) и (XX). Наличие 1-винильных заместителей R способствует образованию устойчивого классического иона (XVIII) и, следовательно, присоединению галогена к C_2 , а нуклеофила Y —к C_1 . Наличие 2-винильного заместителя R' благоприятствует классическому иону (XIX):



и присоединению галогена к C_1 , а нуклеофила Y —к C_2 . Аллильные заместители R'' экранируют центральный атом углерода в катионе (XX) и способствуют атаке нуклеофила на C_1 и присоединению галогена к C_2 *. Преобладание того или иного продукта присоединения зависит так-

* О возможных перегруппировках аллильных заместителей R'' к C_2 при $\text{R}''=\text{Cl}$, Br , I , а также о перегруппировках пинаколинового типа при галонировании винилалкил(арил)карбинолов мы уже упоминали (стр. 1595, 1599, 1603).

же от нуклеофильной активности и стерического радиуса атакующего реагента Y. Это влияние сильнее всего выражено в тех случаях, когда $R=R'=H$, т. е. когда доминирует промежуточный катион галогениевого типа (XX). В простейших случаях, разобранных выше, мы наблюдаем избирательное присоединение по правилу или против правила Марковникова. Имеются и другие взгляды на механизм электрофильного галоидирования непредельных соединений, развитые Шиловым¹²⁷⁻¹³¹, которые предусматривают образование различного типа донорно-акцепторных комплексов субстрата с атакующими молекулами. Однако с помощью предлагаемых схем не удается объяснить различную ориентацию присоединения разноименных частиц по двойной связи и перегруппировки, обычно наблюдаемые в таких реакциях.

Теоретические аспекты электрофильного галоидирования диеновых углеводородов с сопряженными кратными связями рассмотрены в работах^{3, 72, 132}. В этом вопросе нет достаточной ясности^{3, 132}, и проблема требует дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 520.
2. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 367—387.
3. П. де ля Мар, Р. Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, «Мир», М., 1968, стр. 110—123, 126—130, 277—284.
4. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, Усп. химии, **35**, 853 (1966).
5. Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, vol. 5/3, 769—780 (1962).
6. Окись этилена, «Химия», 1967, 8, 167.
7. F. Ferrero, L. P. Flamme, M. Fourer, Ind. chim. belge, **19**, 113 (1954).
8. H. Essex, A. L. Ward, Ам. пат. 1534879 (1919); С. А., **20**, 3171 (1926).
9. H. Wegheffer, Пат. ФРГ 804562 (1948); С., 1951, II, 1508.
10. H. P. A. Groll, G. Heagne, Ам. пат. 2060303 (1934); С., 1937, I, 4154.
11. Синтез органических препаратов, ИЛ, Москва, 1949, т. 1, стр. 496.
12. W. E. Hanby, H. N. Rydon, J. Chem. Soc., **1946**, 114.
13. H. Wittcoff, J. R. Roach, S. E. Miller, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2666 (1949).
14. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, New York, John Wiley and Sons, Inc., N. Y.—London—Sydney, **1**, 268 (1965).
15. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 408.
16. P. Melikoff, Ber., **12**, 2227 (1879).
17. P. Melikoff, Там же, **13**, 2153 (1880).
18. P. Melikoff, Там же, **15**, 2586 (1882).
19. P. Melikoff, Там же, **16**, 1268 (1883).
20. P. Melikoff, Ann., **234**, 197 (1886).
21. P. Melikoff, Там же, **266**, 358 (1891).
22. G. F. Bloomfield, E. H. Farmer, J. Chem. Soc., **1932**, 2062.
23. G. F. Bloomfield, E. H. Farmer, G. B. Hose, Там же, **1933**, 800.
24. G. A. Ropp, W. C. Craig, V. Raaben, Org. Synth., **33**, 15 (1953).
25. G. Hesse, H. Stahl, Ber., **89**, 2424 (1956).
26. А. Я. Якубович, Н. А. Богословский, Е. А. Правова, И. Н. Беляев, В. В. Разумовский, ЖОХ, **30**, 2496 (1960).
27. В. И. Кондратенко, Б. А. Геллер, И. Г. Хаскин, ЖОРХ, **7**, 1343 (1971).
28. А. А. Петров, Усп. химии, **22**, 905 (1953).
29. R. M. Evans, L. N. Owen, J. Chem. Soc., **1949**, 239.
30. А. А. Петров, ЖОХ, **10**, 1013 (1940).
31. А. А. Петров, ЖОХ, **9**, 2232 (1939).
32. А. А. Петров, Усп. химии, **13**, 203 (1944).
33. А. А. Петров, ЖОХ, **13**, 230 (1943).
34. А. А. Петров, ДАН, **78**, 63 (1951).
35. P. B. D. de la Mare, A. Salama, J. Chem. Soc., **1956**, 337.
36. M. S. Kharasch, S. C. Klieger, F. R. Mayo, J. Org. Chem., **4**, 428 (1939).
37. L. Smith, S. Skyle, Acta chem. Scand., **4**, 39 (1950).
38. P. B. D. de la Mare, J. J. Pritchard, J. Chem. Soc., **1954**, 3990.
39. P. B. D. de la Mare, J. J. Pritchard, Там же, **1954**, 3910.
40. P. Bollinger, P. B. D. de la Mare, Там же, **1957**, 1481.

41. P. B. D. de la Mare, P. G. Naylor, D. L. H. Williams, Там же, **1962**, 443.
42. P. B. D. de la Mare, P. G. Naylor, D. L. H. Williams, Там же, **1963**, 3429.
43. P. Bollinger, P. B. D. de la Mare, D. L. H. Williams, Там же, **1960**, 2467.
44. D. L. H. Williams, Chem. a. Ind., **1963**, 1956.
45. J. C. Traunham, O. S. Pascual, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2341 (1957).
46. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, В. П. Голендеев, Г. В. Корчагина, Труды по химии и хим. технологии, г. Горький, 1964, вып. 3, 494.
47. D. W. Pearson, D. L. H. Williams, J. Chem. Soc., (B), **1970**, 436.
48. L. A. Horwood, D. L. H. Williams, Там же, (B), **1968**, 718.
49. D. L. H. Williams, Там же, (B), **1970**, 436.
50. P. B. D. de la Mare, S. Galandauer, Там же, **1958**, 36.
51. C. K. Ingold, H. K. Smith, Там же, 1931, 2742.
52. C. K. Ingold, H. R. Smith, Там же, 1931, 2752.
53. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. химии, **25**, 666 (1956).
54. J. R. Shelton, L. Lee, J. Org. Chem., **23**, 1876 (1958).
55. J. G. Traunham, O. S. Pascual, Tetrahedron, **7**, 165 (1959).
56. J. G. Traunham, J. Chem. Educ., **1963**, 392.
57. J. G. Traunham, O. S. Pascual, J. Org. Chem., **21**, 1362 (1956).
58. J. P. Bianchini, M. Cocordano, Tetrahedron, **26**, 3401 (1970).
59. E. U. Elam, Am. pat. 2856430 (1957); С. А., **53**, 5132 (1952).
60. З. С. Смолян, И. В. Бодриков, В. П. Голендеев, см.⁴⁶, стр. 329.
61. И. В. Бодриков, С. В. Спиридонова, З. С. Смолян, А. И. Субботин, ЖОрХ, **6**, 684 (1970).
62. И. В. Бодриков, И. С. Окрокова, В. Р. Карташов, Там же, **7**, 1991 (1971).
63. Ю. В. Поконова, Галоидэфиры, «Химия», М.—Л., 1966, стр. 164, 208.
64. F. C. Weber, G. F. Hennion, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1457 (1939).
65. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев, В. Г. Кузьмина, ЖОХ, **25**, 744 (1955).
66. М. В. Лихошерстов, Т. В. Шалаева, Там же, **8**, 370 (1938).
67. М. В. Лихошерстов, Р. А. Архангельская, Т. В. Шалаева, Там же, **9**, 2085 (1939).
68. C. F. Irwin, G. F. Hennion, J. Am. Chem. Soc., **63**, 859 (1941).
69. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев, ЖОХ, **24**, 1631 (1954).
70. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев, Там же, **24**, 1960 (1954).
71. А. А. Петров, Там же, **19**, 1046 (1949).
72. А. А. Петров, Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 765.
73. V. L. Heasley, P. H. Chemberlain, J. Org. Chem., **35**, 539 (1970).
74. R. Riemschneider, R. Nehring, Ann., **660**, 41 (1962).
75. Т. А. Зырянова, А. А. Петров, ЖОХ, **26**, 2189 (1956).
76. W. Ogochik, R. A. Mallory, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4610 (1950).
77. А. А. Петров, ЖОХ, **10**, 1682 (1940).
78. А. А. Петров, Там же, **10**, 819 (1940).
79. А. А. Петров, ДАН, **78**, 62 (1951).
80. А. А. Петров, ЖОХ, **22**, 1516 (1952).
81. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ДАН, **90**, 561 (1953).
82. А. А. Петров, Усп. химии, **29**, 1050 (1960).
83. K. Weisermei, M. Ledeger, Ber., **96**, 77 (1963).
84. S. Winstein, L. Coodman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4368 (1954).
85. Л. С. Богуславская, К. В. Яровых, А. Б. Буловятова, ЖОрХ, **5**, 1932 (1969).
86. S. Winstein, L. Coodman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4373 (1954).
87. В. Р. Карташов, Е. Н. Кром, И. В. Бодриков, ЖОрХ, **6**, 15 (1970).
88. В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, Там же, **2**, 1119 (1966).
89. И. В. Бодриков, В. Р. Карташов, Т. И. Темникова, Там же, **3**, 669 (1967).
90. В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, Там же, **4**, 571 (1968).
91. В. Р. Карташов, И. В. Бодриков, Там же, **3**, 776 (1967).
92. И. В. Бодриков, В. Р. Карташов, Т. И. Темникова, Там же, **4**, 1333 (1968).
93. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарев, И. В. Бодриков, Там же, **6**, 2147 (1970).
94. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарев, И. В. Бодриков, Там же, **6**, 2183 (1970).
95. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарев, И. В. Бодриков, К. Н. Тишков, Там же, **7**, 1570 (1971).
96. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарев, И. В. Бодриков, Там же, **7**, 1574 (1971).

97. В. Р. Карташов, В. П. Пушкарев, К. Н. Тишков, И. В. Бодриков, Там же, **7**, 1578 (1971).
98. И. В. Кнунянц, Е. Я. Первова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., **1956**, 843.
99. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, А. Н. Несмеянов, Там же, **1956**, 1202.
100. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Белявский, Там же, **1959**, 1028.
101. A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina, V. N. Kost, T. T. Vasiljeva, B. V. Korilova, *Tetrahedron*, **17**, 69 (1962).
102. Л. С. Богуславская, А. Б. Буловятова, ЖОрХ, **7**, 443 (1971).
103. Л. С. Богуславская, В. С. Этлис, Там же, **7**, 1811 (1971).
104. L. B. Ziegler, A. C. Shabica, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4891 (1952).
105. S. Mori, *J. Chem. Soc. Japan*, **64**, 981 (1943).
106. C. H. Robinson, L. Finckenor, M. Kirtley, G. Gould, E. Oliveto, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2191 (1959).
107. C. H. Robinson, L. Finckenor, E. Oliveto, G. Gould, Там же, **81**, 4107 (1959).
108. A. Bowers, Там же, **81**, 4107 (1959).
109. A. Bowers, L. C. Ibanez, E. Denot, R. Весегга, Там же, **82**, 4001 (1960).
110. A. Bowers, E. Denot, R. Весегга, Там же, **82**, 4007 (1960).
111. A. K. Bose, K. G. Das, T. M. Jacob, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 452.
112. A. K. Bose, K. G. Das, P. T. Funke, *J. Org. Chem.*, **29**, 1202 (1964).
113. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1065.
114. F. L. M. Pattison, D. A. V. Peters, F. H. Dean, *Canad. J. Chem.*, **43**, 1689 (1965).
115. F. H. Dean, F. L. M. Pattison, Там же, **43**, 2465 (1965).
116. Л. С. Богуславская, К. В. Яровых, А. П. Синеоков, В. С. Этлис, А. Б. Буловятова, ЖОрХ, **8**, 1139 (1972).
117. Л. С. Богуславская, В. С. Этлис, К. В. Яровых, А. В. Буловятова, Там же, **7**, 1338 (1971).
118. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц, Усп. химии, **35**, 979 (1966).
119. Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **15**, 5 (1970).
120. Т. И. Лимасова, А. Г. Румянцева, М. И. Коллегова, С. Г. Черняховская, Е. И. Берус, В. А. Бархаш, ЖОрХ, **7**, 750 (1971).
121. Л. С. Богуславская, В. С. Этлис, К. В. Яровых, А. В. Буловятова, Там же, **8**, 1147 (1972).
122. W. H. Puterbaugh, M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3469 (1957).
123. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 251.
124. Ф. Шостаковский, Н. А. Кейко, А. Х. Филиппова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 392.
125. Н. А. Кейко, А. П. Чичкарев, М. Ф. Шостаковский, Там же, **1971**, 660.
126. Б. Л. Дяткин, Ю. А. Котикян, И. Л. Кнунянц, ДАН, **199**, 1066 (1971).
127. Е. А. Шилов, см.⁷², стр. 749.
128. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., **32**, 34 (1966).
129. Е. А. Шилов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 419 (1962).
130. Ю. А. Сергучев, Е. А. Шилов, ДАН, **155**, 1383 (1964).
131. А. И. Титов, Ф. Л. Макляев, ЖОХ, **24**, 1624 (1954).
132. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», Л., 1968, стр. 493.