

УДК 547.512+547.341

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ 1,4-ДИОКСАНА

Домбровский А. В.

Приведен обзор методов получения моно-, ди- и полихлорпроизводных 1,4-диоксана прямым замещением атомов водорода в 1,4-диоксане на хлор, а также синтетические реакции, позволяющие получать фтор-, хлор- и бромдиоксаны. Описаны методы получения галогеналкилдиоксанов, содержащих атомы фтора, хлора и иода. Рассмотрены превращения и реакции галогендиоксанов, показывающие возможности использования их в органическом синтезе, в частности в синтезе растворителей для полимеров.

Библиография — 110 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	793
II. Хлордиоксаны	793
III. Бром- и фтордиоксаны	807
IV. Галогеналкилдиоксаны	808

I. ВВЕДЕНИЕ

1,4-Диоксан (обычно называемый просто «диоксан») постоянно привлекает внимание химиков, поскольку он является специфическим и, пожалуй, универсальным растворителем, заслужившим название «органическая вода». Кроме того, для диоксана характерно образование молекулярных соединений (диоксанатов) с многочисленными неорганическими и органическими веществами. Такие диоксанаты часто используются в практике органического синтеза [1]. Сам диоксан и его производные также занимают весомое место в органическом синтезе. Важное значение имеют и его галогенопроизводные, в частности хлордиоксаны.

В монографической и обзорной литературе прошлых лет [2—4] вопрос о галогенопроизводных диоксана и их реакциях затрагивался лишь частично. В последние десятилетия появилось значительное число работ преимущественно экспериментального характера, посвященных изучению галогендиоксанов и их использованию в различных направлениях органического синтеза.

Прямое хлорирование диоксана — главный способ получения хлордиоксанов, при этом замещение любого атома водорода в молекуле диоксана приводит к образованию α -хлорзамещенного эфира. Прямое фторирование и иодирование диоксана не описано, и соответствующие производные получаются косвенными путями. Иодзамещенные диоксаны вообще неизвестны. Хлор- и бромдиоксаны — необыкновенно реакционноспособные соединения; они используются при получении алкил- и арилдиоксанов, алкокси- и арилоксидиоксанов, диоксена, диоксадиена, диоксанона и других соединений, в основе которых лежит диоксановый цикл.

II. ХЛОРДИОКСАНЫ

В отличие от брома и иода, которые на холоду и при комнатной температуре образуют с диоксаном молекулярные соединения $C_4H_8O_2 \cdot X_2$ ($X = Br, I$), хлор не дает устойчивых диоксанатов. При прямом действии хлора на диоксан происходит энергичная экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением HCl . Если не соблюдать температурный режим, то реакция может закончиться взрывом. Освещение и катализаторы типа льюисовых кислот сильно ускоряют хлорирование диоксана. Прямым хлорированием диоксана можно получить хлорпроизводные различной степени замещения вплоть до октахлордиоксана $C_4Cl_8O_2$. При

Хлордиоксаны *

Соединение	N _B	N _H	Свойства	Выход, %	Ссылки
Монохлордиоксан	1	1	т. кип. 62°/14 мм рт. ст., d_4^{20} 1,276	70	[5]
Дихлордиоксаны:					
2,2-ДХД	1	1	т. кип. 33—35°/0,5 мм рт. ст., d_4^{20} 1,4797	57	[15]
2,3-ДХД	2	2	т. пл. 53° (цис-), 31° (транс-)	80—90	[21—23, 25]
2,5-ДХД	2	1	т. пл. 118—120°	25	[6, 59, 60]
2,6-ДХД	2	0	—	—	—
Трихлордиоксаны:					
2,2,3-ТрХД	1	1	т. пл. 20°, т. кип. 60—61°/1 мм рт. ст.	—	[37]
2,2,5-ТрХД	1	0	—	—	—
2,2,6-ТрХД	1	0	—	—	—
2,3,5-ТрХД	4	0	—	—	—
Тетрахлордиоксаны:					
2,2,3,3-ТХД	1	1	т. пл. 137—140° (А)	67	[37]
2,2,3,5-ТХД	2	1	т. кип. 93—95°/12 мм рт. ст. (В)	85	[21, 38, 41]
2,2,3,6-ТХД	2	1	т. пл. 57—58° (В)	—	[21, 38, 41]
2,2,5,5-ТХД	1	0	—	33	[21, 38, 41]
2,2,5,6-ТХД	2	0	—	—	[62, 67]
2,2,6,6-ТХД	1	0	—	25	[37]
2,3,5,6-ТХД	5	4	т. пл. 59—60° (Г) т. пл. 70—71° (Д) т. пл. 100—101° (Е) т. пл. 143—144° (Ж)	10	[21, 38, 60]
Пентрахлордиоксаны:					
2,2,3,3,5-ПХД	1	0	—	—	—
2,2,3,5,5-ПХД	1	0	—	—	—
2,2,3,6,6-ПХД	1	0	—	—	—
2,2,3,5,6-ПХД	4	0	—	—	—
Гексахлордиоксаны:					
2,2,3,3,5,5-ГХД	1	2*	т. пл. 92 и 94°	25	[45, 62]
2,2,3,3,5,6-ГХД	2				
2,2,3,5,5,6-ГХД	2				
2,2,3,5,6,6-ГХД	2				
Гептахлордиоксан	2	2	т. пл. 56 и 123°	90	[62, 63]
Октахлордиоксан	1	1	т. пл. 108°	—	[62, 63]

* Обозначения: N_B —число возможных пространственных изомеров; M_H —число известных изомеров; ДХД—дихлордиоксан; ТрХД—трихлордиоксан; ТХД—тетрахлордиоксан; ПХД—пентахлордиоксан; ГХД—гексахлордиоксан; (А)—(Ж)—см. стр. 806.

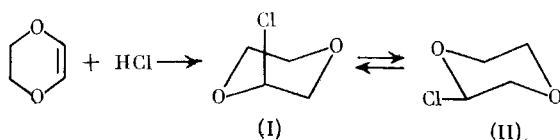
** Структура не установлена.

выдерживании определенного режима хлорирования можно получать хлордиоксаны с заданным числом атомов хлора в диоксановом цикле.

Установление структуры хлордиоксанов сопряжено с известными трудностями. При хлорировании диоксана возможно одновременное возникновение большого числа структурных и пространственных изомеров, а также конформеров. Кроме того, реакция сопровождается хлорлизом с раскрытием диоксанового кольца. Из 45 возможных хлордиоксанов (считая и оптические изомеры) известно лишь 16. В таблице приведены данные о числе и свойствах возможных изомеров.

1. Монохлордиоксан

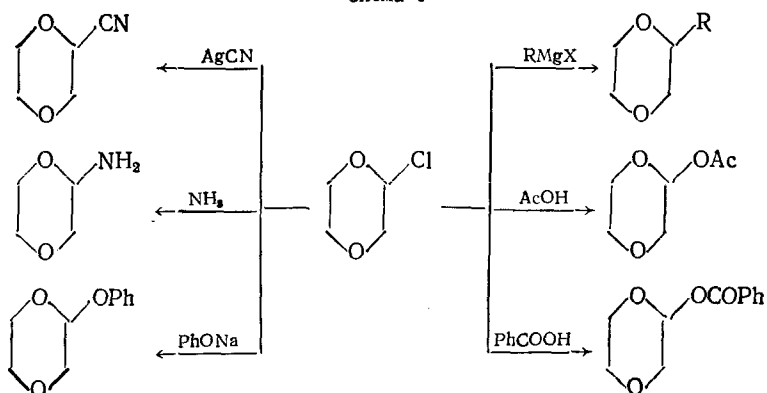
Монохлордиоксан (2-хлор-1,4-диоксан, хлордиоксанил) прямым действием хлора на диоксан получить не удастся. По-видимому, неустойчивый монохлордиоксан хлорируется далее до дихлордиоксанов [5—7]. Монохлордиоксан обычно получают присоединением HCl к диоксену на холоду [5]:



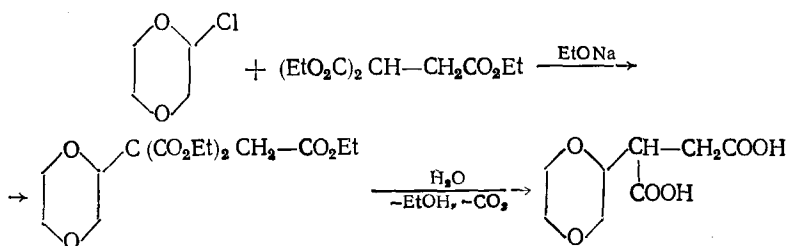
Применение в этой реакции растворителей снижает выход монохлордиоксана [8]. На основе данных спектров ЯМР показано [9], что благодаря анномерному эффекту¹ монохлордиоксан существует преимущественно в аксиальной конформации (I), причем полярность растворителя практически не влияет на положение конформационного равновесия (I) \rightleftharpoons (II), где (II) — экваториальный изомер.

Монохлордиоксан неустойчив и постепенно разлагается, особенно под действием влаги, выделяя HCl и осмоляясь. Неустойчивость и вместе с тем большая реакционная способность монохлордиоксана объясняется активирующим действием эфирного кислорода на атом хлора в α -положении. Монохлордиоксан с успехом используется для получения монозамещенных диоксанов. Так, при нагревании его с цианистым серебром получается циандиоксан, который в свою очередь служит исходным веществом для синтеза других монозамещенных [11]. Описан ряд реакций нуклеофильного замещения атома хлора в монохлордиоксане (схема 1).

Схема 1



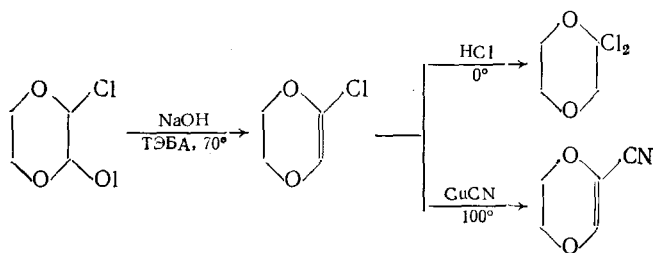
Монохлордиоксан не образует с магнием обычных соединений Гриньяра, а с алкилмагниегалогенидами RMgX ($\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Bu}$ и др.; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) дает 2-алкилдиоксаны [8]. На основе монохлордиоксана получены амин-, фенокси-, ацетокси- и бензоилоксидиоксаны, выходы которых составили 70—80% [12, 13]. В присутствии этилата натрия монохлордиоксан реагирует с 1,1,2-трикарбэтоксизтаном, образуя 1-диоксанил-1-карбэтоксисукцинат, который при гидролизе и последующем декарбоксилировании превращается в диоксанилтанную кислоту [14]:



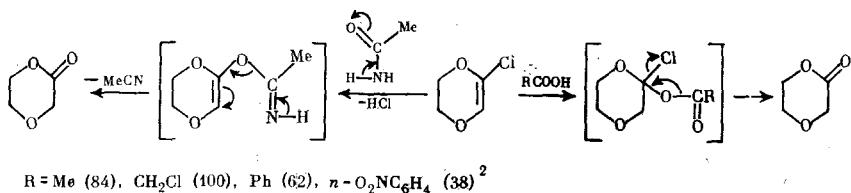
Важным хлорпроизводным является 2-хлор-1,4-диоксен (2-хлордиоксен), который обычно получают дегидрохлорированием 2,3-дихлордиоксана при нагревании с диметиланилином [15] или пиролизе [16]. Предложен эффективный метод дегидрохлорирования 2,3-дихлордиоксана 40%-ным раствором едкого натра в мягких условиях с использованием межфазного катализа в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида

¹ Анномерный эффект — преобладание аксиальной конформации заместителя, находящегося в α -положении по отношению к гетероатому, в силу стерических или электронных эффектов, диполь-дипольного взаимодействия, состояния гибридизации атомов и др. [10].

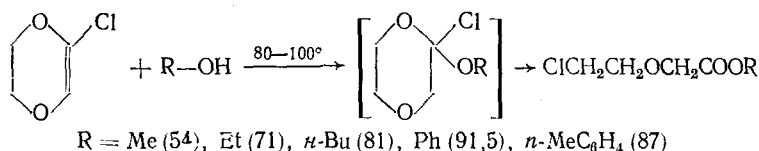
(ТЭБА). Выход 2-хлордиоксена составляет 65—68% [17]:



2-Хлордиоксен обладает типичными свойствами хлорвиниловых эфиров; на холоду он энергично присоединяет HCl в соответствии с правилом Марковникова, давая 2,2-дихлордиоксан [15], и сравнительно легко реагирует с цианистой медью, образуя 2-циандиоксен [18]. С карбоновыми кислотами 2-хлордиоксен также энергично реагирует, давая с высокими выходами 2-диоксанон и соответствующие хлорангидриды [16]. Реакция (в случае уксусной кислоты) представляет практический интерес, так как диоксанон оказался ценным растворителем для некоторых полимеров. К аналогичным результатам приводит и реакция с ацетамидом [19]:



Однако при нагревании 2-хлордиоксена с первичными спиртами или фенолами в результате энергичной реакции диоксеновый цикл раскрывается и образуются эфиры 2-хлорэтоксипропановой кислоты. Предполагается, что и в этом случае реакция идет через стадию присоединения по двойной связи [16]:



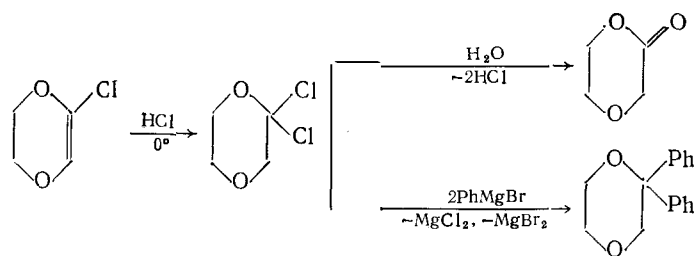
2. Дихлордиоксаны

Из семи возможных структурных изомеров известны три дихлордиоксана.

а) 2,2-Дихлордиоксан

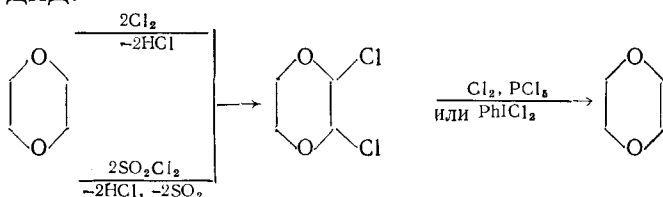
В продуктах прямого хлорирования диоксана обнаруживаются небольшие количества 2,2-дихлордиоксана, но для препаративных целей эта реакция пока не пригодна. Как уже отмечалось, 2,2-дихлордиоксан получается с вполне удовлетворительными выходами присоединением HCl к 2-хлордиоксену на холоду [15]. Не обладая большой устойчивостью, он легко гидролизуются, превращаясь в 2-диоксанон, а с фенилмагнибромидом реагирует обычным образом, давая 2,2-дифенилдиоксан [15]:

² В скобках указан выход диоксанона в процентах.

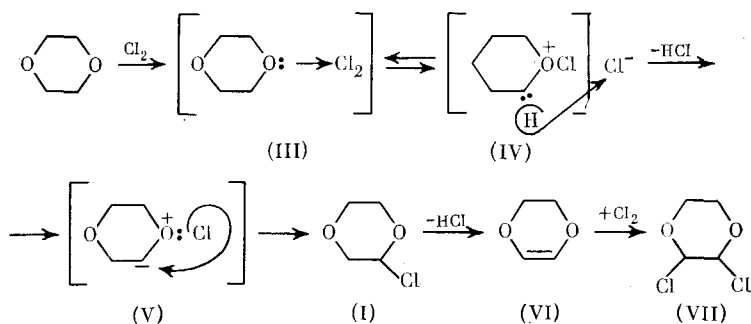


б) 2,3-Дихлордиоксан

Наиболее важным и интересным для химии диоксана является легкодоступный 2,3-дихлордиоксан (2,3-ДХД), который получается прямым хлорированием диоксана. Впервые 2,3-ДХД получен в 1931 г. [20]. Затем было показано, что хлорирование диоксана катализируется добавками иода, хлоридов меди, железа, марганца, никеля и олова [8, 21]; выходы образующегося при этом 2,3-ДХД составляют $\sim 90\%$. Согласно патентным данным [22, 23], 2,3-ДХД получается с хорошими выходами при действии хлора на диоксан в паровой фазе (120°) в присутствии катализаторов PCl_3 , PCl_5 , SbCl_5 . В качестве хлорирующего агента может применяться и хлористый сульфурил [24]. Разработан эффективный способ получения 2,3-ДХД с использованием SO_2Cl_2 (выход достигает 80%) [25]. 2,3-ДХД может быть получен из диоксена присоединением хлора [11, 26], а также действием PCl_5 или фенилиодидхлорида [19]. Кстати, последние реакции служат доказательством положения атомов хлора в 2,3-ДХД:



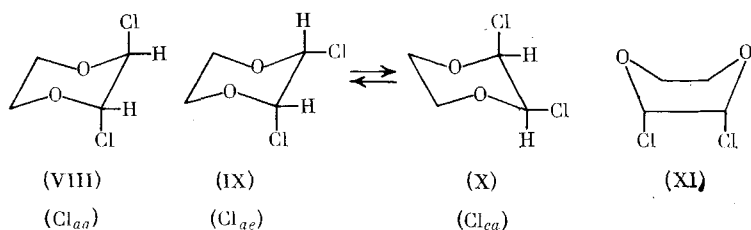
Механизм прямого хлорирования диоксана до 2,3-ДХД при 90° и при более высоких температурах, когда получают полихлордиоксаны, по-видимому, представляют собой ряд последовательных элементарных реакций [2, 5, 6].



При взаимодействии с хлором диоксан образует непрочный диоксанат (III), который в присутствии кислот Льюиса сильно поляризован и превращается в ионный диоксанат (IV). Последний элиминирует молекулу HCl с образованием карбаниона (V), который превращается в непрочный монохлордиоксан (I). В условиях повышенной температуры монохлордиоксан дегидрохлорируется, превращаясь в диоксен (VI). Наконец, диоксен присоединяет моль хлора, давая конечный продукт реакции — стабильный 2,3-ДХД (VII).

2,3-ДХД известен в виде двух изомеров (VIII) и (IX), которые отличаются температурами плавления, ИК-спектрами, дипольными момента-

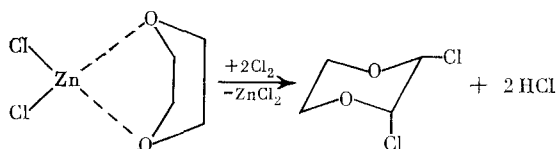
ми [15]. На основании данных измерения полярности, поляризуемости и ЯМР-спектров при комнатной и более низких температурах (до -42°) показано, что оба изомера имеют конформацию кресла [27–34]. Более устойчивый *транс*-изомер (VIII) имеет конформацию диаксиального кресла (Cl_{aa}).



Т. пл., $^\circ\text{C}$	31	53
ИК- спектр, cm^{-1}	875	948
μ , Д	0	1,6

Менее стабильный *цис*-изомер (IX) также имеет конформацию кресла с аксиально-экваториальным расположением атомов хлора (Cl_{ae}), которая равновесно инвертирует с конформацией (X) (Cl_{ea}) [31, 34]; утверждение о том, что он находится в состоянии жесткой ванны (XI) [29], неправильно. Если хлорировать диоксан без растворителя, то образуется преимущественно изомер (VIII) и немного ($\sim 4\%$) изомера (IX); в кипящем четыреххлористом углеороде получается смесь почти равных количеств изомеров (VIII) и (IX), которые могут быть разделены кристаллизацией. Менее стабильный изомер (IX) при нагревании с AlCl_3 или с SO_2Cl_2 быстро и почти количественно превращается в *транс*-изомер (VIII) [15].

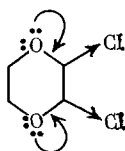
Почти чистый изомер (IX) можно приготовить хлорированием диоксана в присутствии ZnCl_2 [34]. Стереонаправленность реакции объясняется тем, что диоксан и ZnCl_2 образуют диоксанат $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, где диоксановое кольцо находится в конформации ванны [35], атомы кислорода которой координационно соединены с атомом цинка.



Хлорирование такого диоксаната становится стерически предпочтительным для образования *цис*-2,3-ДХД (IX) [34].

2,3-ДХД токсичен, при попадании на кожу или при вдыхании его паров наступает головокружение, головная боль, тошнота и воспаление слизистой оболочки глаза; симптомы отравления могут продолжаться несколько дней; вдыхание аммиака частично облегчает состояние пострадавшего [15].

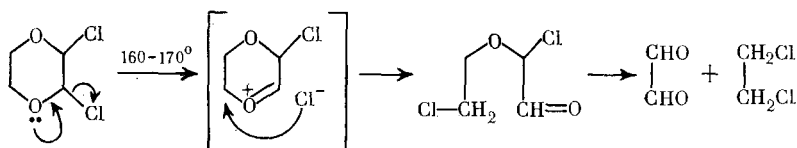
Химические свойства 2,3-ДХД находятся в соответствии с электронными эффектами, которые возникают вследствие сильной поляризации связей $\text{C}-\text{Cl}$ и смещения сопряженных с ними p -электронов эфирных атомов кислорода.



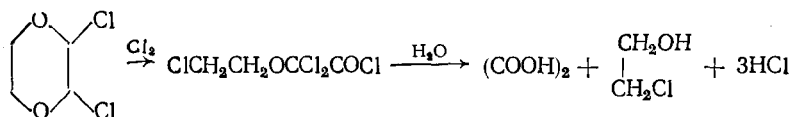
Этим следует объяснить плохую растворимость 2,3-ДХД в воде и неспособность образовывать диоксанаты. 2,3-ДХД является весьма реак-

ционноспособным соединением, его реакции идут преимущественно в трех направлениях: раскрытие диоксанового цикла, нуклеофильное замещение атомов хлора и элиминирование элементов хлористого водорода.

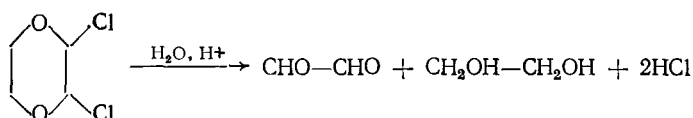
Вообще под воздействием различных факторов цикл в замещенных диоксанах раскрывается легче, чем весьма прочный цикл самого диоксана. Так, цикл сравнительно легко расщепляется при нагревании 2,3-ДХД. Предполагается, что при термическом разложении 2,3-ДХД один из атомов хлора, ионизуясь, перемещается через эфирную связь, в качестве промежуточного соединения образуется хлор-2-хлорэтоксиацетальдегид, который далее разлагается на глиоксаль и 1,2-дихлорэтан [36]:



Диоксановый цикл расщепляется также при хлороллизе 2,3-ДХД, причем получается весьма реакционноспособный 2-хлорэтоксидихлорацетилацетилхлорид, который при гидролизе превращается в щавелевую кислоту, этиленхлоргидрин и хлористый водород [37]:

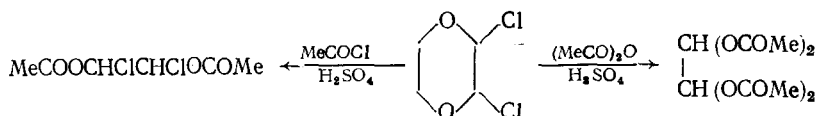


2,3-ДХД при нагревании с подкисленной водой сравнительно легко гидролизуется, превращаясь в равные количества глиоксаля и этиленгликоля [20, 38]:

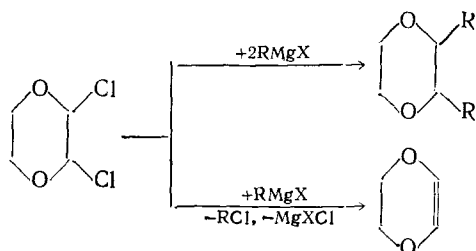


Отмечено, что *цис*-2,3-ДХД гидролизуется в 14 раз быстрее, чем соответствующий *транс*-изомер [15]. Гидролиз 2,3-ДХД предложен как метод препаративного получения глиоксаля [36, 38].

Нагревание 2,3-ДХД с избытком уксусного ангидрида или хлористого ацетила в смеси с концентрированной серной кислотой также ведет к расщеплению диоксанового цикла и образованию глиоксальтетраацетата (выход 70%) и 1,2-диацетокси-1,2-дихлорэтана [18]:

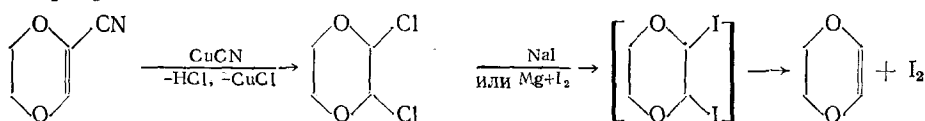


По сравнению с обычными α -галогенэфирами атомы хлора в 2,3-ДХД несколько труднее вступают в реакции нуклеофильного замещения. Однако известен ряд реакций, в которых при определенных условиях оба атома хлора в 2,3-ДХД замещаются на различные группы, давая 2,3-замещенные диоксаны. Так, 2,3-диалкилдиоксаны получают с выходом 37—44% при взаимодействии 2,3-ДХД с реактивами Гриньяра, которые катализируются добавками эфирных растворов безводных ZnCl_2 или CdCl_2 [8, 39]. Аналогичным образом из арилмагнийгалогенидов и 2,3-ДХД получены *транс*-диарилдиоксаны [26, 40—42]; при этом наряду с замещением происходит элиминирование атомов хлора и образование диоксена [11]:

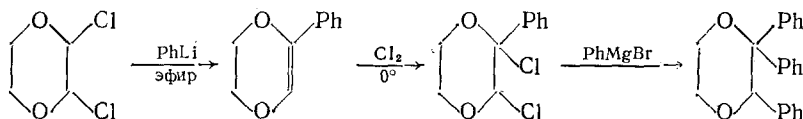


$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2, \text{Ph},$
 $n\text{-ClC}_6\text{H}_4, n\text{-BrC}_6\text{H}_4; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

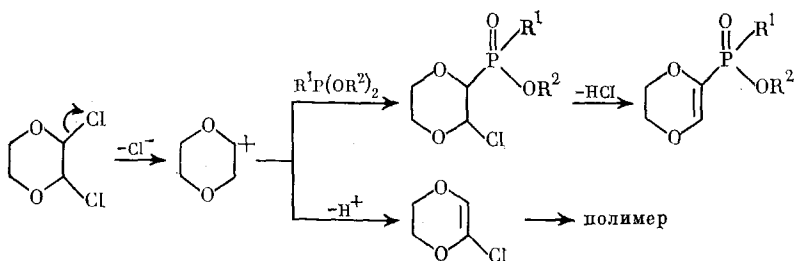
При нагревании с натриййодидом [8] или смесью магния и иода [7] 2,3-ДХД также дехлорируется. В последнем случае выход диоксена достигает 81%. В этих реакциях, по-видимому, промежуточным продуктом является неустойчивый 2,3-диоддиоксан, который сразу же разлагается на диоксен и молекулярный иод. Достаточно гладко реагирует 2,3-ДХД с цианистой медью; при этом вследствие дегидрохлорирования и замещения оставшегося атома хлора на циангруппу образуется 2-циандиоксен [18]:



Фениллитий аналогично образует неустойчивый 2-фенилдиоксен (выход 31%), который при осторожном хлорировании дает 2,3-дихлор-2-фенилдиоксан. Последний с фенилмагнибромидом может быть превращен в 2,2,3-трифенилдиоксан (выход 54%) [43]:



Взаимодействие 2,3-ДХД с диалкилфосфористым натрием по реакции Михаэлиса — Беккера приводит к образованию небольших количеств (менее 20%) фосфорилированных производных диоксена [44]. В этой же работе [44] показано, что 2,3-ДХД с трудом вступает в реакцию Арбузова и лишь в сравнительно жестких условиях образует с эфирами кислот трехвалентного фосфора С-фосфорилированные производные диоксана с относительно низкими выходами (<40%) :



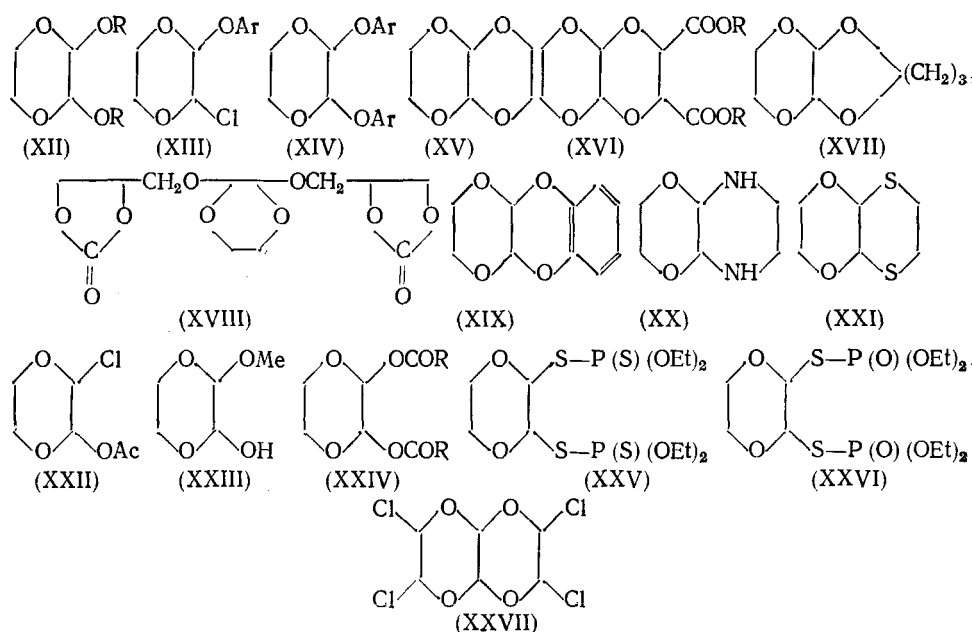
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{EtO}, n\text{-PrO}, n\text{-BuO}$ и др.;

$\text{R}^2 = \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$ и др.

Низкая реакционная способность 2,3-ДХД скорее всего обусловливается стерическими затруднениями.

Для 2,3-ДХД описаны многочисленные реакции нуклеофильного замещения атомов хлора, позволяющие получать различные 2,3-дизамещенные диоксана:

Так, с этилатом натрия в спирте 2,3-ДХД образует 2,3-диэтоксидиоксан (XII), $\text{R} = \text{Et}$ [20], а с бензиловым спиртом при нагревании дает кри-

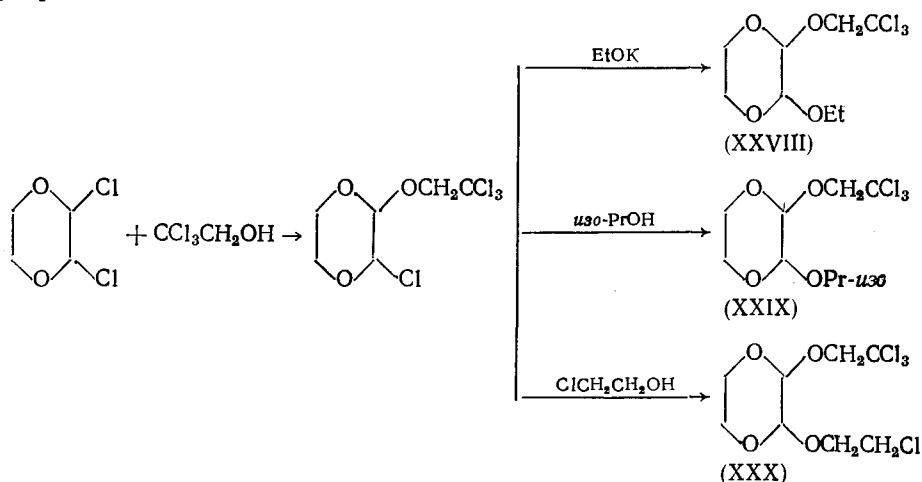


сталлический 2,3-бис-бензоилоксидиоксан (XII), $R = \text{PhCH}_2$ [45]. С моноалкиловыми эфирами этиленгликоля, например с этилцелозольвом, 2,3-ДХД образует 2,3-бис(β-этоксидиоксан) (XII), $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$, который предложен в качестве высококипящего растворителя для полимеров и мягчителя, придающего пленкам антистатические свойства [46]. В известных условиях возможно постепенное замещение атомов хлора в 2,3-ДХД. Так, при нагревании 2,3-ДХД с фенолами ArOH ($\text{Ar} = \text{Ph}$, 2- MeC_6H_4 , 4- MeC_6H_4 , 2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$) получают с выходами 45–52% 2-хлор-3-арилоксидиоксаны (XIII), [18, 47], которые далее легко замещают второй атом хлора и превращаются в 2,3-диарилоксидиоксаны (XIV) (выходы 40–60%) [18]. При нагревании 2,3-ДХД с этиленгликолем получается 1,4,5,8-тетраоксадекалин (XV) [18, 45, 48], выход которого (если реакцию вести в пиридине) достигает 77% [49]. Взаимодействием 2,3-ДХД с диметилловым и диэтиловым эфирами (+)-винной кислоты получают соответствующие эфиры (—)-1,4,5,8-тетраоксадекалиндикарбоновой кислоты (XVI) $R = \text{Me}$, Et , которые после омыления и декарбоксилирования превращаются в тетраоксадекалин (XV) [45, 50]. С 1,3-пропандиолом 2,3-ДХД при нагревании образует 1,4-диокса-2,3-триметилендиоксициклогексан (XVII) [51], а с 2,3-карбонатопропанолом дает кристаллический 2,3-бис-(2,3-карбонатопропокси)диоксан (XVIII), используемый для изготовления нерастворимых в воде смол, которые предложено применять в качестве добавок для шлихтования пряжи и при изготовлении бумаги [52]. При нагревании 2,3-ДХД с пирокатехином в ксилоле получается кристаллический 2,3-бенз-1,4,5,8-тетраоксадекалин (XIX) [40, 41, 45]. Подобно двухатомным спиртам, этилендиамин с 2,3-ДХД образует бициклический гетероцикл декагидропиперазино(2,3-*b*)диоксан (XX) [19], а с этандитиолом — 1,4-диокса-5,8-дигидадекалин (XXI) [53]. При нагревании 2,3-ДХД с уксусной кислотой в толуоле первоначально образуется 2-хлор-3-ацетоксидиоксан (XXII) [54], который с метанольным раствором метилата натрия дает 2-окси-3-метоксидиоксан (XXIII) [18]. Диэфиры (XXIV), $R = \text{Me}$, Et , получают при нагревании 2,3-ДХД в уксусной кислоте с ацетатом калия или с ацетатом серебра в бензоле и с еще большими выходами при нагревании с аммонийными солями карбоновых кислот; в этих условиях выходы диэфиров (XXIV) достигают 80–90% [18].

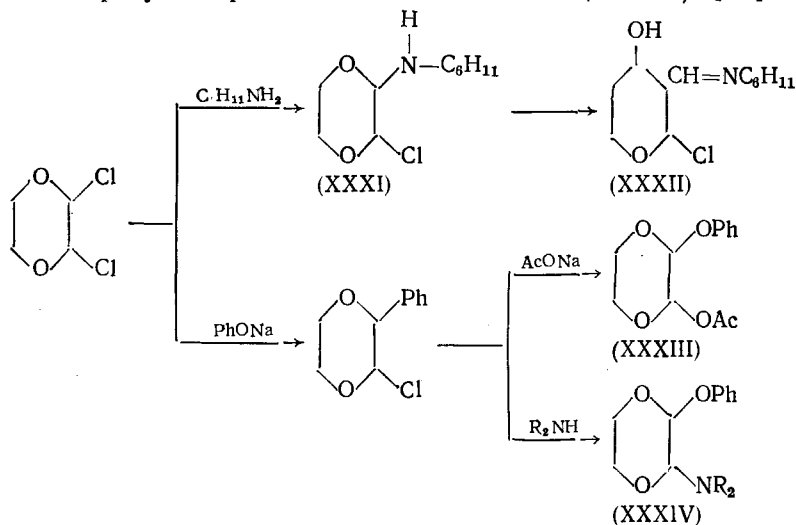
Диоксановые циклы входят в состав практически ценных инсектицидов. Например, бис-дитиофосфат (XXV) («дельнав») получается нагреванием 2,3-ДХД с 0,0-диэтилдитиофосфорной кислотой в присутствии

каталитических количеств ZnCl_2 и третичного амина [55, 56]. Дельнав существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров, причем *цис*-соединение значительно токсичнее. Известен и «дельнав-Р-0» (XXVI), который получается аналогично из 2,3-ДХД и 0,0-диэтилтиофосфорной кислоты [56]. При растворении *транс*-2,3-ДХД в концентрированной серной кислоте и выдерживании в течение 24 ч при 40° выделяется HCl и в результате получается соединение состава $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_4$, которому приписывают строение 2,3,6,7-тетрахлор-1,4,5,8-тетраоксидакалина (XXVII) [57].

Как уже отмечалось, атомы хлора в 2,3-ДХД могут замещаться постепенно, образуя 2-хлор-3-замещенные диоксаны, которые можно выделить в виде индивидуальных соединений. Такие монохлорзамещенные соединения диоксана дальше энергично вступают в реакции нуклеофильного замещения оставшегося атома хлора. Так, при нагревании 2,3-ДХД в бензоле с β, β, β -трихлорэтиловым спиртом получается кристаллический 2-хлор-3(β, β, β -трихлорэтокси)диоксан (выход 50%), который при взаимодействии с этилатом калия, 2-пропанолом или этиленхлоргидрином образует соответственно соединения (XXVIII)–(XXX) [58]:

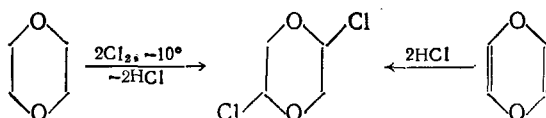


В отсутствие влаги воздуха 2,3-ДХД вступает в экзотермическую реакцию с циклогексиламином, образуя 2-хлор-3-N-циклогексиламинодиоксан (XXXI); при нагревании раскрывается диоксановый цикл и (XXXI) превращается в азометин (XXXII) [19]. 2-Хлор-3-феноксидиоксан, получаемый из 2,3-ДХД и фенолята натрия, при нагревании с ацетатом натрия дает 2-фенокси-3-ацетоксидиоксан (XXXIII), а с вторичными аминами образует 2-фенокси-3-аминодиоксаны (XXXIV) [18]:

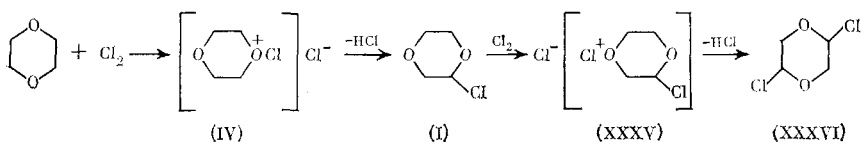


в) 2,5-Дихлордиоксан

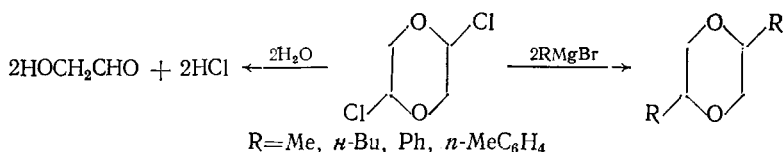
2,5-Дихлордиоксан (2,5-ДХД) получается хлорированием диоксана на холоду ($-47 \div -5^\circ$). Из сложной смеси продуктов реакции выделяют $\sim 25\%$ кристаллического *транс*-2,5-ДХД [6, 59]. Последний получается также присоединением HCl к 1,4-диокса-2,5-диену [60]:



Хлорирование диоксана при низких температурах [2, 5, 6] также первоначально приводит к хлордиоксанату (IV) и монохлордиоксану (I). Однако в отличие от хлорирования диоксана при повышенных температурах, например при 90° , элиминирование HCl из хлордиоксана (I) сильно замедляется. Вследствие этого вторая молекула хлора успевает образовать непрочный диоксанат (XXXV) со вторым эфирным атомом кислорода хлордиоксана. Из диоксаната (XXXV) по уже известным реакциям образуется 2,5-ДХД (XXXVI):

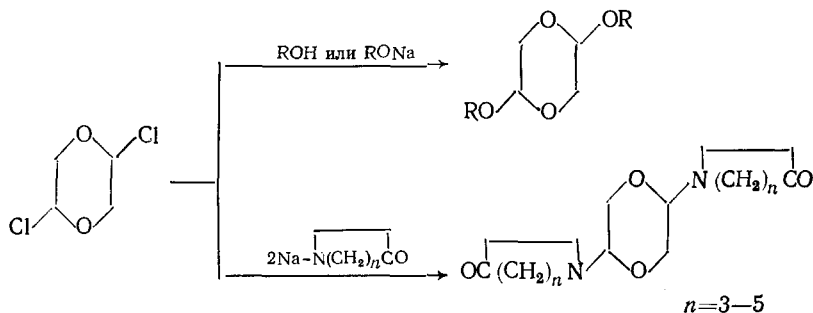


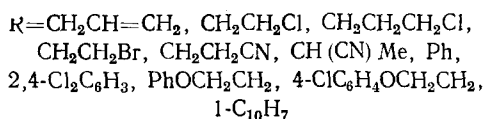
2,5-ДХД — типичный α -хлорэфир, но из-за симметрии молекулы он более устойчив, чем его изомер 2,3-ДХД. Все же под действием влаги 2,5-ДХД постепенно гидролизуется, выделяя HCl, а при кипячении с водой диоксановый цикл раскрывается и практически с количественным выходом получается гликолевый альдегид. Эта реакция одновременно является доказательством строения 2,5-ДХД [60]. С алкил- или арилмагнийбромидами 2,5-ДХД образует смеси *цис*- и *транс*-2,5-дизамещенных диоксанов [6, 61]:



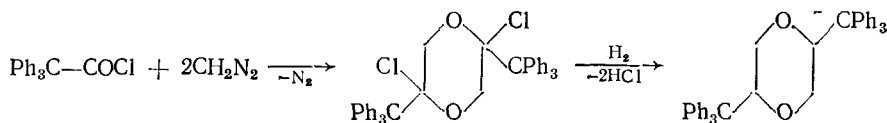
В случае реакции с фенилмагнийбромидом выход 2,5-дифенилдиоксана достигает 95% [6].

Производные диоксана, содержащие в положениях 2 и 5 заместители, получают при взаимодействии 2,5-ДХД с нуклеофильными реагентами [62—64]:





Сообщалось [65], что при взаимодействии трифенилацетилхлорида с диазометаном получается кристаллический 2,5-бис(трифенилметил)-2,5-дихлордиоксан (т. пл. 133°), который при восстановлении был превращен в 2,5-бис(трифенилметил)диоксан.



3. Полихлордиоксаны

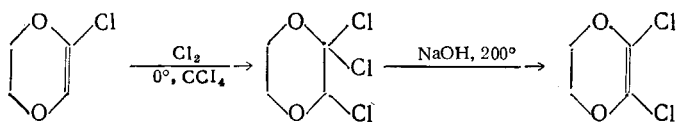
Прямым хлорированием диоксана, а также косвенными путями получены и описаны три-, тетра-, гекса-, гепта- и октахлордиоксаны (см. таблицу). В литературе пока отсутствуют данные о существовании пентахлордиоксана.

При хлорировании диоксана прямым действием хлора обнаружена своеобразная зависимость результатов реакции от температурного режима [2]. Как уже отмечалось, при отрицательных температурах вплоть до 0° образуется преимущественно 2,5-ДХД [6, 59]. В дальнейшем при повышении температуры реакции на каждые 10° замещается еще один или два атома водорода в диоксановом цикле. Так, при +10° образуются тетрахлордиоксаны, а при +20° — гексахлордиоксаны. Для получения гептахлордиоксана необходимо повысить температуру до 30—40°. Выходы полихлордиоксанов, получающихся при низкотемпературном хлорировании, как правило, невелики. Дальнейшее действие хлора при температурах выше 40° ведет к постепенному хлоролизу с разрушением диоксанового цикла. При достижении 80° внезапно начинается бурная экзотермическая реакция со вспучиванием, обугливанием и даже воспламенением реакционной смеси. В этом случае из-за неустойчивости отдельных компонентов продуктов хлорирования выделение индивидуальных соединений представляет большие трудности. В условиях реакции, при которой преодолен своеобразный температурный барьер, лежащий в области 80—90°, и в особенности в присутствии катализаторов, например I_2 , SnCl_2 и др., хлорирование диоксана снова протекает сравнительно гладко. При этом, как отмечалось выше, образуется преимущественно 2,3-ДХД. При 110—170° получают высокохлорированные продукты — полихлордиоксаны. Высокотемпературное хлорирование диоксана также приводит к образованию сложных смесей, причем помимо хлордиоксанов образуются продукты хлоролиза. Механизм высокотемпературного хлорирования диоксана почти не изучен; предполагается, что в этом случае происходят радикальные реакции.

По мере увеличения числа атомов хлора в диоксановом цикле устойчивость полихлордиоксанов к гидролизу и другим химическим воздействиям возрастает. Так, тетрахлордиоксаны (за исключением 2,2,3,3-тетрахлордиоксана) и более хлорированные диоксаны перегоняются с водяным паром без заметного разложения [62]. Полихлордиоксаны обладают инсектицидным действием, сходным с действием ДДТ [19].

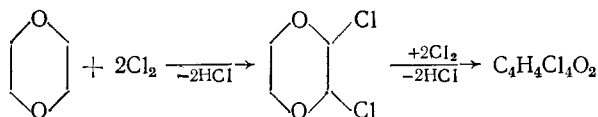
а) 2,2,3-Трихлордиоксан

2,2,3-Трихлордиоксан прямым хлорированием диоксана не получен, его можно синтезировать присоединением хлора к 2-хлордиоксену [37]. При щелочном термическом дегидрохлорировании 2,2,3-трихлордиоксан превращается в 2,3-дихлор-2-диоксен (выход 52%):



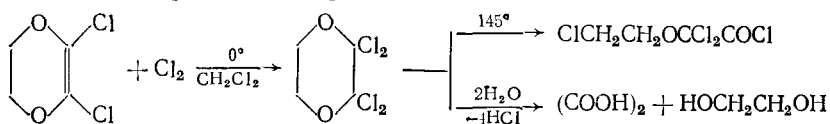
б) Тетрахлордиоксаны

Из возможных изомеров известно семь тетрахлордиоксанов (А) — (Ж) (см. таблицу), которые образуются в небольших количествах при получении 2,3-ДХД хлорированием диоксана при 90° [60]. Выходы тетрахлордиоксанов возрастают при увеличении температуры реакции (до 135—140°) и ее продолжительности [38, 41]. Допускается, что в этом случае получение тетрахлордиоксанов предшествует образованию 2,3-ДХД [21, 38, 41, 45, 62]:

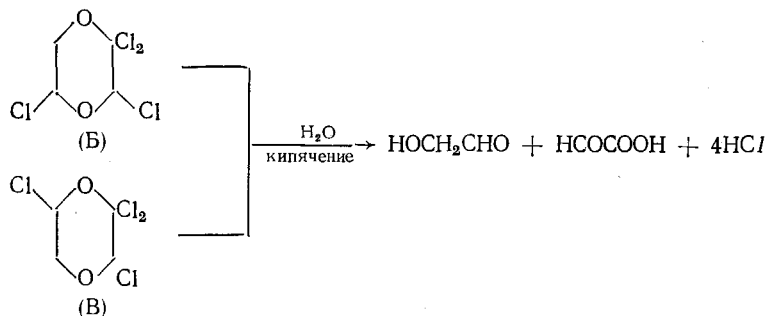


Действительно, хлорирование 2,3-ДХД при 135° приводит с выходом 85% к смеси изомеров, из которой выделены индивидуальные тетрахлордиоксаны [37, 41, 62]. Отдельные представители тетрахлордиоксанов получены другими путями.

Сообщение [66] о том, что 2,2,3,3-тетрахлордиоксан (А) получается при хлорировании 2,3-ДХД при 155—160°, оказалось неверным. Как позже было показано, в этом случае получают только продукты гидролиза диоксана, а тетрахлорид (А) может быть получен с достаточно хорошим выходом присоединением хлора к 2,3-дихлор-2-диоксену [37]. Тетрахлордиоксан (А) — вполне устойчивое соединение, которое лишь при нагревании выше температуры плавления разлагается с образованием хлористого 2-хлорэтоксидихлорацетила, а при продолжительном кипячении с водой гидролизуется, превращаясь в щавелевую кислоту, этиленгликоль и хлористый водород:

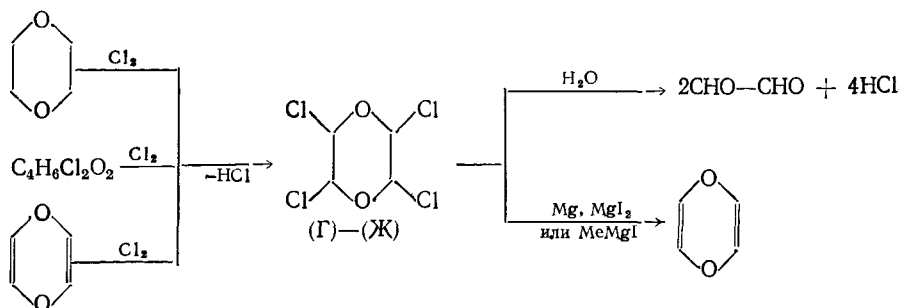


Строение тетрахлордиоксанов (Б) и (В), выделенных в небольших количествах из продуктов хлорирования 2,3-ДХД, точно не установлено. Предполагается, что жидкому изомеру (Б) соответствует структура 2,2,3,5-тетрахлордиоксана, а кристаллическому изомеру (В) — структура 2,2,3,6-тетрахлордиоксана. Тетрахлордиоксаны (Б) и (В) также устойчивы к действию воды, которая только после длительного кипячения (5—6 ч) гидролизует оба тетрахлорида, количественно превращая их в гликолевый альдегид, глиоксиловую кислоту и хлороводород [21, 38, 41]:



Особый интерес представляют симметричные 2,3,5,6-тетрахлордиоксаны, для которых в зависимости от расположения атомов хлора воз-

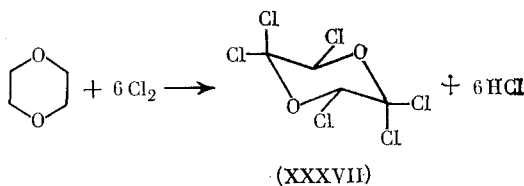
можны пять стереоизомеров. Получены и охарактеризованы четыре кристаллических стереоизомера (Г)—(Ж), отличающиеся температурами плавления. Тетрахлордиоксаны (Г)—(Е) получают хлорированием диоксана [21, 38], 2,3-ДХД [21, 41] и 2,5-ДХД [62, 67] соответственно, изомер (Ж) получен присоединением хлора к 1,4-диокса-2,5-диену [21, 38, 60]:



Тетрахлордиоксаны (Г)—(Ж) также устойчивы к действию воды, способны перегоняться с водяным паром без заметного гидролиза [60], но при кипячении с водой в течение 2—3 ч количественно разлагаются на глиоксаль и хлористый водород [38], а при нагревании с магнием, магнием-йодидом или с метилмагниийодидом дегидрохлорируются, превращаясь в 1,4-диокса-2,5-диен; обе реакции служат доказательством положения атомов хлора в этих тетрахлордиоксанах [60].

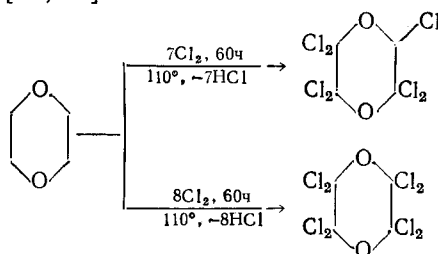
в) Гексахлордиоксаны

При длительном (~ 50 ч) пропускании хлора в диоксан при 110° из реакционной смеси с общим выходом 25% выделены два изомерных гексахлордиоксана, различающихся температурами плавления [45, 62]. Для одного из них, с дипольным моментом $\mu=0$ и т. пл. 94° , предложена структура 2,2,3,5,5,6-гексахлордиоксана (XXXVII) [48]:



г) Гепта- и октахлордиоксаны

Еще более длительное хлорирование диоксана (~ 60 ч при 110°) приводит с хорошим выходом к двум стереоизомерным гептахлордиоксанам, которые значительно различаются по температурам плавления. Введение восьмого атома хлора в диоксановый цикл протекает медленно и с трудом. Из реакционной смеси удается выделить хорошо кристаллизующийся октахлордиоксан [62, 63]:

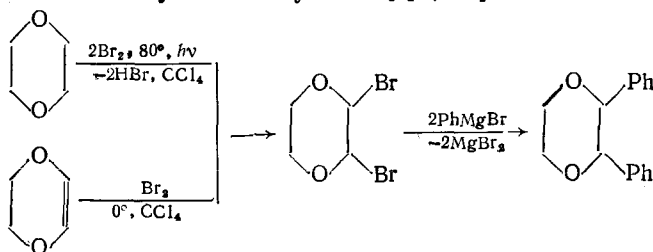


Гептахлордиоксан настолько устойчив, что начинает выделять HCl лишь при нагревании до 150° с концентрированной серной кислотой, при-

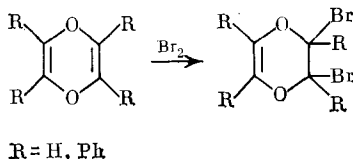
чем реакционная смесь не темнеет. При нагревании с водными щелочами или водно-спиртовым раствором AgNO_3 гептахлордиоксан не отщепляет HCl , а смесь концентрированной серной кислоты и перманганата калия практически на него не действует [62]. Гептахлордиоксан обладает ярко выраженными инсектицидными свойствами, по своему действию на отдельные виды муравьев он превосходит γ -изомер ДДТ [2].

III. БРОМ- И ФТОРДИОКСАНЫ

Бромдиоксаны изучены гораздо меньше, чем хлордиоксаны. Известно, что на холоду диоксан с бромом образует диоксанат $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2$ [1, 68—70], который при нагревании разлагается с размыканием диоксанового цикла и образованием EtBr , HBr и др. [38, 71]. Показано [72], что при облучении УФ-светом в CCl_4 диоксан гладко бромруется, образуя кристаллический 2,3-дибромдиоксан (т. пл. $71,5\text{—}73,5^\circ$, выход 75%). С хорошим выходом (92%) этот дибромид также получается присоединением брома к диоксену на холоду в CCl_4 [5, 26]:



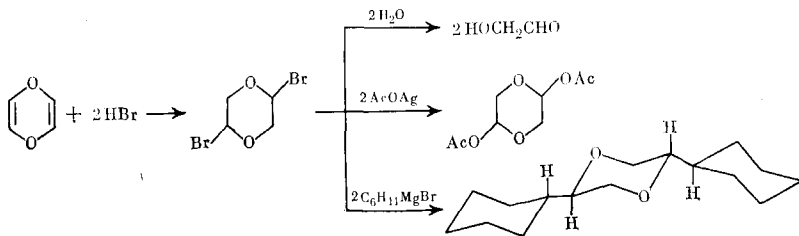
Аналогично 2-фенил-2-диоксен присоединяет бром, давая 2,3-дибром-2-фенилдиоксан [43]. Интересно, что в тех же условиях 1,4-диокса-2,5-диен [60] и 2,3,5,6-тетрафенил-1,4-диокса-2,5-диен [73] присоединяют только один моль брома, образуя замещенные диоксены:



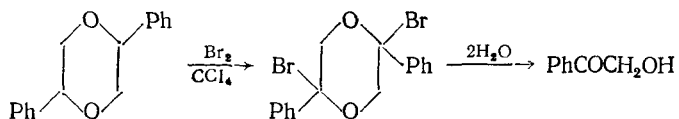
2,3-Дибромдиоксан неустойчив и постепенно разлагается под действием влаги воздуха, выделяя HBr . Строение дибромидов доказано реакцией с фенилмагнибромидом, в результате которой получается 2,3-дифенилдиоксан [5].

2,5-Дибромдиоксан получен с хорошим выходом (90%) пропусканием на холоду безводного HBr в раствор 1,4-диокса-2,5-диена в хлороформе. Этот дибромид термически неустойчив, при 104° темнеет, а при 134° разлагается. Строение дибромидов подтверждается гидролизом: при непродолжительном кипячении с водой легко образуется гликолевый альдегид с количественным выходом. При нагревании 2,5-дибромдиоксана с уксуснокислым серебром в толуоле оба атома брома замещаются на ацетатные группы, давая 2,5-диацетоксидиоксан [74].

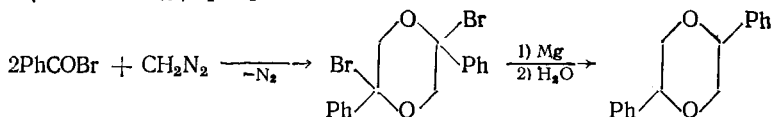
С циклогексилмагнибромидом 2,5-дибромдиоксан образует (с выходом 20%) 2,5-дихлордиоксан в виде транс-диэкваториального конформера (по данным ЯМР-спектров) [75]:



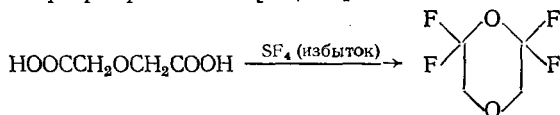
2,5-Дифенилдиоксан легко бромруется в 2,5-дибром-2,5-дифенилдиоксан, который при гидролизе превращается в бензоилкарбинол [6]:



При действии диазометана на бензоилбромид получается, подобно хлорзамещенному аналогу, 2,5-дибром-2,5-дифенилдиоксан, который при последовательном действии магния и воды превращается в 2,5-дифенилдиоксан (выход 62%) [65]:



Описана реакция между эфиром дигликолевой кислоты и четырехфтористой серой, в результате которой получается весьма устойчивый жидкий 2,2,6,6-тетрафтордиоксан [76, 77]:

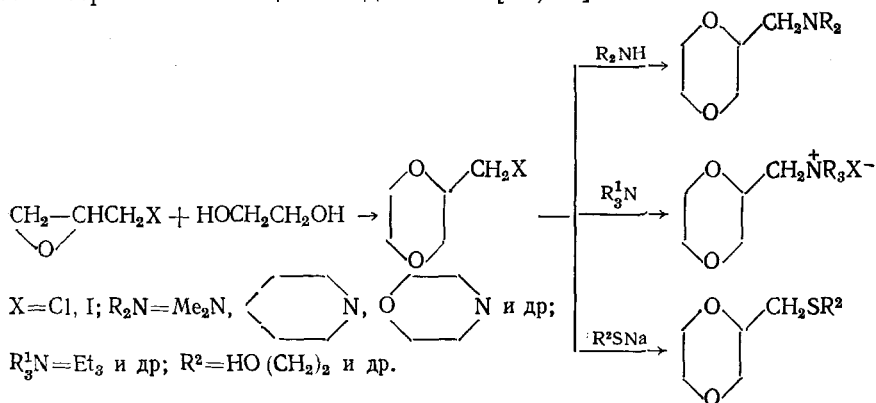


IV. ГАЛОГЕНАЛКИЛДИОКСАНЫ

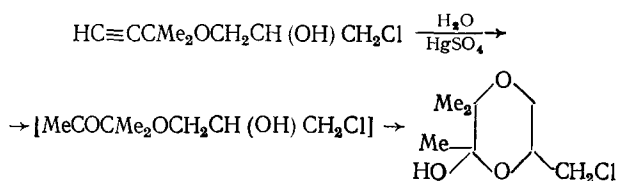
Известно значительное число галогензамещенных в боковых цепях диоксанов. Атомы галогенов в этих соединениях обычно легко подвергаются нуклеофильному замещению с сохранением диоксанового цикла. Среди галогеналкилдиоксанов наиболее известны и изучены хлор- и иодалкилдиоксаны.

1. Галогеналкилдиоксаны

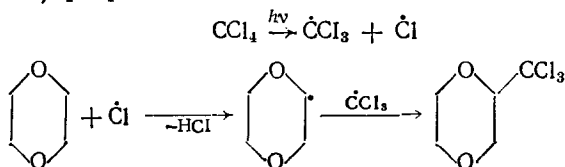
Конденсацией эпихлор- или эпийодгидрина с этиленгликолем в присутствии концентрированной серной кислоты получают 2-хлорметил- и 2-иодметилдиоксан [78] соответственно, которые легко реагируют с вторичными и третичными аминами, а также с меркаптанами, давая азот- и сераалкилзамещенные диоксаны [79, 80]:



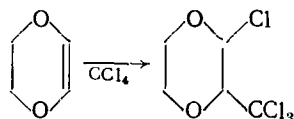
В условиях реакции Кучерова 2-окси-3-хлорпропиловый эфир диметилэтинилкарбинола гидратируется и циклизуется в 2,2,3-триметил-3-окси-5-хлорметилдиоксан [81]:



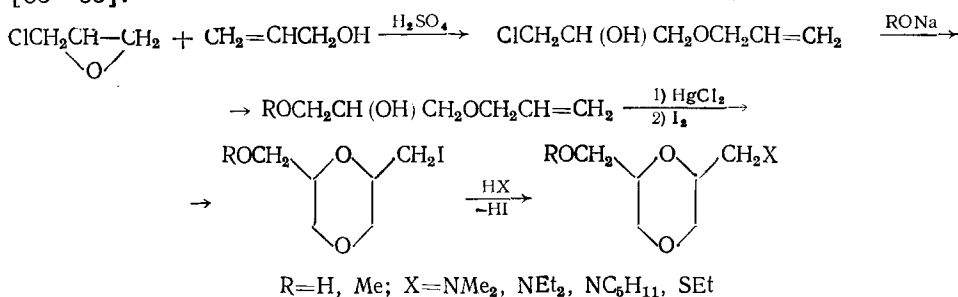
При длительном (~ 100 ч) облучении УФ-светом раствора CCl_4 в диоксане происходят радикальные реакции; среди продуктов, помимо HCl , CHCl_3 и C_2Cl_6 , получен кристаллический трихлорметилдиоксан (т. пл. $136-138^\circ$) [78]:



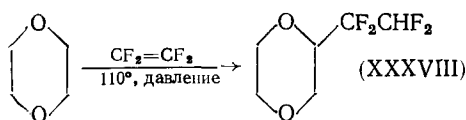
По аналогичному механизму CCl_4 присоединяется к диоксену в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты с образованием 2-хлор-3-трихлорметилдиоксана [82]:

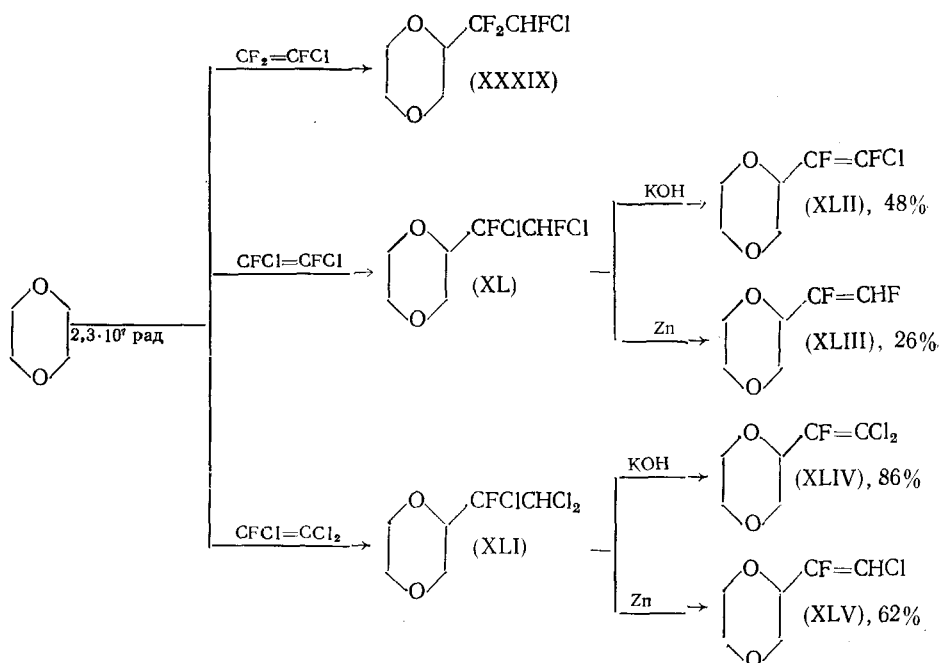


Исходя из эпихлоргидрина и аллилового спирта, получен ряд 2-замещенных 6-иодметилдиоксанов. Как и следовало ожидать, атом иода в такого рода соединениях легко обменивается при действии нуклеофилов, образуя, как правило, смеси *цис*- и *транс*-2,6-дизамещенных диоксанов [83—85]:

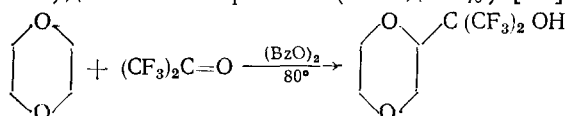


Известный интерес представляют фторалкилдиоксаны, которые получают в результате свободно-радикальных реакций взаимодействием диоксана с фторорганическими соединениями под инициирующим влиянием УФ- или γ -облучения, а также в присутствии перекисных соединений. Согласно патенту [86], при нагревании под давлением в присутствии перекиси бензоила диоксан реагирует с тетрафторэтиленом, образуя 1,1,2,2-тетрафторэтилдиоксан (XXXVIII). Реакция диоксана с хлорфторолефинами (соотношение 1:1) под действием γ -облучения приводит к образованию жидких хлорфторэтилдиоксанов (XXXIX) — (XLI) с выходами $\sim 55\%$ [87]; хлорфторэтилдиоксаны (XL) и (XLI) при обработке KOH или цинковой пылью превращаются в диоксанилхлорфторэтилены (XLII) — (XLV) [88]:



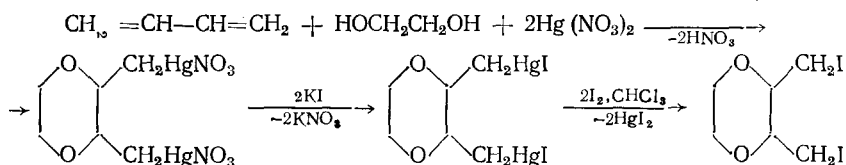


При УФ-облучении или нагревании с перекисью бензоила диоксан конденсируется с гексафторацетоном, образуя кристаллический бис(трифторметил)диоксанилкарбинол (выход 25%) [89]:



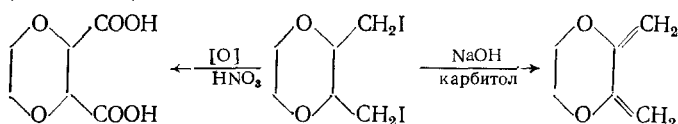
2. бис(Галогеналкил)диоксаны

Авторы работ [90, 91], используя метод Несмеянова и Луценко [92], с помощью ряда последовательных реакций из дивинила и этиленгликоля получили (выход 56%) 2,3-бис(иодметил)-диоксан, представлявший собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров (т. пл. 77 и 90°) с преобладанием последнего:



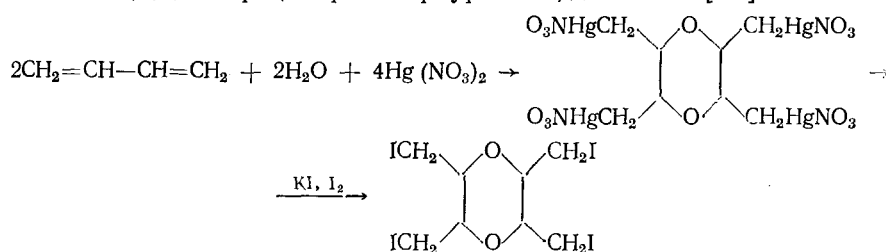
Если реакцию вести в сильно кислой среде, например в азотной кислоте, то количество *транс*-изомера сильно возрастает.

транс-Изомер послужил исходным веществом для получения серии 2,3-бис-замещенных диоксанов. Так, при окислении этого диiodида азотной кислотой получается *транс*-2,3-диоксандикарбоновая кислота (т. пл. 175°), а при нагревании со щелочью в инертном растворителе образуется легко полимеризующийся сопряженный диен — 2,3-бис(экзо-метилен)диоксан, дающий кристаллический аддукт с малеиновым ангидридом (т. пл. 82°):

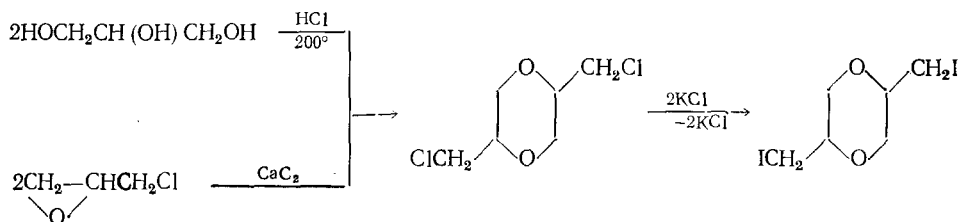


Если реакцию между дивинилом и водным раствором азотнокислой ртути проводить без этиленгликоля, и продукт реакции затем обраба-

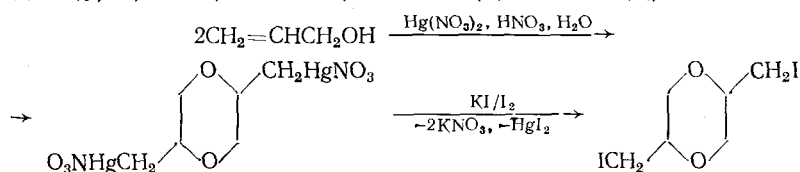
гивать последовательно KI и I₂, то в результате получается 2,3,5,6-тетра(иодметил)диоксан, по-видимому, через стадию промежуточного образования 2,3,5,6-тетра(нитратомеркурметил)диоксана [91]:



2,5-бис(Галогенметил)диоксаны описаны в старых работах [93—95] под названиями «диэпихлоргидрин» и «диэпиодгидрин». Первый получается нагреванием глицерина с соляной кислотой, а второй из первого — нагреванием со спиртовым раствором калийиодида. Позже с достоверностью была установлена структура этих соединений как *транс*-2,5-бис(галогенметил)диоксанов [90, 97, 98]. *транс*-2,5-бис(Хлорметил)диоксан, согласно патенту [99], можно получить с выходом 90% при нагревании эпихлоргидрина с карбидом кальция в присутствии катализатора [(C₄H₉)₃P]₂Co(CO)₆. Получающийся дихлорид при взаимодействии со спиртовым раствором KI образует кристаллический *транс*-2,5-бис(иодметил)диоксан (т. пл. 158°):

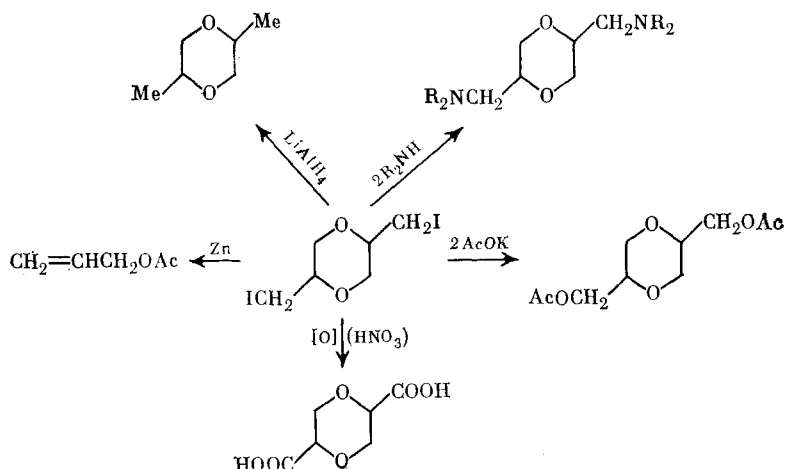


Последний может быть также синтезирован конденсацией двух молей аллилового спирта в водном растворе азотной кислоты в присутствии азотнокислой ртути, с последующей обработкой продуктов реакции иодом и иодистым калием [90, 93, 95, 96]. В этих стереоспецифических реакциях первоначально получается с почти количественным выходом *транс*-2,5-бис(нитратомеркурметил)диоксан, который с KI и I₂ образует (выход 90%) 2,5-бис(иодметил)диоксан (2,5-бис-ИМД):

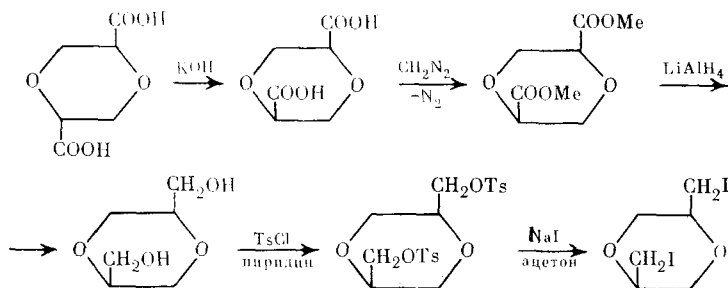


2,5-бис-ИМД представляет известный интерес, так как за счет двух реакционноспособных иодметильных групп осуществлены многие S_N-реакции, позволяющие получать *транс*-2,5-бис-Х-метилдиоксаны. Так, при нагревании с концентрированным аммиаком образуется 2,5-бис(аминометил)диоксан [93, 97], а с морфолином и с 2,6-диметилморфолином — соответственно 2,5-бис(морфолил)- и 2,5-бис(2',6'-диметилморфолил)диоксан [100]. При непродолжительном нагревании 2,5-бис-ИМД с уксуснокислым калием в уксусной кислоте сначала замещается на ацетатную группу один, а при более продолжительном нагревании — и второй атом иода, давая 2,5-бис(ацетоксиметил)диоксан [97]. При попытке восстановить 2,5-бис-ИМД цинком в уксусной кислоте или в спирте раскрывается диоксанный цикл и образуется аллил-ацетат или, соответственно, аллиловый спирт; однако алюмогидрид лития в эфире восстанавливает этот диiodид в 2,5-диметилдиоксан [101]. *транс*-2,5-бис-ИМД при нагревании с концентрированной азотной

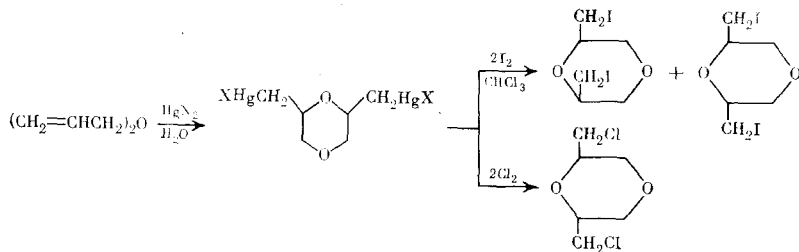
кислотой окисляется в *транс*-диоксан-2,5-дикарбоновую кислоту [90, 98]:



Последняя при нагревании с КОН изомеризуется в *цис*-дикарбоновую кислоту. Рядом последовательных реакций *цис*-диоксан-2,5-дикарбоновая кислота может быть превращена в *цис*-2,5-бис(нодметил)диоксан (т. пл. 97°) [97]:



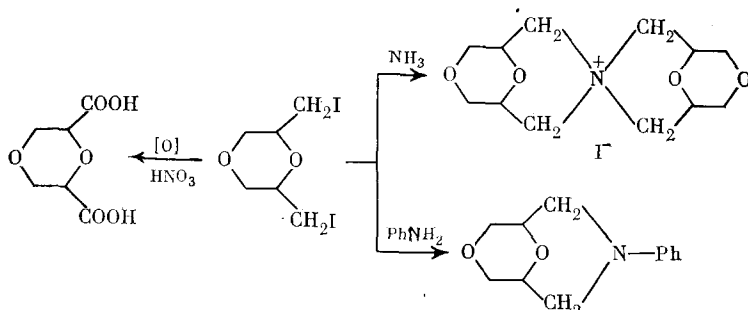
Диаллиловый эфир исключительно легко конденсируется с уксуснокислой ртутью или с сулемой в водном растворе. При этом с выходом 85% получается 2,6-бис(хлормеркурметил)диоксан, который при действии на него иода гладко превращается в 2,6-бис(иодметил)диоксан, а при действии хлора — в 2,6-бис(хлорметил)диоксан [92]:



Химическими методами установлено, что 2,6-бис(иодметил)диоксан представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров [98, 102]. Интересно отметить, что температура плавления *цис*-изомера (90°) выше температуры плавления *транс*-изомера (70°). Сравнительно большая стабильность *цис*-изомера объясняется большей симметрией его молекул, возможностью существования их в виде конформации с диэкваториальным расположением иодметильных групп. В молекуле *транс*-изомера одна из иодметильных групп занимает аксиальное положение [98]. Здесь уместно сопоставить известные факты большей стабильности *цис*-изомеров 1,3-дизамещенных циклогексанов по сравнению с соответствующими

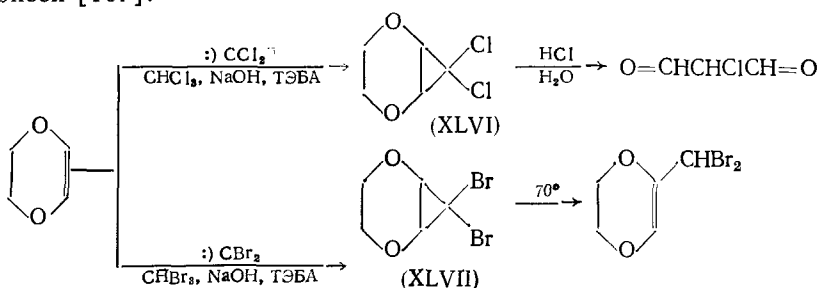
щими *транс*-изомерами на основе полюсно-экваториальной концепции [103].

В силу стерических причин *цис*-изомер, в отличие от *транс*-изомера, реагируя с аммиаком или анилином, образует производные морфолина [98, 102]. Оба изомера окисляются горячей азотной кислотой, превращаясь в *цис*- и *транс*-диоксан-2,6-дикарбоновую кислоту соответственно, причем геометрическая конфигурация не изменяется [98]:

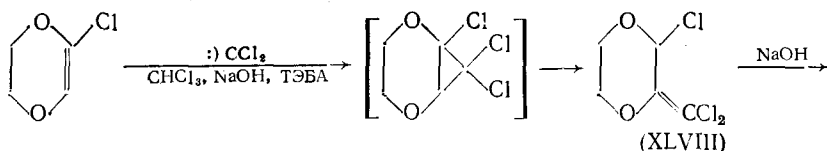


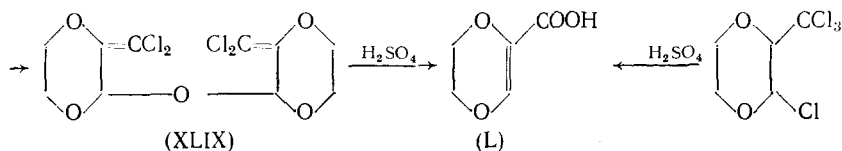
3. Реакции галогенкарбенов с диоксенами и диоксациенами

Галогенкарбены легко реагируют с диоксеном или с 1,4-диокса-2,5-диеном. Впервые аддукт диоксена с дихлоркарбеном описан в работе [104], а затем в работах [105, 106]. Подробное исследование [107] показало, что при взаимодействии диоксена с дихлоркарбеном, генерируемым из хлороформа действием 50%-ного раствора NaOH в условиях межфазного катализа в присутствии ТЭБА, получается с очень хорошим выходом (более 90%) 7,7-дихлор-2,5-диоксабицикло[4,1,0]гептан (XLVI). Аддукт (XLVI) относительно неустойчив и при кипячении с разбавленной HCl превращается в хлормалоновый альдегид [105]. В аналогичных условиях с дибромкарбеном, генерируемым из бромформа, образуется термически нестабильный 7,7-дибром-2,5-диоксабицикло[4,1,0]гептан (XLVII), который при умеренном нагревании превращается (с разрывом циклопропанового кольца) в 2-дибромметил-2-диоксен [107]:

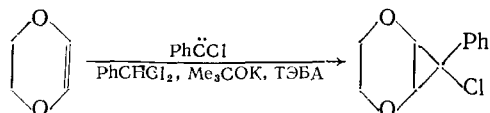


Показано [108, 109], что в условиях межфазного катализа 2-хлордиоксен не дает с дихлоркарбеном прочного аддукта по кратной связи. В этом случае образующийся в ходе реакции бициклический аддукт, видимо, превращается в 2-дихлорметил-3-хлордиоксан (XLVIII), который в щелочной среде дает бис-дихлорметилзамещенный диоксаниловый эфир (XLIX) (выход 37%). При нагревании (XLIX) (а также при нагревании 1-хлор-2-трихлорметилдиоксана с серной кислотой) получается диоксен-2-карбоновая кислота (L) (выход 60%) [108]:

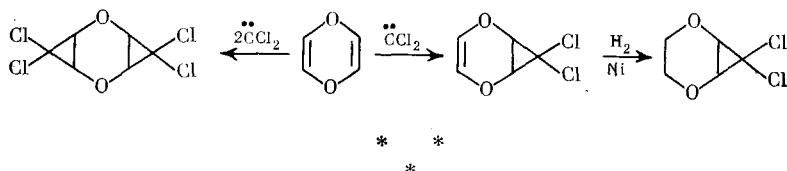




В реакции диоксена с хлорфенилкарбеном, генерируемым из хлористого бензилидена и *трет*-бутилата калия, получается 7-хлор-7-эндофенил-2,5-диоксабицикло[4,1,0]гептан [106, 110]:



1,4-Диокса-2,5-диен также энергично реагирует с дихлоркарбеном, генерируемым из метилового эфира трихлоруксусной кислоты действием метилата натрия [106]. В зависимости от соотношения реагентов дихлоркарбен присоединяется по одной или по двум кратным связям. В первом случае с выходом 56% получается 7,7-дихлор-2,5-диоксабицикло[4,1,0]гептен, который при гидрировании восстанавливается в известный аддукт диоксена с дихлоркарбеном; во втором случае образуется двойной аддукт — 4,4,8,8-тетрахлор-2,6-диоксатрицикло[5,1,0]октан (выход 34%).



В заключение следует сказать, что галогендиоксаны — пока еще далеко не полностью исследованные соединения, представляющие интерес для химика-органика. Отдельные представители галогендиоксанов обладают ярко выраженным физиологическим действием, инсектицидными свойствами. Среди производных диоксана наибольшее значение имеют хлордиоксаны с атомами хлора в диоксановом цикле. Дальнейшая разработка методов получения, изучение их реакций и превращений, несомненно, даст новое и ценное для теории и практики органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Домбровский А. В. Успехи химии, 1961, т. 30, с. 1453.
- Stumpf W. Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxans. Weinheim: Verlagchemie, 1956.
- Кремер Ч., Рохен Л. В кн.: Гетероциклические соединения. М.: ИЛ, 1960, т. 6, с. 6.
- Trabbi D. Corrierefarmac., 1962, v. 17, p. 123.
- Summerbell R. K., Bauer L. N. J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 2364.
- Bryan L. A., Smedley M. W., Summerbell R. K. Ibid., 1950, v. 72, p. 2206.
- Meltzer R. J., Lewis A. D., Fishman A. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1763.
- Summerbell R. K., Umhoefer R. R. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 3016.
- Зефилов Н. С., Федоровская М. А. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 158.
- Зефилов Н. С., Шехтман Н. М. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 593.
- Nelson B. A., Minsek R. C., Simon J. J., Underwood D. L. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1695.
- Кузнецов Н. В., Красавцев И. И. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 1063.
- Кузнецов Н. В., Махновский Н. К. Там же, 1979, т. 45, с. 1016.
- Marvel C. S., Prill E. I., De-Tar D. F. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 52.
- Summerbell R. K., Lunk H. E. Там же, 1957, v. 79, p. 4802.
- Astle M. I., Walkes I. D. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4324.
- Кузнецов Н. В., Красавцев И. И. Укр. хим. ж., 1978, т. 44, с. 74.
- Кузнецов Н. В., Красавцев И. И., Махновский Н. К. Там же, 1976, т. 42, с. 263.
- Cort L. A., Francis N. R. J. Chem. Soc., 1964, p. 2799.
- Boeseken I., Tellegen F., Henriques P. C. Rec. trav. chim., 1931, v. 50, p. 909.
- Kucera J. J., Carpanter D. C. J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 2346.

22. *Lintner J., Scheuermann H.* Германск. пат. 705435 (1939); Chem. Zbl., 1941, В. 2, S. 1211.
23. *Lintner J., Scheuermann H.* Германск. пат. 717953 (1940); Chem. Zbl., 1942, В. 2, S. 100.
24. *Bitler W. P., Nicholl R.* Пат. США 2327835 (1943); С. А. 1944, в. 38, р. 752.
25. *Воронков М. Г., Попова Э. П.* Методы получения химических реактивов и препаратов, 1966, вып. 14, с. 57.
26. *Summerbell R. K., Berger D. R.* J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 633.
27. *Cohen A., Shepard N., Turner J.* Proc. Chem. Soc., 1958, p. 118.
28. *Altona C., Romens C., Havinga E.* Tetrahedron Letters, 1959, p. 810.
29. *Caspi E., Wittstruck A., Piatak D. M.* J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 3183.
30. *Fraser-Reid R., Revas-Zamora C.* Canad. J. Chem., 1965, v. 43, p. 3445.
31. *Chen C.-J., Le Fevre R. C. W.* J. Chem. Soc., 1965, p. 558.
32. *Chew C.* Там же, 1966, p. 544.
33. *Lambert J.* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1836.
34. *Hatch L. F., Evert G. D.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2551.
35. *Hendra P. J., Pobell D. B.* J. Chem. Soc., 1960, p. 5105.
36. *Cort L. A., Francis N. R.* Ibid., 1963, p. 3510.
37. *Summerbell R. K., Berger D. R.* J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 6504.
38. *Butler C. J., Cretcher L. H.* Ibid., 1932, v. 54, p. 2987.
39. *Summerbell R. K., Bauer L. N.* Ibid., 1936, v. 58, p. 759.
40. *Christ R., Summerbell R. K.* Ibid., 1932, v. 54, p. 3777.
41. *Christ R., Summerbell R. K.* Ibid., 1933, v. 55, p. 4547.
42. *Summerbell R. K., Sokolski B. S., Philip B. I., Godfrey A. J., Hussey A. S.* J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 946.
43. *Summerbell R. K., Smedley W. M., Ierina D. M., Berger D. R.* Ibid., 1962, v. 27, p. 4078.
44. *Цивунин В. С., Зарипова В. П., Зыкова Т. В., Разумов А. И.* Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 316.
45. *Boseken I., Tellegen F., Henriquez P. C.* J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 1284.
46. *Stumpf W.* Пат. ФРГ 1116233 (1962); РЖХим., 1963, 9Н88.
47. *Rosen J.* Пат. США 2899445 (1960); РЖХим., 1961, 13Л179.
48. *Boseken I., Tellegen F., Henriquez P. C.* Rec. trav. chim., 1935, v. 54, p. 26.
49. *Fass U., Hilgert H.* Chem. Ber., 1954, В. 87, S. 1343.
50. *Bramley R., Cort L. A., Rearson R. G.* J. Chem. Soc., 1968, p. 1213.
51. *Boseken I., Tellegen F., Maltha P.* Rec. trav. chim., 1933, v. 52, p. 1067.
52. *Gorgiolo A. E.* Пат. США 2887491 (1959); РЖХим., 1960, № 24, 97633.
53. *Proštenik M., Balanović K.* J. Org. Chem., 1952, v. 17, p. 379.
54. *Summerbell R. K., Lunk H. J.* Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 604.
55. *Diveley W. R., Haubein A. H., Lohr A. D., Moseley P. B.* Ibid., 1959, v. 81, p. 139.
56. *Шрадер Г.* Новые фосфорорганические инсектициды. М.: Мир, 1965, с. 189.
57. *Cort L. A.* J. Chem. Soc., 1960, p. 3167.
58. *Boseken I., Tellegen F., Plusje M.* Rec. trav. chim., 1938, v. 57, p. 73.
59. *Smedley W. M.* Пат. США 2414982 (1947); С. А., 1947, v. 41, p. 2755.
60. *Summerbell R. K., Umhoefer R. R.* J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 3020.
61. *Summerbell R. K., Burlingame A. L., Dalton D. R., Dalton C. K.* J. Org. Chem. v. 27, p. 4365.
62. *Ludicke M., Stumpf W.* Naturwissenschaften, 1953, В. 40, S. 363.
63. *Hirsch A., Di Sanaza R. A.* Пат. США 3010973 (1961); РЖХим., 1963, 3Н135.
64. *Сидельковская Ф. П., Зеленская М. Г., Мухитдинова Н. А., Пономаренко В. А.* Хим. гетероцикл. соед., 1968, с. 209.
65. *Lewis H. H., Nierenstein M., Rich M. J.* Am. Chem. Soc., 1925, v. 47, p. 1728.
66. *Summerbell R. K., Umhoefer R. R., Lappin G. R.* Там же, 1947, v. 69, p. 352.
67. *Backer W., Field F. B.* J. Chem. Soc., 1932, p. 86, 2666.
68. *Wurtz A.* Ann. chim. phys., 1863, v. 69 (3), p. 323.
69. *Wurtz A.* Jahresber., 1863, S. 485.
70. *Фаворский А. Е.* ЖРХО, 1906, т. 38, с. 741.
71. *Alphen J.* Rec. trav. chim., 1930, v. 49, p. 1040.
72. *Dehm H. C.* J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 147.
73. *Madelung W., Oberwegner M. B.* Ann., 1936, В. 526, S. 195.
74. *Summerbell R. K., Rochen J. K.* J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 3241.
75. *Чеккарелли Дж., Пеша А., Андруцци Ф.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2198.
76. *Werner L. H., Sholz C. R.* J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 2701.
77. *Smith W. S.* Angew. Chem., 1962, В. 74, S. 742.
78. *Разуваев Г. А., Василейская Н. С., Бычков В. Т., Макарьева А. Е.* Ж. общ. химии, 1961, т. 31, с. 4057.
79. *Смирнов В. В., Антонова Н. Г., Кваснюк-Мудрый Ф. В., Ситанова Н. А.* Ж. орг. химии, 1968, т. 4, 1740.
80. *Зотов С. Б., Смирнов В. В., Кваснюк-Мудрый Ф. В.* Там же, 1968, т. 4, с. 1776.
81. *Мацюян С. Г., Акопян Л. А., Геворкян С. Б.* Арм. хим. ж., 1967, т. 20, с. 726.
82. *Шостаковский М. Ф., Кузнецов Н. В., Ян Чже-Минь.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, с. 1859.
83. *Климов А. П., Свечникова М. А., Шевченко В. И., Смирнов В. В., Кваснюк-Мудрый Ф. В., Зотов С. Б.* Хим. гетероцикл. соед., 1967, с. 579.
84. *Зотов С. Б., Смирнов В. В., Кваснюк-Мудрый Ф. В., Шевченко В. И.* Там же, 1967, с. 1124.

85. Смирнов В. В., Антонова Н. Г., Зотов Б. С., Кваснюк-Мудрый Ф. В. Там же, 1970, с. 318.
86. Hanford E. G. Пат. США 2433844 (1948); С. А. 1948, v. 42, 2266.
87. Muramatsu G., Inukai K., Ueda T. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2220.
88. Murakami H., Inukai K., Iwata G. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 1284.
89. Howard E. G., Sergeant P. B., Krespan C. G. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 1422.
90. Summerbell R. K., Stephens J. Там же, 1965, v. 76, p. 6401.
91. Summerbell R. K., Lestina G. L. Там же, 1957, v. 79, с. 3878.
92. Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф. Изв. АН СССР, ОХН, 1943, с. 296.
93. Stoer C. J. prakt. Chem., 1887, B. 55 (2), S. 78.
94. Fanconnier M. S., Sanson J. Bull. soc. chim. France, 1888, v. 48 (2), p. 237.
95. Billmann E. Ber., 1900, B. 33, S. 1644, 2910.
96. Sand J. Ber., 1901, B. 34, S. 290, 1385, 1394.
97. Summerbell R. A., Stephens J. R. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 731.
98. Summerbell R. K., Stephens J. R. Ibid., 1955, v. 77, p. 6080.
99. MacClure J. D. Пат. США 3140296 (1964); РЖХим, 1966, 4Н164.
100. Heywood D. L., Phillips B. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 1257.
101. Augdahl E. Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, p. 1237.
102. Summerbell R. K., Forrester Ch. J. Org. Chem. 1961, v. 26, p. 4834.
103. Becket C. W., Pitzer K. S., Spitzer R. J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2488.
104. Schaubе J. H., Lazar N. R. Org. Magn. Res., 1974, v. 6, p. 303.
105. Кузнецов Н. В., Красавцев Н. И. Укр. хим. ж., 1976, т. 42, с. 967.
106. Sehorot W., Kaufmann W. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 15.
107. Бредихин А. А., Племенков В. В. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1001.
108. Кузнецов Н. В., Красавцев Н. И. Укр. хим. ж., 1980, т. 46, с. 518.
109. Бредихин А. А., Костин В. П. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1099.
110. Oliver D., Woodyard I. D., Rush P. E., Curtis I. R. J. Heterocyclic Chem., 1974, v. 11, p. 1125.

Нежинский педагогический институт,
кафедра химии