

УДК 547.413.5

## НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНЕ

Исмаилов С. А.

Обобщены и критически обсуждены реакции нуклеофильного замещения при действии различных оснований на гексахлорцикlopентадиен. Показаны некоторые характерные особенности этого типа реакций.

Библиография — 133 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	71
II. Замещение под действием спиртов, тиолов, аминов (предельных, непредельных одно- и двухатомных) . . . . .	72
III. Замещение под действием соединений трехвалентного фосфора и металлоганических соединений . . . . .	85

### I. ВВЕДЕНИЕ

Широко применяемый в органических синтезах «аккумулятор хлора» [1] — гексахлорцикlopентадиен (ГХЦПД) — неоднократно служил предметом обзорных статей [2—5] и недавно появилась первая в периодике монография [6], посвященная химии его и родственных соединений. ГХЦПД является уникальным синтоном для перхлорированных каркасных соединений [7]. Он также был первым представителем диенов, обладающих «обращенным электронным характером» по отношению к диенофилу в диеновом синтезе [8, 9] и, следовательно, позволил еще глубже проникнуть в трактовку механизма реакции Дильса-Альдера. Благодаря легкому образованию ароматического аниона пентахлорцикlopентадиенилия, ГХЦПД стал незаменимым объектом для развития концепции «Х-фильных реакций» в органической химии [10].

Диеновые аддукты, полученные на его основе, используются в качестве антиприренов, придающих полимерам свойства негорючести [11—20], и большинство из них обладают высокими инсектицидными [21—26], фунгицидными [27—30] и гербицидными свойствами [31—41]. Некоторые из этих пестицидов, такие как альдрин, дильдрин и др., применяются в народном хозяйстве [42]. Однако в последние годы сфера применения этих соединений резко сокращена, а в некоторых странах они запрещены к применению [43], так как имеют один существенный недостаток — естественная деградация их в природе происходит медленно, причем образуются токсичные перхлорированные соединения [44].

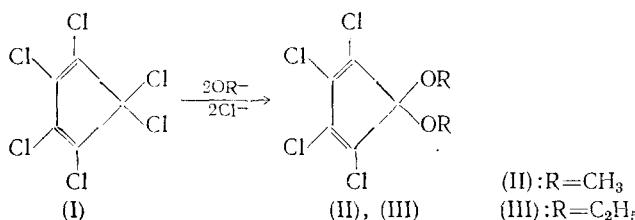
Считают, что одним из возможных решений этой проблемы является модификация ГХЦПД [45] и его диеновых аддуктов [46] путем замещения части атомов хлора на функциональные группы. Несмотря на имеющиеся исключения [46, 48] замещение атомов хлора на аллокси-группы по механизму  $S_N1$  в аддуктах ГХЦПД, обычно затруднено из-за повышенной энергии  $sp^2$ -гибридизованного карбкатиона в голове мостика норбориенового скелета [49—51]; прямое замещение также неосуществимо по причине стерических затруднений при атаке нуклеофила с тыльной стороны мостикового углерода. Поскольку ГХЦПД имеет в своем составе два аллильных атома хлора и четыре винильных и они легко обменяиваются на различные анионы, самым приемлемым и простым способом модификации являются реакции нуклеофильного замещения в самом ГХЦПД, а не в его аддуктах, этим реакциям и посвящен настоящий обзор.

Анализ литературных материалов показывает некоторые особенности таких реакций по сравнению с нуклеофильным замещением в других галогенуглеродах.

С другой стороны, диеновые аддукты, получаемые на базе замещенных перхлорциклопентадиенов, интересны тем, что благодаря наличию легкогидролизуемой кетальной группы они являются ключевыми соединениями для синтеза труднодоступных полезных веществ с заданными пространственными структурами [52—54].

## II. ЗАМЕЩЕНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СПИРТОВ, ТИОЛОВ, АМИНОВ (ПРЕДЕЛЬНЫХ, НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНО- И ДВУХАТОМНЫХ)

Нуклеофильному замещению атомов хлора в ГХЦПД предельнымиmonoалкокси-анионами посвящено много работ [55—59]. Впервые в 1947 г. было показано [60], что взаимодействие ГХЦПД (I) с KOH в этиловом спирте при комнатной температуре приводит к 5,5-диэтокси-1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиену (III) с высоким выходом. Аналогично получаются другие 5,5-диалкокси-1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиены [55]:

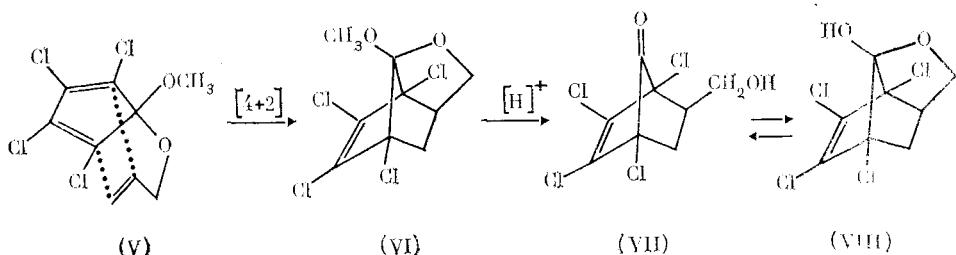


Диены (II), (III) представляют собой стабильные соединения и легко вступают в реакцию Дильса-Альдера с различными диенофилами, аналогично ГХЦПД. Стабильность этих диенов обусловлена наличием кетальной группы [61—62], которая обеспечивает частичное экранирование тетрахлорциклопентадиенового кольца и тем самым затрудняет процесс димеризации. Это подтверждается ярковыраженной склонностью 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиенаона [55], 1,2,3,4-тетрахлорциклопентадиена [63] и 1,2,3,4,5-пентахлорциклопентадиена [64, 65] к димеризации по реакции Дильса-Альдера.

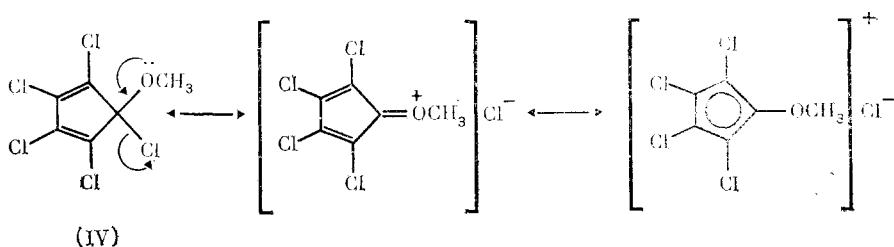
Высокая реакционная способность ГХЦПД в нуклеофильном замещении вызывает значительный интерес. Он, казалось бы, должен проявлять инертность к действию нуклеофила, так как прямое замещение аллильных атомов хлора затруднено из-за стерических препятствий атаке нуклеофила. Ионизационный способ замещения невозможен, так как требует образования антиароматического пентахлорциклопентадиенильного катиона, который дестабилизируется суммарным индуктивным эффектом пяти атомов хлора; этот карбкатион стабилен только в катализитических условиях [66].

Кинетические исследования взаимодействия между ГХЦПД и метанольным раствором KOH показали [67] второй порядок реакции (первый по ГХЦПД и первый по основанию). Следовательно, скорость реакции определяется первой бимолекулярной стадией, а второй атом хлора замещается на быстрой стадии. Авторы подчеркивают, что реакция ГХЦПД с эквимолярным количеством KOH в метаноле, как при кипячении, так и на холду дает исключительно соединение (II) с возвращением приблизительно 50% ГХЦПД. При этом не удалось обнаружить промежуточное соединение — монометоксипроизводное (IV).

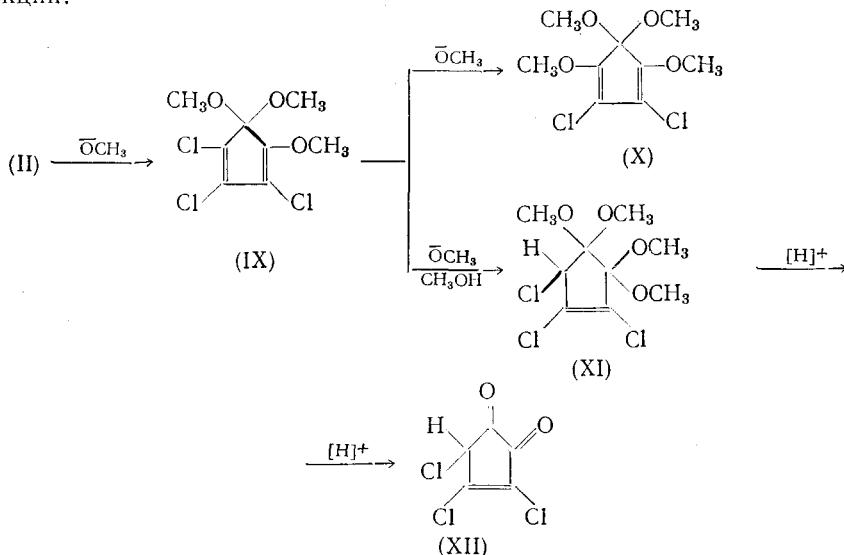
Однако недавно появилась работа [68], в которой удалось косвенным путем доказать образование 5-монометокси-1,2,3,4,5-пентахлорциклопентадиена (IV). При обработке неочищенного диена (II), полученного по методике [67], аллилатом калия в аллиловом спирте при 50°С в течение 4 ч выделен чистый бесцветный диен (II) и ~3% соединения (VI):



Структуры полученных соединений (VI), (VII) и (VIII) установлены спектральными методами и химическими превращениями. Промежуточный триен (V) может образоваться только из монометоксипроизводного (IV) при действии на него аллилата калия. Причина окрашивания в желтый цвет диена (II), полученного по методике [67], объясняется содержанием незначительной примеси монометоксипроизводного (IV), которому были приписаны [67] следующие резонансные структуры:



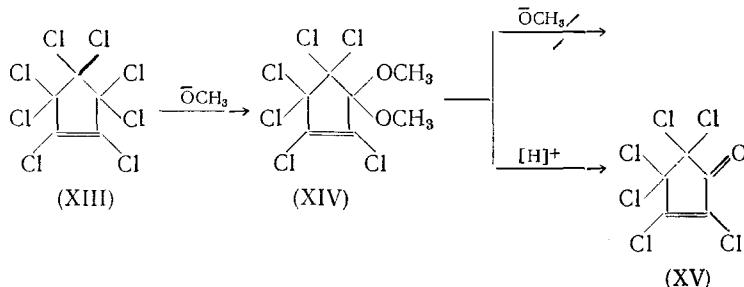
Дальнейшая реакция диена (II) с метокси-анионом, как утверждалось [67], дает trimетоксисоединение (IX), которое после продолжительного воздействия метилат-аниона претерпевает две одновременные реакции:



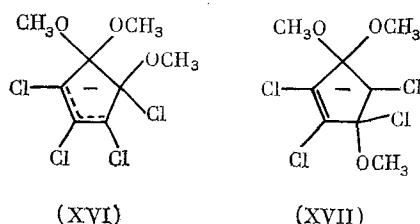
Главным продуктом реакции при этом считался тетраметокситрихлорциклогептен (XI), о структуре которого судили на основании гидролиза с образованием соединения, якобы идентичного известному 3,4,5-трихлорциклогепт-3-ен-1,2-диону (XII) [69]. Однако положение  $\text{OCH}_3$ -группы в соединениях (IX), (X), (XI), (XII) установлено неверно (см. ниже). Диеновая структура соединений с предполагаемым строением (IX) и (X) была доказана вовлечением их в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом, а также ИК- и УФ-спектрскопическими методами.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение хлора в ГХЦПД могло бы в принципе осуществляться по трем положениям — у атомов углерода

да 1, 2 и 5. Прямое замещение аллильного атома хлора в положении 5 по механизму  $S_N2$  невозможно. Неспособность соединения (XIV) реагировать далее с метилат-анионом соответствует этому предположению [67]:

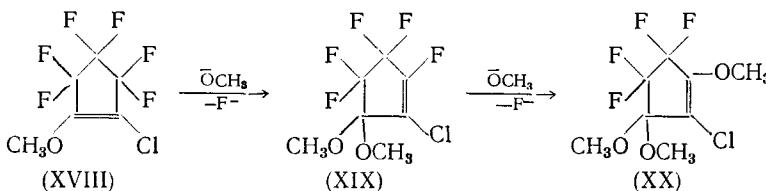


Если замещение имеет место одно из двух аллильных центров в соединении (XIII), то другой центр также должен был бы реагировать, при разумном допущении того, что диметоксиметиленовая группа в продукте (XIV) не дезактивирует оставшуюся аллильную дихлорметиленовую группу. Этот факт свидетельствует о том, что центром атаки является винильное положение. То, что винильная атака в этих системах возможна, явствует из реакционной способности диенов (II) и (IX). Предпочтительное направление атаки на один из двух центров винильной части циклопентадиенового кольца авторами [67] объясняется следующим образом: в реакциях этого типа сродство к нуклеофилам, присущее субстратам, подвергающимся замещению, имеет большее значение, чем поляризуемость нуклеофуга. Скорость образования новых связей зависит от относительной стабильности заряженного интермедиата, которая является движущей силой реакции. Увеличение стабильности промежуточного аниона может быть достигнуто распределением заряда между несколькими связями. Исходя из этого, в случае (II) существует два типа винильных атомов хлора, подверженных замещению, причем образовалось бы одно из двух заряженных промежуточных соединений — (XVI) либо (XVII):



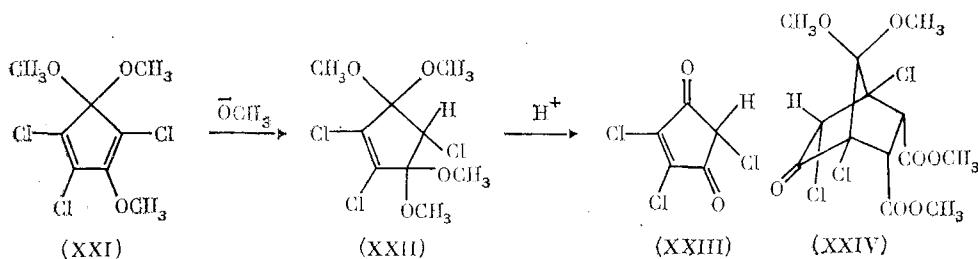
Вышеприведенные рассуждения дают предпочтение образованию структуры (XVI); однако, вопреки ожиданию, как мы увидим далее, реализуется структура (XVII).

Информация по аллильному сдвигу двойной связи и винильной атаке в этих реакциях была получена [67] с помощью реакций модельного соединения (XVIII):



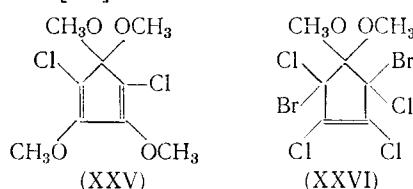
При медленном добавлении метанольного раствора щелочи к продукту (XVIII) было получено соединение (XIX), структура которого свидетельствует об аллильном перемещении двойной связи при замеще-

ии. Дальнейшее добавление метилат-иона приводит к продукту (XX). Образование соединения (XX) указывает на винильное замещение в положении 1 циклопентенового кольца, при этом не затрагивается атом хлора, что авторами [67] объясняется относительной высокой реакционной способностью винильного фтора по сравнению с винильным хлором. Однако для достоверности результатов целесообразно было бы использовать хлорированный аналог соединения (XVIII). Подобный тип замещения в соединении (II) должен привести к образованию структуры (XXI), а не (IX). Действительно, при воспроизведении указанной реакции авторами работ [70, 71] было показано, что метилат-анион атакует атом углерода в положении 2 циклопентадиенового кольца и при этом выделено соединение (XXI), структура которого была установлена превращением его в продукт (XXII) под действием метилат-аниона и кислотным гидролизом последнего до соответствующего дикетона (XXIII):

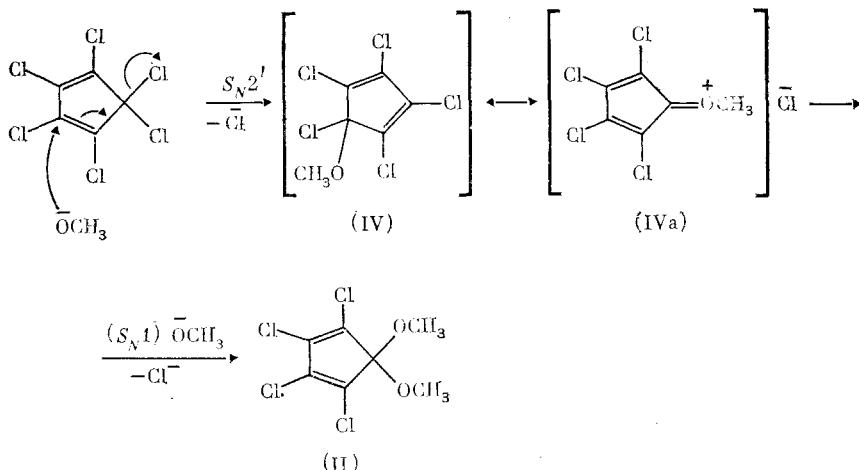


Ошибка авторов работы [67] заключалась в том, что полученному кетону (XXIII) приписана структура соединения (XII). Физико-химические константы этих изомерных кетонов совпали случайно. Структура соединения (XXI) была доказана диеновой конденсацией его с диметиловым эфиром малеиновой кислоты и гидролизом полученного соединения в соответствующий кетон (XXIV). Исходя из этих данных, полученному в работе [67] второму дисену можно приписать структуру (XXV), а не (X). Структура (XXI) была приписана еще в 1965 г. [70], а затем подтверждена в 1973 г. [71]; это явление было названо «аномальным эффектом».

Следует отметить, что направление атаки нуклеофила по винильной части циклопентадиенового кольца, вероятно, зависит от относительной электронной плотности на атоме углерода, т. е. анион должен атаковать по тому атому углерода, у которого наименьшая электронная плотность. К сожалению, нет количественных данных, подтверждающих эту гипотезу для такой системы. Энергичное взаимодействие диена (II) с электрофильным бромом, приводящее к продукту присоединения в положения 1, 4 (XXVI), может свидетельствовать о справедливости указанного предположения [55].

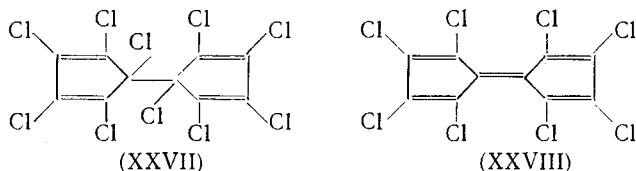


Таким образом, исходя из кинетических данных реакции ГХЦПД с метилат-анионом [67] и стереохимических превращений полученных соединений [70, 71] предполагают следующий механизм [71]:



Как видно из этой схемы, независимо от способа, которым первый атом хлора в ГХЦПД претерпевает бимолекулярное замещение, скорость второй стадии реакции будет значительно высокой, так как интермедиат — 5-метоксипентахлорциклопентадиен (IV) подвергается мономолекулярному обмену аллильного хлора через карбкатион (IVa), в котором метоксигруппа обеспечивает дополнительную резонансную стабилизацию. С другой стороны, хорошо известна исключительная чувствительность  $\alpha$ -хлорэфиров к основанию [67, 69].

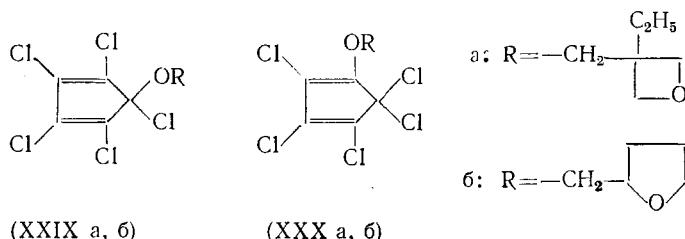
Интересно, что соединения (XXVII) и (XXVIII), полученные при реакции ГХЦПД и  $Cu_2Cl_2$ , исключительно инертны к действию алкоголятов [72, 73], что объясняется пространственным и резонансным эффектами. Эти соединения также не вступают в диеновую конденсацию с диенофилами различного типа.



Реакция ГХЦПД даже с более объемистыми нуклеофилами, такими как изопропиловым, трет-бутиловым [57], бензиловым спиртами [74] и др. дает 5,5-дизамещенные продукты. С фенолом [75] и тиофенолом [76] эта реакция, наряду с дизамещенным соединением дает монозамещенный продукт.

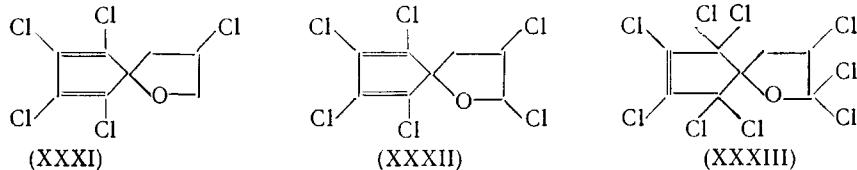
Значительный интерес представляет работа [77], в которой рассматривается реакция замещения хлора в ГХЦПД 2-этилгексилатом и показано, что она протекает исключительно с образованием монозамещенного продукта — пентахлорцикlopентадиенил-2-этилгексилового эфира.

В работе [78] также было установлено, что реакция нуклеофильного замещения в ГХЦПД с двумя объемистыми нуклеофилами — 3-этил-3-оксиметилоксетаном и тетрагидрофурфуриловым спиртом приводит одновременно к двум изомерным монозамещенным соединениям (XXIX) и (XXX) без образования дизамещенных продуктов:



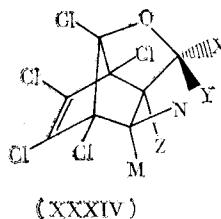
Авторы подчеркивают, что оба продукта энергично взаимодействуют с метанолом в присутствии кислых катализаторов и при этом R замещается на  $\text{CH}_3$ . Однако механизм реакции не приводится. Причина отсутствия гем-дизамещенных продуктов в этой реакции объясняется стерическими факторами, создаваемыми самими нуклеофилами. Структуры полученных соединений были установлены анализом их ИК-спектров и аддуктов реакции Дильса-Альдера, полученных с различными диенофилами. Образование изомера (XXX), вероятно, связано с 1,5-миграцией атома хлора в циклопентадиеновом кольце.

Нуклеофильное замещение атома хлора в ГХЦПД непредельными анионами имеет свои особенности. Утверждалось [79], что при действии аллилат-аниона на ГХЦПД образуется монозамещенный аддукт (XXXI).



В патенте [80] была исследована реакция хлорирования этого соединения, при этом якобы были получены соединения (XXXII) и (XXXIII), однако структура (XXXI), приписанная исходному соединению, является неверной.

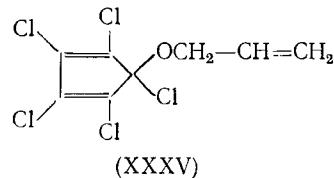
Спустя некоторое время аналогичная реакция была проведена с монометилзамещенными аллиловыми спиртами и при этом выявлено, что она протекает легко при 25—30°С в аprotонных растворителях с образованием оксатрициклоценового скелета [81]:



где  $X, Y, Z, M, N$  — различные алкильные и ароматические радикалы.

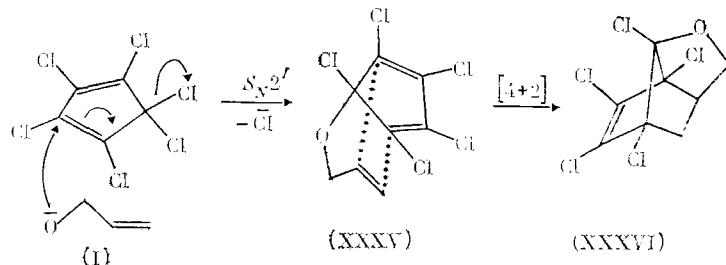
Следует отметить, что автором [81] не отвергается получение соединения (XXXI) в случае аллилового спирта; при этом предпринята попытка объяснить процесс циклизации в случае образования (XXXIV) электронным и структурным эффектами, создаваемыми алкильными или арильными заместителями.

В 1969 г. реакция с аллиловым спиртом воспроизведена [82] в довольно жестких условиях (100—150° С) и полученному при этом продукту приписана структура (XXXV):

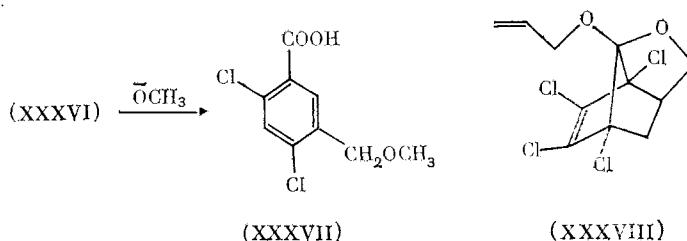


Однако для доказательства структуры конечного продукта не приводятся данные спектрального анализа и химических превращений. Позднее показано [83], что полученное при этом соединение не реагирует с малениновым ангидридом и в его УФ-спектре (в метаноле) нет полос поглощения диенового хромофора. Найдено, что положение максимума поглощения и его интенсивность ( $\lambda_{\max}$  238 нм,  $\epsilon$  2800) совпадают с вычисленными для пентахлорцикlopентеновой структуры. В то же время в ИК-спектре этого соединения имеется одна узкая полоса поглощения при  $1620 \text{ см}^{-1}$ , характерная для фрагмента  $\text{C}1\text{C}=\text{CCl}$ , вместо

два полосы, обычных для структур типа (XXXV). Строение полученного соединения окончательно было установлено анализом его спектра ПМР с применением двойного ядерного резонанса. Спектр ПМР обнаруживает отсутствие аллильных протонов и полностью соответствует структуре (XXXVI). Соединение (XXXV), очевидно, является предшественником в процессе образования конечного продукта (XXXVI) по следующей схеме:

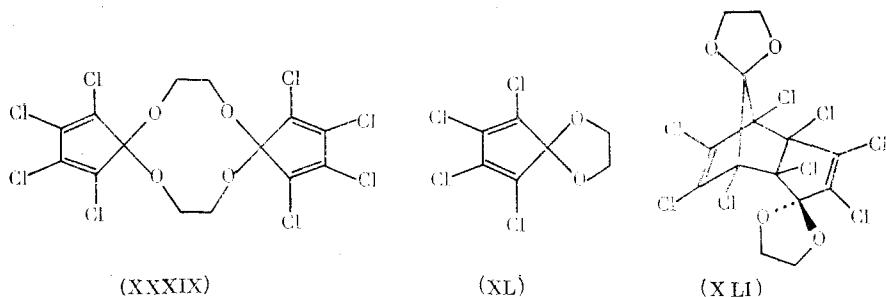


Соединение (XXXVI) образуется в результате внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения промежуточного нестабильного триена (XXXV). Дальнейшая реакция замещения анионами по механизму  $S_N1$  в аддукте (XXXV) в этих условиях не была обнаружена. Однако при кипячении в метанольном растворе щелочи продукт (XXXVI) претерпевает скелетную перегруппировку с образованием 3-метоксиметил-4,6-дихлорбензойной кислоты (XXXVII), структура которой была определена спектральными и химическими методами [84]:



Почти одновременно авторами работы [85] также были получены соответствующие данные, подтверждающие структуру (XXXVI); кроме того, ими получено 15% дизамещенного продукта (XXXVIII).

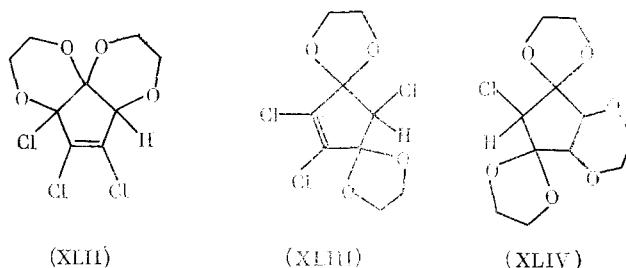
Нуклеофильное замещение в ГХЦПД различными диолами многосторонне изучено в работах [86—93]. Еще ранее [55] при использовании этиленгликолята в качестве нуклеофила получено кристаллическое соединение (т. пл. 279° С), которому приписана структура (XXXIX):



Позднее установлено [87], что при проведении этой реакции в довольно мягких условиях ( $15^{\circ}\text{C}$ ) и в шестикратном избытке этиленгликоля наблюдается образование низкоплавких кристаллов (т. пл.  $65-66^{\circ}\text{C}$ ); структура полученного соединения (XL) была определена в основном химическим путем — вовлечением его в диеновую конденсацию с различными диенофилами. Таким образом, продукт представлял собой мономер — спиродиен.

Еще подробнее эта реакция изучена в работе [86]; при этом выделено три кристаллических соединения (т. пл. 107—108,5, 79,5—80 и 64,5—65,5°C). Вещество с т. пл. 64,5—65,5°C, представляющее собой 1,2,3,4-тетрахлор-6,9-диоксаспиро[4,4]нона-1,3-диен (XL), может быть получено с выходом 90% при использовании 1 моля ГХЦПД, 2,1 моля KOH и 8 молей этиленгликоля. При нагревании (2 ч,  $\sim 100^\circ\text{C}$ ) или при хранении в растворах в течение долгого времени соединение (XL) димеризуется в продукт (XLI) (т. пл. 279°C), а не в продукт (XXXIX). Структура (XLI) была установлена химическим путем (оно инертно к действию диенофилов) и спектральными методами. Высокая склонность диена (XL) к димеризации, в отличие от диена (II), объясняется пространственным влиянием кетальной группы. Однако автор не установил структуры еще им полученных двух соединений (с т. пл. 107—108,5 и 79,5—80°C).

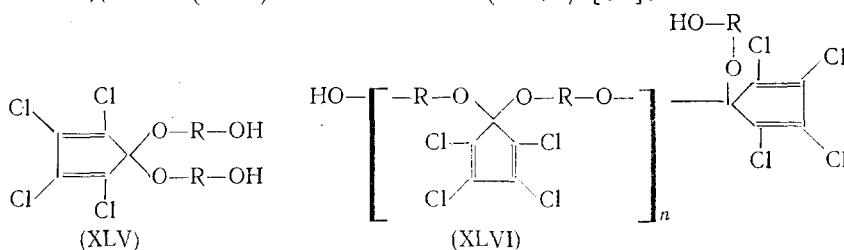
Далее, эта реакция была исследована [70] при относительно высоких температурах (55—60°C); при этом получено в основном пять соединений: (XL), (XLI), (XLII), (XLIII) и (XLIV).



С избытком гликоля и щелочи в более жестких условиях (50—120°C) образуется продукт (XLII). При повышении температуры реакции до 140°C наблюдается образование соединения (XLIV) [92]. Предполагаемый механизм реакции [70] приводится в схеме 1.

Как видно из этой схемы, автор пытается объяснить первоначальную атаку нуклеофилы с позиций  $S_N2$ -механизма, однако это невозможно, как было отмечено выше. С другой стороны, образующийся моноалкоксиинтермедиат также должен превратиться в диалкоксисоединение не по механизму  $S_N2$ , а по механизму  $S_N1$  [67, 71].

Взаимодействие ГХЦПД с многоатомными спиртами, содержащими  $\geq 2$  гидроксильных групп, соединенных с несоседними атомами углерода, приводит к образованию 5,5-бис(гидроксиалкокси)-1,2,3,4-тетрахлорцикlopентадиенов (XLV) и поликеталей (XLVI) [90]:



Соотношение полученных продуктов зависит от стехиометрии взятых в реакцию исходных компонентов.

Реакции между ГХЦПД и различными тиолами в спиртовом растворе, приводящие к 5,5-тиокеталям (XLVII), протекают аналогично реакциям ГХЦПД со спиртами [57, 94]:

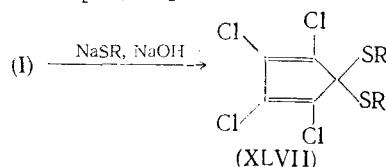
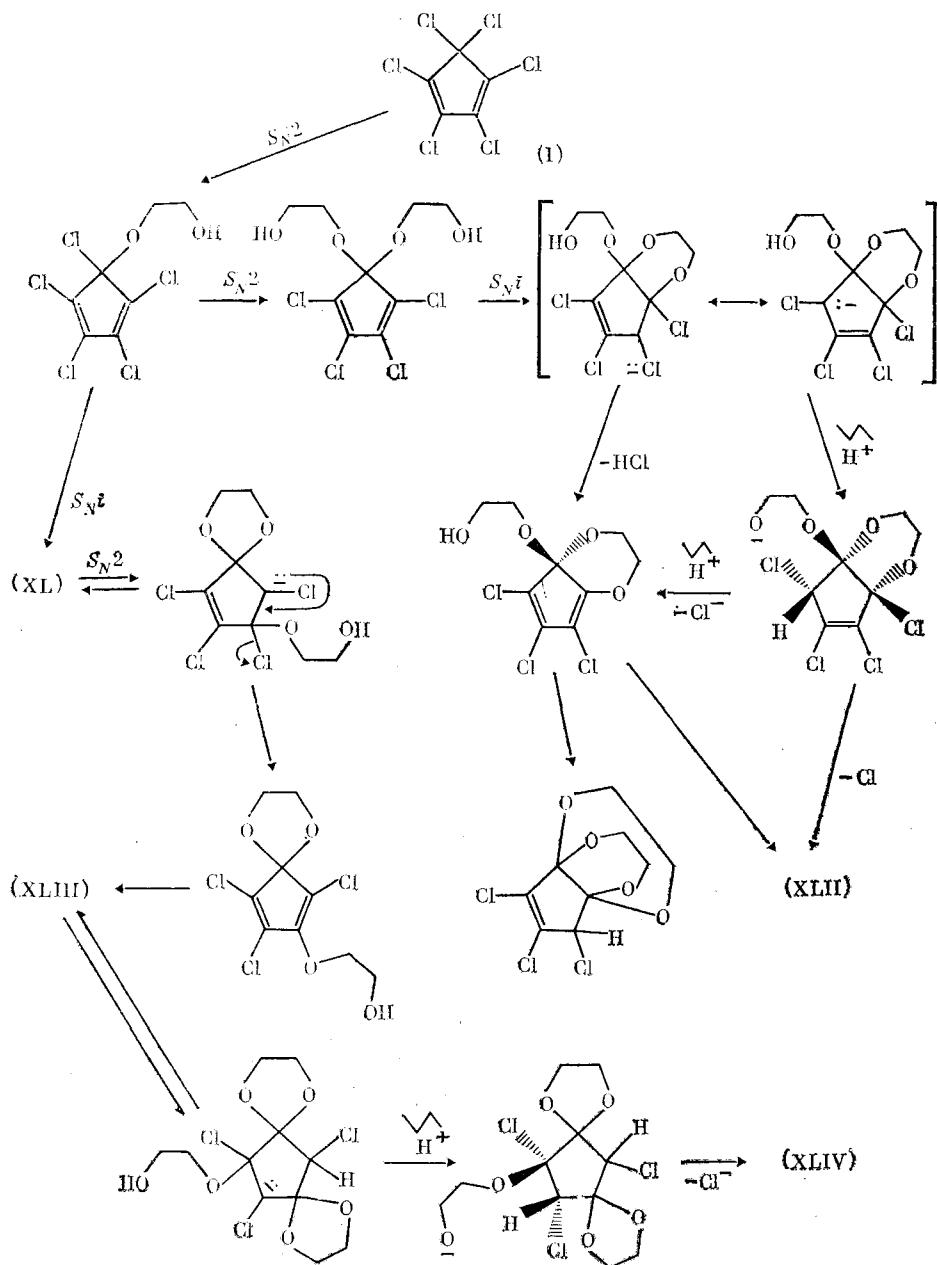
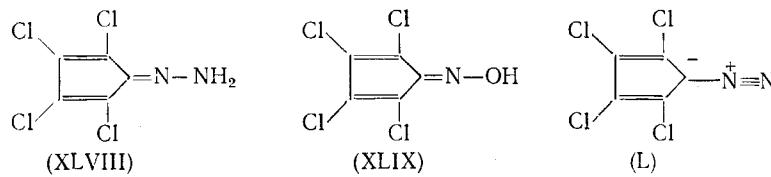


Схема 4

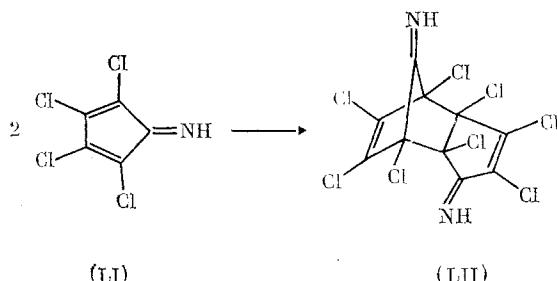


ГХЦПД активно вступает в реакции с гидразином и гидроксиламином, в результате которых образуются гидразон (XLVIII) и оксим тетрахлорцикlopентадиенона (XLIX) [95–98].

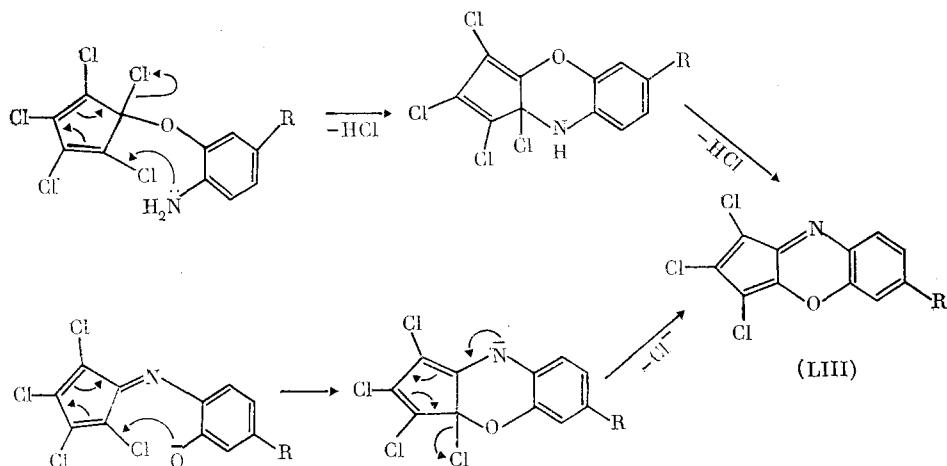


Дегидрирование продукта (XLVIII) приводит к образованию тетрахлордиазоцикlopентадиена (L) с высоким выходом. Указанные соединения в отличие от 1,2,3,4-тетрахлорцикlopентадиенона являются стабильными при комнатной температуре.

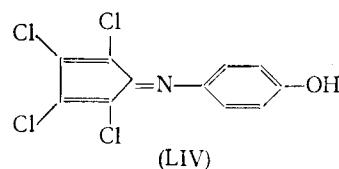
Интересно, что продукт замещения (LI), полученный взаимодействием ГХЦПД с аммиаком при низких температурах ( $\sim -70^\circ\text{C}$ ), неустойчив и в момент получения димеризуется с образованием *бис*-имина (LII) [99–100]:



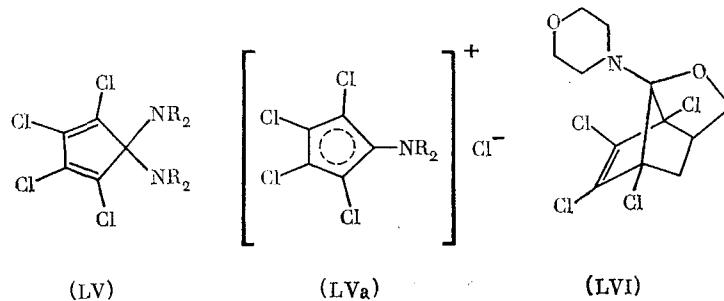
При взаимодействии ГХЦПД с *o*-аминофенолами в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  получают [101] циклопентабензоксазины (LIII). Авторы приводят два альтернативных механизма для образования продукта (LIII):



Какой из двух нуклеофильных центров ( $\text{NH}_2$  или  $\text{OH}$ ) атакует первым, доказано применением *n*-аминофенола в качестве нуклеофила, которое дает единственный продукт — *n*-гидроксиазафульвен (LIV), что говорит о доминирующей роли  $\text{NH}_2$ -группы по сравнению с гидроксилом в этой реакции:



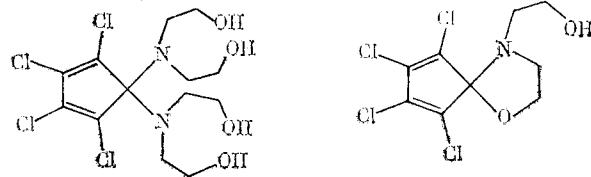
При использовании в качестве нуклеофилов вторичных аминов, таких как морфолин, пиперидин и диметиламин, образуются, как правило, 5,5-дизамещенные тетрахлорцикlopентадиены (LV), которые разлагаются при температурах плавления [102, 103].



Монозамещенный продукт (LVa) не выделен, что авторы объясняют его неустойчивостью к действию оснований.

Любопытно, что при обработке вещества (LV) аллиловым спиртом в течение 4 недель ( $25^{\circ}\text{C}$ ) происходит замена одной морфолинильной группы на аллилокси-анион с реализацией оксатрициклоценоневой структуры (LVI).

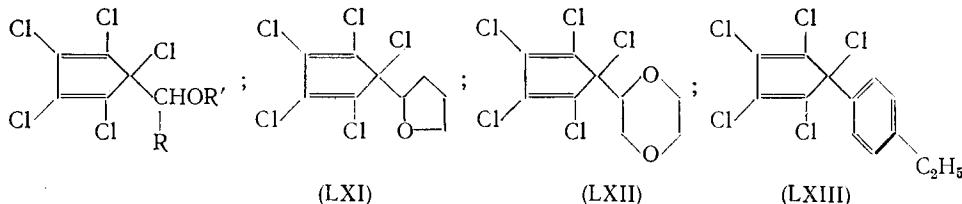
Взаимодействие диэтаноламина с ГХЦПД привело не к продукту обычного замещения (LVII), а к спиросоединению (LVIII) [104, 105]:



(LVII)

(LVIII)

5-Монофункциональнозамещенные производные ГХЦПД (LIX) — (LXIX), синтезированные с использованием фотоиницируемых радикальных реакций [106, 107], подвергаются нуклеофильному замещению с двумя типичными нуклеофилами: метилат-анионом и морфолином [45]; показано, что реакция протекает двустадийно с образованием 5,5-дизамещенных продуктов.



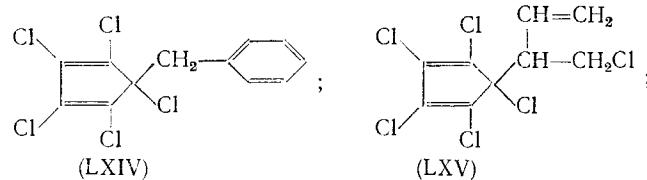
(LXI)

(LXII)

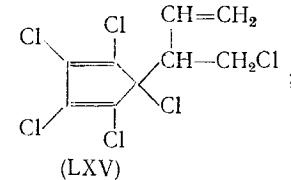
(LXIII)

(LIX):  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$

(LX):  $\text{R}=\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$

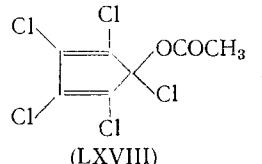


(LXIV)

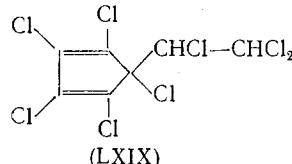


(LXVI)

(LXVII)

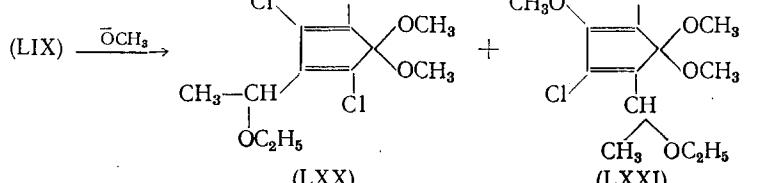


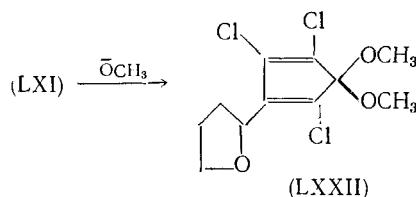
(LXVIII)



(LXX)

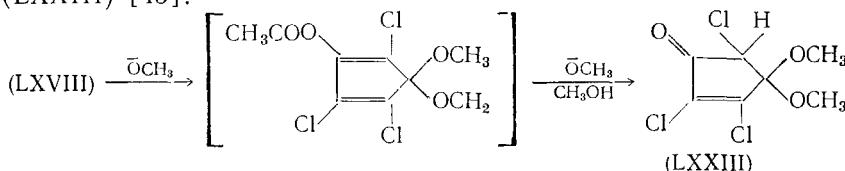
(LXXI)



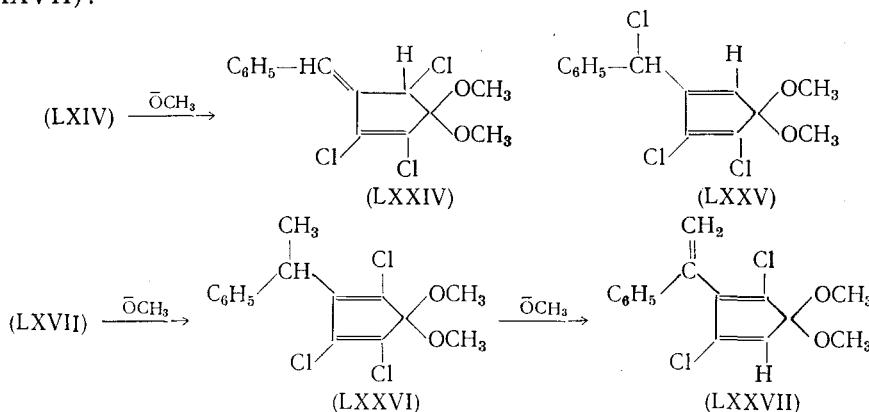


При длительном нагревании авторам удалось выделить триметокси-производное (LXXI).

5-Ацетоксипроизводное (LXVIII) легко вступает в реакцию с метилат-анионом, в результате которой с высоким выходом получается кетон (LXXIII) [45]:

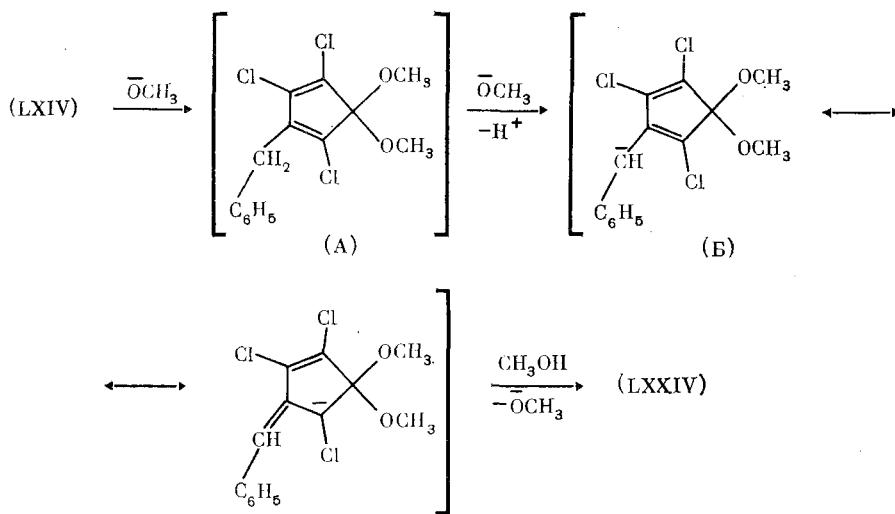


Авторы подчеркивают, что взаимодействие соединений (LXIV) и (LXVII) с алкоголятом происходит более сложно и при этом с хороши-ми выходами получаются перегруппированные продукты (LXXIV), (LXXVII):

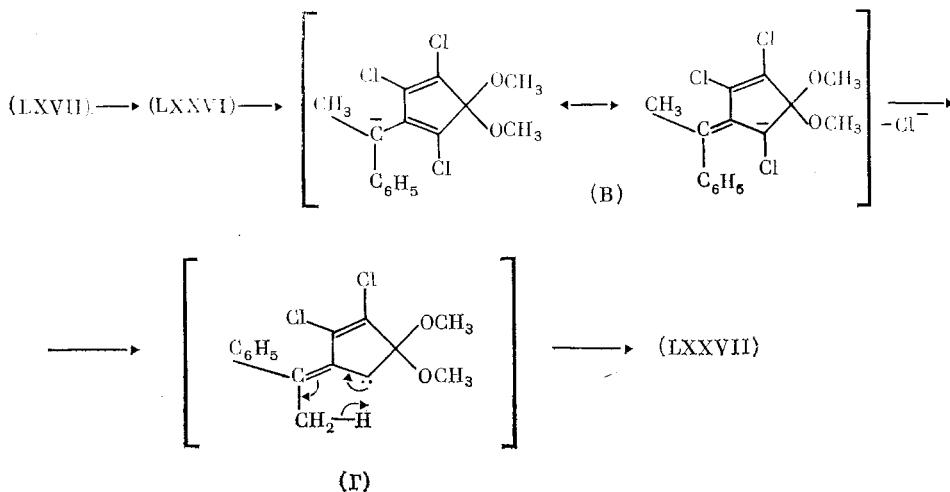


Соединение (LXXVI) в ходе реакции полностью переходит в продукт (LXXVII). На основании спектральных данных установлено, что структура (LXXIV) более вероятна, чем структура (LXXV).

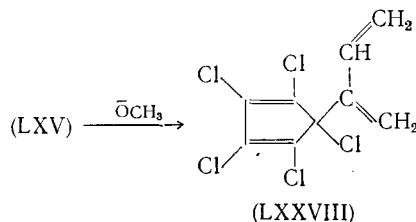
Следовательно, реакции бензильных соединений протекают необычно и проходят три стадии — метоксилирование, дегидрохлорирование и перенос водорода из заместителя в циклопентадиеновое кольцо:



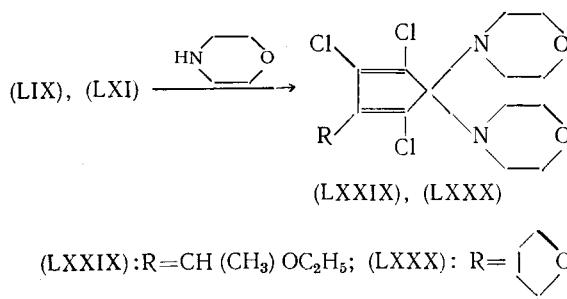
Соединение (LXXVII) также получается по вышеуказанному пути, однако дальнейшее превращение аниона (В) в карбен (Г) и 1,4-сигматропный сдвиг в последнем приводят к продукту (LXXVIII):



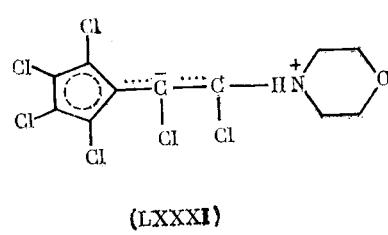
При обработке соединения (LXV) эквивалентным количеством алкоголята почти количественно получается *бис*-диен (LXXVIII) [45]:



Соединения (LIX) и (LXI) легко реагируют с морфолином, образуя 5,5-дизамещенные продукты (LXXXIX) и (LXXX):

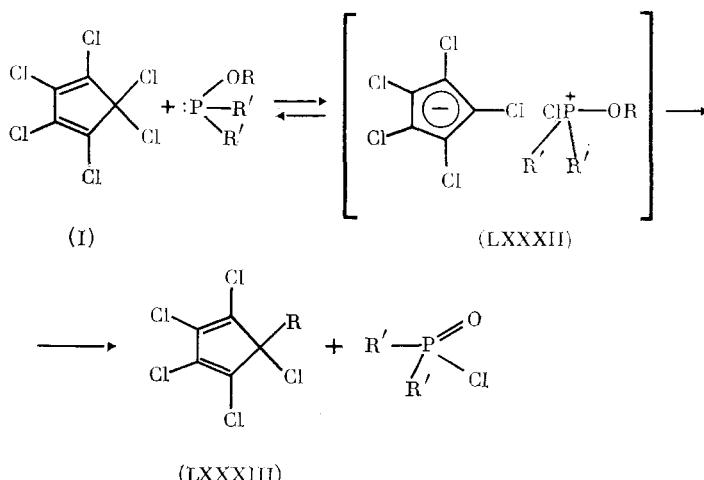


Реакция между диеном (LXIX) и морфолином протекает иначе и в результате получается темно-красный продукт, имеющий брутто-формулу  $C_{11}H_{10}Cl_6NO$ . На основании спектральных данных и физических свойств ему приписана структурная формула (LXXXI):



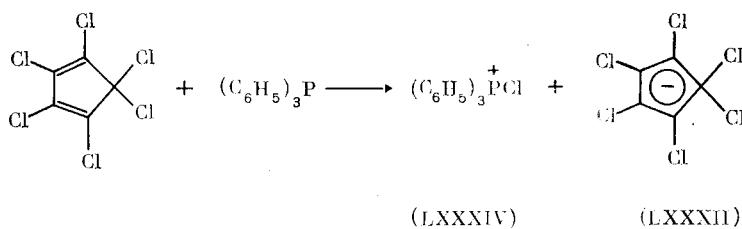
### III. ЗАМЕЩЕНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокая склонность ГХЦПД к образованию устойчивого ароматического пентахлорциклопентадиенильного аниона при взаимодействии с соединениями трехвалентного фосфора и металлогорганическими соединениями открыла новый эффективный путь к получению функционально-нозамещенных галогенциклопентадиенов [108—110] и стала толчком к развитию области галогенофильных реакций [10]. По предложенному в работе [111] механизму, указанная реакция представляет двустадийный процесс; на первой стадии происходит отрыв аллильного хлора нуклеофилом с образованием аниона пентахлорциклопентадиенилия (LXXXII), а на второй — алкилирование последнего с получением 5-алкилпентахлорциклопентадиена (LXXXIII):

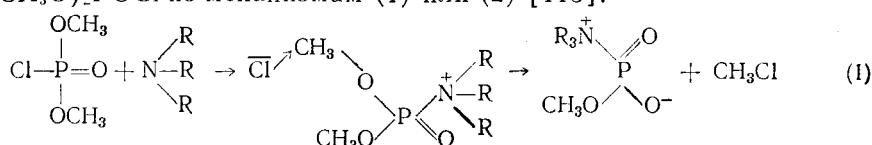


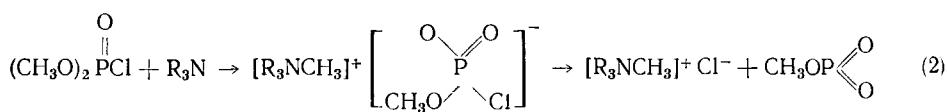
Повторное алкилирование соединения (LXXXIII) даст смесь трех изомеров: 5,5-, 1,5- и 2,5-диалкилтетрахлорциклогептадиенов. Алкилирование ГХЦПД по вышеуказанной схеме, в отличие от перегруппировки Арбузова, происходит не по механизму  $S_N2$ , что подтверждается реакцией стерически затрудненных фосфитов (трет-бутилдиметилфосфита, трет-бутилдиэтилфосфита) с ГХЦПД, приводящей к получению 5-модифицированных пентахлорциклогептадиенов.

При взаимодействии ГХЦПД с трифенилfosфином ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) методом ЯМР  $^{31}\text{P}$  зафиксирован сигнал трифенилхлорfosфониевого катиона (LXXXIV), что указывает на одновременное образование аниона (LXXXII) [112]:



Использование в качестве нуклеофила триметилfosфита привело к осмолному реакционной массы, вследствие образования в ходе реакции очень реакционноспособного интермедиата  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCl}$ . Для устранения этой трудности в реакционную смесь добавляют эквивалентное количество третичного амина [44], который разлагает нежелаемый продукт  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCl}$  по механизмам (1) или (2) [113]:

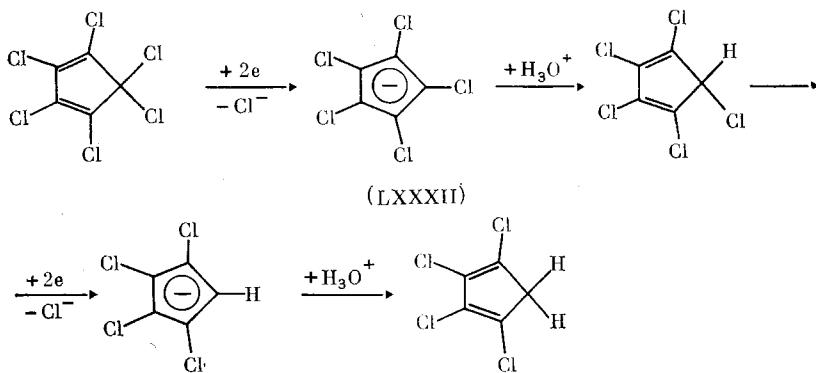




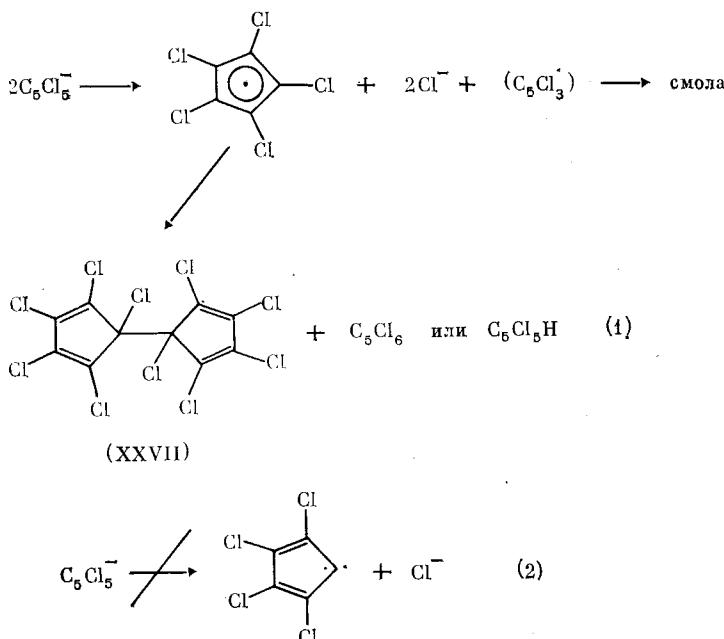
Если атом фосфора является центром нуклеофильной атаки, то реакция протекает по механизму (1).

Три-*трет*-бутилфосфит проявляет высокую активность при взаимодействии с ГХЦПД [110]. Высокая реакционная способность этого нуклеофила объясняется большим индуктивным эффектом *трет*-бутильного радикала по сравнению с нормальными алкильными, а также его большим объемом, который приводит к увеличению угла  $\text{O---P---O}$ , и приближению гибридизации валентных электронов фосфора к  $sp^3$ -типу. Это облегчает переход к четырехкоординационному состоянию.

Образование аниона (LXXXII) также доказано электровосстановлением ГХЦПД на ртутном капельном электроде в небуферных и кислых этаноловодных растворах [114, 115]:

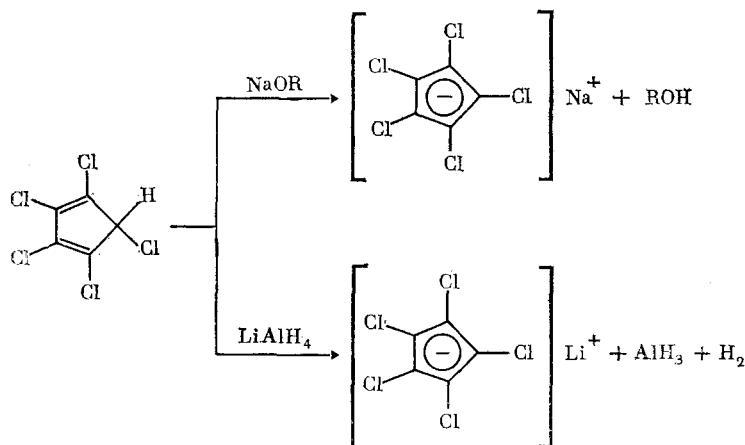


Следует отметить, что анион (LXXXII) обнаруживает низкую основность [114] и нуклеофильность [116—118], но очень быстро окисляется с образованием радикала пентахлорцикlopентадиенила, что обусловлено перекрыванием заполненных  $\pi$ -орбиталей цикlopентадиенового кольца с  $3p_y$ -орбиталами хлора, приводящим к дестабилизации  $\pi$ -орбиталей:

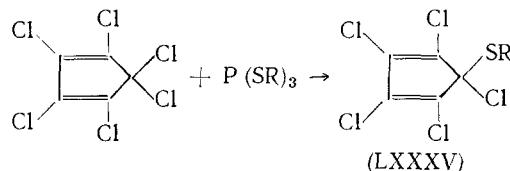


В пользу подтверждения предполагаемого механизма (1) служит выделение бис-пентахлорцикlopентадиенила (LXXVII) [116].

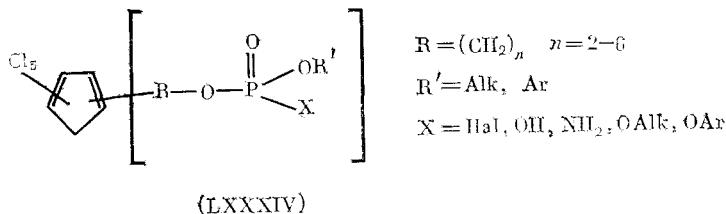
Анион (LXXXII) также легко генерируется из пентахлорцикlopентадиена взаимодействием с сильными основаниями [65, 116, 118]:



В отличие от реакции триалкилфосфита с ГХЦПД, взаимодействие последнего с триалкилиоfosфитом приводит к образованию 1,2,3,4,5-пентахлорцикlopентадиенилсульфида (LXXXV), который показывает высокую биологическую активность [119, 120]:

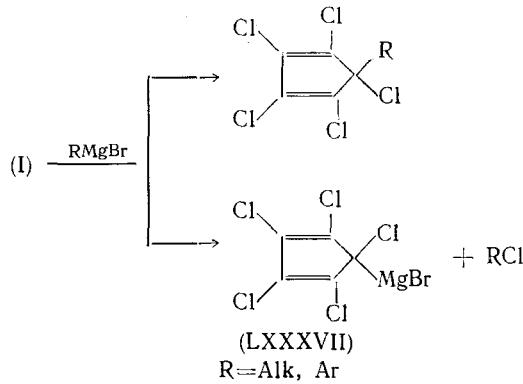


Циклические фосфиты общей формулы  $\overbrace{\text{OROPOR}'}^{\text{OROPOR}}$  при реакции с ГХЦПД, в отличие от ациклических, дают пентахлорцикlopентадиенилзамещенные фосфаты (LXXXVI) [121, 122], обладающие инсектицидной и гербицидной активностью:



(LXXXVI)

Гексахлорцикlopентадиен активно взаимодействует с реактивами Гриньяра; в результате реакции образуются монозамещенные продукты и другие побочные соединения [123, 124]:

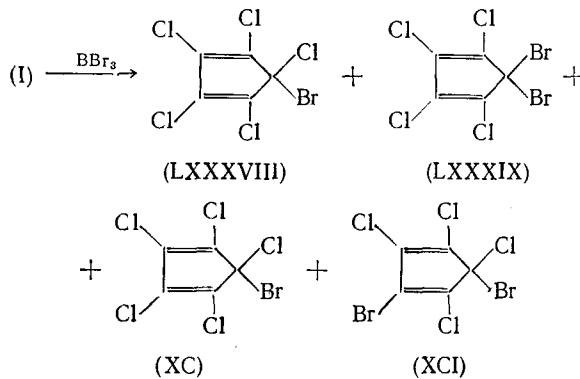


Авторам не удалось получить реагент Гриньара с ГХЦПД непосредственно взаимодействием последнего с магнием, из-за сильного осмоляния реакционной смеси. Поэтому сначала пришлось получать реагент Гриньара с галогенуглеводородами, а затем взаимодействием его с ГХЦПД синтезировать целевой продукт (LXXXVII). Установлено, что в указанной реакции один атом хлора замещается на  $MgBr$ , так как при разбавлении реакционной смеси водой образуется только 1,2,3,4,5-пентахлорциклопентадиен и небольшое количество его димера. Кроме того, из реакции выделены еще два соединения — бис-пентахлорциклопентадиенил и углеводород. Взаимодействием ГХЦПД с  $RMgBr$  и последующее перемешивание с растворами галогенуглеводородов в эфире приводит к 5,5-дизамещенным продуктам ГХЦПД [123].

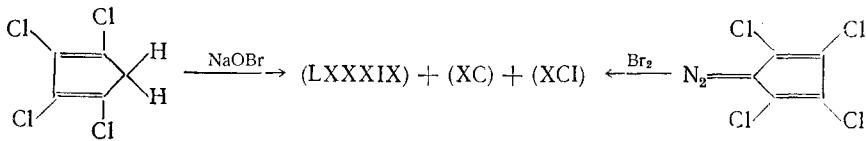
Широкие синтетические возможности хлорофильной реакции для получения новых функционально замещенных производных ГХЦПД ярко проявляются при получении смешанных полигалогенцикlopентадиенов [125—132].

За последние годы большое внимание уделяют синтезу полигалогензамещенных цикlopентадиенов, в связи с бурным развитием экологической химии и химии функционально замещенных каркасных соединений [7, 125].

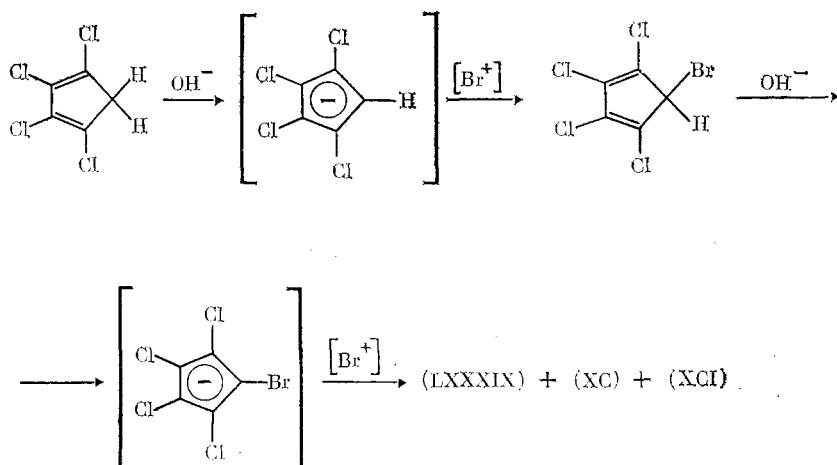
В температурном интервале 160—170°С ГХЦПД реагирует с  $PBr_3$ , образуя 5-бром-1,2,3,4,5-пентахлорцикlopентадиен [127]. Указанная реакция с  $BBr_3$  в присутствии катализитического количества  $AlBr_3$  приводит к последовательному замещению атомов хлора на бром [128, 129]. Однако в этих работах не рассматривается вопрос об изомерии смешанных полигалогенцикlopентадиенов и авторы однозначно приписывают синтезированным соединениям структуры с атомами брома при C(5). Для доказательства структур применена спектроскопия ЯМР  $^{13}C$  [125]. По данным спектроскопии надежно установлено, что продуктами реакции являются 5-бром-1,2,3,4,5-пентахлорцикlopентадиен (LXXXVIII), 5,5-(LXXXIX), 1,5-(XC), 2,5-дигромтетрахлорцикlopентадиен (XCI) и в минорном количестве продукт глубокого бромирования.



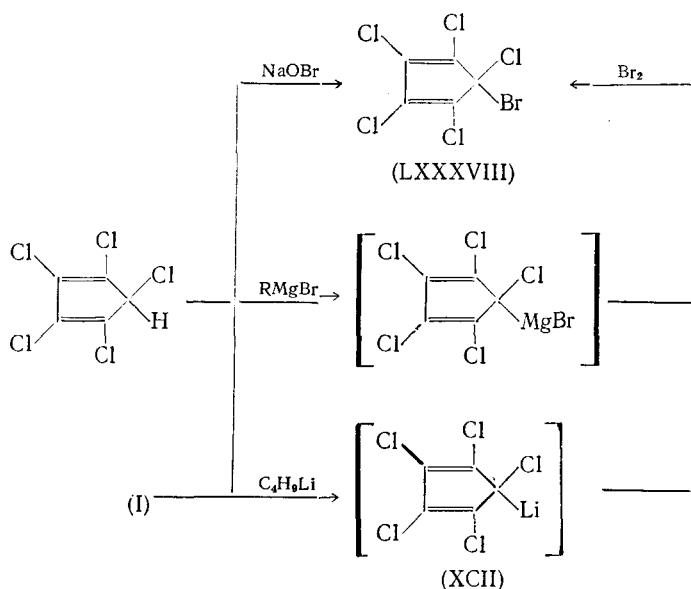
Соединения (LXXXIX), (XC) и (XCI) получены бромированием тетрахлорцикlopентадиена гиобромитом натрия или взаимодействием тетрахлордиазоцкlopентадиена с бромом [125]:



При этом получается смесь трех изомеров в приблизительно равных соотношениях. Одновременное образование трех изомеров дибромида при бромировании тетрахлорцикlopентадиена авторы объясняют [125] с помощью следующей схемы:

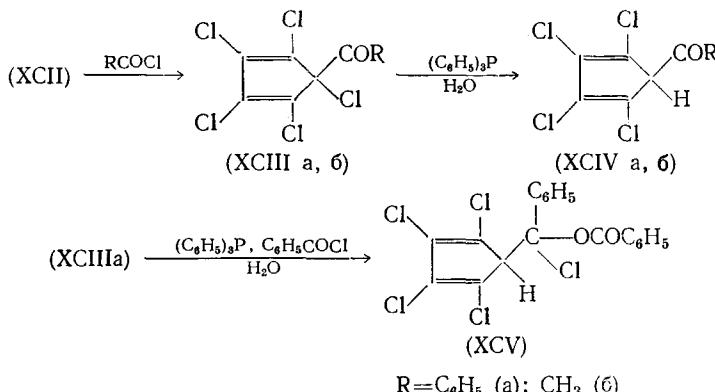
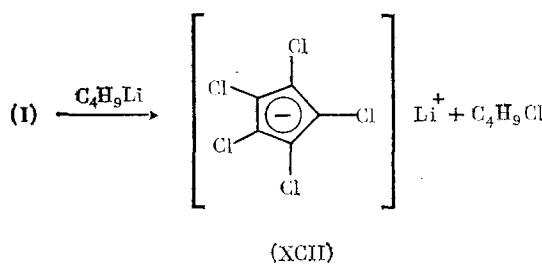


Отсутствие в продуктах реакции монобромидов с винильным атомом водорода указывает на региоселективную атаку электрофильным бромом положения 5 аниона (Д). Однако атака электрофилом аниона (Е) может протекать нерегиоселективно, в результате чего и образуется смесь трех изомеров. Монобромид (LXXXVIII) получен реакцией пентахлорцикlopентадиена с  $\text{NaOBr}$ , а также взаимодействием пентахлорцикlopентадиенилмагнийбромида или пентахлорцикlopентадиениллития с бромом [125]:



Вопреки данным работы [130], авторы [125] на основании химических превращений и метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  установили отсутствие миграции атома брома по цикlopентадиеновому кольцу в монобромиде (LXXXVIII) при нагревании и в условиях диенового синтеза.

Пента- и тетрахлорцикlopентадиениллитий широко используются при синтезе монофункциональнозамещенных производных ГХЦПД [65, 126, 133]. Разработана новая методика получения соединения (XLII) и воспроизведен ряд синтезов на его основе [126]. В отличие от известных способов генерирования соединения (XCII) с помощью амальгамы лития и  $\text{LiAlH}_4$  [118], его получают из ГХЦПД и бутиллития в пентане при  $-70^\circ\text{C}$  и сразу вовлекают в реакцию с сильными электрофилами—хлорангидридами карбоновых кислот [126], в результате чего образуются нестабильные 5-ацилпентахлорцикlopентадиены (XCIIIa, б):



Эти кетоны (XCIIfa, б) используются в синтезе без дополнительной очистки в момент их получения, как это показано на схеме.

Неожиданный результат был получен авторами [126] при восстановлении кетона (XCIIfa) трифенилfosфином в присутствии избытка хлористого бензоила. На основании спектральных данных установлено, что наряду с получением соединения (XCIVa) происходит ацилирование енольной формы кетона (XCIIfa) с промежуточным образованием тетрахлорфенилбензоилоксифульвена и присоединением к последнему хлористого водорода. Структура соединения (XCV) дополнительно установлена его встречным синтезом.

Ацетилирование тетрахлорцикlopентадиениллития (XCVI) хлористым ацетилом при  $-50^\circ\text{C}$  привело к устойчивому кристаллическому продукту (XCIXb), структура которого определена спектральными методами; например, в спектре ПМР хелатный протон находится в области  $\delta$  16,10 м. д.

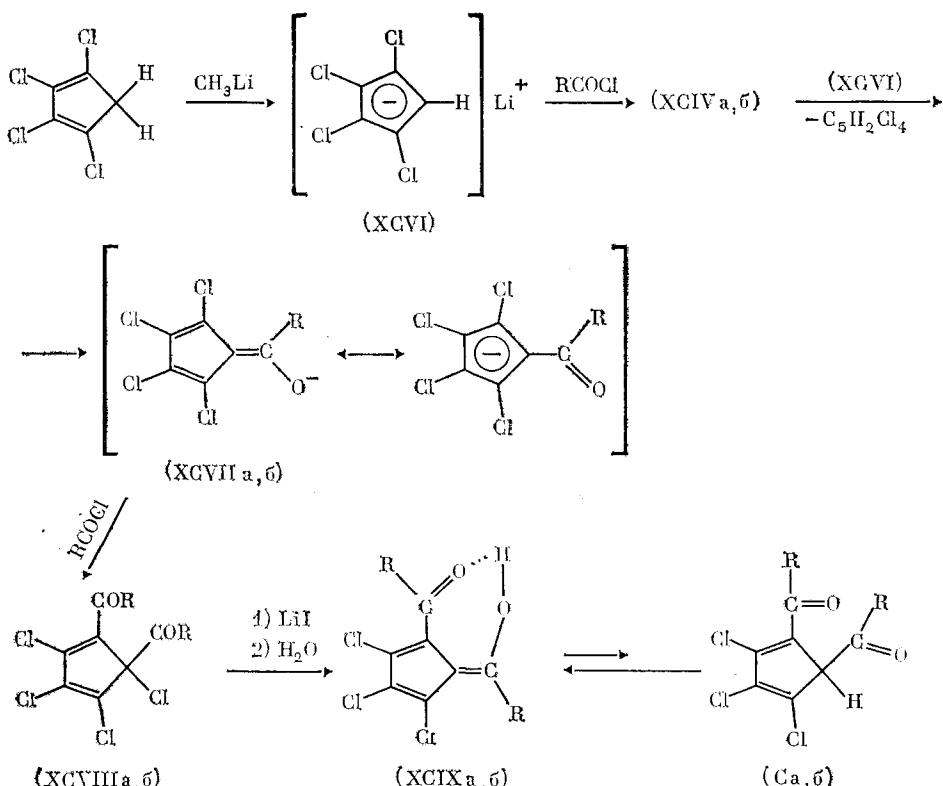
Таким образом, существующие экспериментальные данные по нуклеофильному замещению в гексахлорцикlopентадиене свидетельствуют об интересных химических свойствах этого простого по структуре соединения и позволяют выявить следующие особенности этого типа реакций.

Нуклеофильное замещение атомов хлора в ГХЦПД алкоголятами спиртов, тиолов и аминами протекает в две стадии: сперва по механизму  $S_N2'$  происходит атака анионом положения 2 в ГХЦПД, а затем по механизму  $S_N1$  — отрыв аллильного атома хлора (в положении 5) и конечным продуктом реакции являются 5,5-дизамещенные-1,2,3,4-тетрахлорцикlopентадиены.

Замещение под действием алкоголятов аллильного спирта и его производных происходит аномально с образованием 5-монозамещенных продуктов.

Замещение под действием соединений трехвалентного фосфора и металлогорганических соединений происходит с образованием ароматического пентахлорцикlopентадиенильного аниона, алкилирование которого дает 5-алкил-1,2,3,4,5-пентахлорцикlopентадиен.

Однако наряду с вышеперечисленными закономерностями, остаются еще нерешенные вопросы в этой области, в частности, отсутствие данных о механизме присоединения — отщепления по карбанионному типу ( $Ad_N$ ),



который может конкурировать с механизмом типа  $S_N2'$ , при реакции ГХЦПД с алкоголятами спиртов (при помощи механизма  $Ad_N$  хорошо объясняется [65, 71] получение 2-метокси-5,5-дифтор-1,3,4-трихлорцикlopентадиена при взаимодействии гомолога ГХЦПД — 5,5-дифтор-1,2,3,4-тетрахлорцикlopентадиена с метилат-анионом); неожиданное образование только монозамещенных продуктов при реакции ГХЦПД с некоторыми предельными спиртами [77, 78]; отсутствие кванто-химических расчетов для ГХЦПД и 5,5-диметокси-1,2,3,4-тетрахлорцикlopентадиена, при помощи которых можно было бы предсказать региоселективность реакций и т. д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schaefer L. //Chem. Commun. 1968. P. 1622.
2. Ugnade H. E., McBee E. T. //Chem. Revs. 1958. V. 58. P. 249.
3. Roberts C. W. //Chem. and Ind. 1958. P. 110.
4. Коган Л. М. //Хим. пром-сть. 1959. № 5. С. 78.
5. Мельников Н. Н., Володкович С. Д., Вольфсон Л. Г. Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 11. М.: Госхимиздат; 1962. С. 7.
6. Зефиров Н. С., Шестакова Т. Г., Кирitchenко М. А. Химия гексахлорцикlopентадиена и родственных соединений. М.: Изд-во МГУ. 1985. 212 с.
7. Кечер Р. М., Зефиров Н. С. //Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 300.
8. Smith C. W., Norton D. G., Ballard S. A. //J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 5273.
9. Sauer J., Wiest H. //Angew. Chem. 1962. B. 74. S. 353.
10. Зефиров Н. С. //Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976. С. 113.
11. Пат. 3365424 США //РЖХим. 1969, 6C356.
12. Пат 3678071 США //РЖХим. 1973, 10Н 105.
13. Пат. 3465006 США //РЖХим. 1970, 20Н156.
14. Пат. 3442977 США //РЖХим. 1970, 14С681.
15. Пат. 3442980 США //РЖХим. 1970, 14С680.
16. Пат. 3547878 США //РЖХим. 1971, 16С565.
17. Пат. 3530088 США //РЖХим. 1971, 12С410.
18. Пат. 3371097 США //РЖХим. 1969, 14С384.
19. Пат. 3532668 США //РЖХим. 1971, 15С617.
20. Пат. 3919356 США //РЖХим. 1976. 16Н161.
21. Пат. 3305391 США //РЖХим. 1968, 21С1000.

22. Пат. 3793301 США//РЖХим. 1974, 24Н680.

23. Пат. 3591587 США//РЖХим. 1972, 5Н324.

24. Пат. 3449422 США//РЖХим. 1970, 18Н330.

25. Пат. 3622628 США//РЖХим. 1972, 19Н241.

26. Пат. 3932512 США//РЖХим. 1976, 19О74.

27. Пат. 3678087 США//РЖХим. 1973, 10Н584.

28. Пат. 289240 США//РЖХим. 1960, 74670.

29. Пат. 3196191 США//РЖХим. 1975, 15Н132.

30. Беликова Н. А., Вольфсон Л. Г., Кузнецова К. В. и др.//Журн. общ. химии. 1959. Т. 29. С. 3583.

31. Пат. 2894993 США//РЖХим. 1960, 74671.

32. Пат. 2875119 США//РЖХим. 1960, 78574.

33. Пат. 2905725 США//РЖХим. 1960, 93704.

34. Пат. 1050332 ФРГ//РЖХим. 1960, 89879.

35. Пат. 1044074 ФРГ//РЖХим. 1960, 89609.

36. Пат. 2882279 США//РЖХим. 1960, 97904.

37. Пат. 2860161 США//РЖХим. 1960, 36071.

38. Пат. 2875123 США//РЖХим. 1960, 54033.

39. Пат. 257706 Австралия//РЖХим. 1967, 11Н501.

40. 3396201 США//РЖХим. 1969, 18Н608.

41. Пат. 3152103 США//РЖХим. 1966, 6С190.

42. Грин М. Б., Хартиян Г. С., Вест Т. Ф.//Пестициды и защита растений. М.: Колос, 1979.

43. Мельников Н. Н., Либман Б. Я., Кечер Р. М.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 268.

44. Володкович С. Д., Мельников Н. Н., Хаскин Б. А.//Журн. орг. химии. 1967. Т. 3. С. 1229.

45. Зефиров Н. С., Кирпиченок М. А., Шестакова Т. Г.//Там же. 1983. Т. 19. С. 535.

46. Пат. 2897240 США//РЖХим. 1960, 74670.

47. Mackenzie K.//J. Chem. Soc. 1962. P. 457.

48. Adams C. H., Mackenzie K.//J. Chem. Soc. C. 1969. P. 480.

49. Fawcett F. S.//Chem. Revs. 1950. V. 47. P. 219.

50. Schollkopf U.//Angew. Chem. 1960. B. 72. S. 147.

51. Applegquist D. E., Roberts J. D.//Chem. Revs. 1954. V. 54. P. 1065.

52. Исмаилов С. А. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ им. В. И. Ленина, 1980.

53. Jung M. E., Hudspeth J. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4309.

54. Jung M. E., Hudspeth J. P.//Ibid. 1980. V. 102. P. 2463.

55. Newcomer J. S., McBee E. T.//Ibid. 1949. V. 71. P. 946.

56. Пат. 2562893 США//С. А. 1952. V. 46, 1587.

57. Пат. 2697103 США//С. А. 1955. V. 49, 15956.

58. Dickman J.//J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 2880.

59. Hoffman R. W., Hauser H.//Tetrahedron. 1965. V. 21. P. 891.

60. Krynnitsky J. A., Bost R. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 1918.

61. Арбазов Б. А., Экснер О., Тимошева А. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1246.

62. Van de Mieroop W., Lenstra A. T.//Cryst. Struct. Communs. 1978. V. 7. P. 577.

63. McBee E. T., Meyers R. K., Baranaukas C. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 86.

64. Mackenzie K., Gong P. R.//J. Chem. Soc. C. 1970. P. 1242.

65. McBee E. T., Smith D. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 389.

66. Breslow R., Hill R., Wassermann E.//Ibid. 1964. V. 86. P. 5349.

67. McBee E. T., Grain D. L., Grain R. D. et al.//Ibid. 1962. V. 84. P. 3557.

68. Исмаилов С. А.//Журн. орг. химии. 1986. Т. 22. С. 2010.

69. Prins H. J.//Rec. trav. chim. 1946. V. 65. P. 455.

70. Chang W.-H.//J. Chem. Soc. 1965. P. 4744.

71. Billot P. C., Barker R. C., Mackenzie K., Young P. R.//Tetrahedron Lett. 1973. P. 3059.

72. McBee E. T., Idol J. D., Roberts C. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4375.

73. McBee E. T., Roberts C. W., Idol J. D.//Ibid. 1955. V. 77. P. 4942.

74. Besford L. S., Cookson R. C., Cooper J.//J. Chem. Soc. 1967. P. 1385.

75. Lemal D. M., Gosselink E. P., McGregor S. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 582.

76. Пат. 3141907 США//РЖХим. 1967, 4Н 303.

77. Пат. 2946674 США//РЖХим. 1961, 21Л 419.

78. Dobinson B., Dubsky G. J., Stark B. P.//J. Chem. Soc. 1965. P. 7141.

79. Пат. 2918479 США//РЖХим. 1961, 15Л 195.

80. Пат. 2989543 США//РЖХим. 1962, 24Л 507.

81. Пат. 3385867 США//РЖХим. 1972, 1Н 257.

82. Крон В. А., Крон Е. А., Степанов Д. Е., Калабина А. В. А. с. 239320 СССР//Б. И. 1969. № 11.

83. Исмаилов С. А., Салахов М. С., Байрамов А. А.//Журн. орг. химии. 1982. Т. 18. С. 1552.

84. Салахов М. С., Исмаилов С. А.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. С. 478.

85. Jung M. E., Light L. A.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 1084.

86. Chang W.-H.//Chem. and Ind. 1964. P. 709.

87. Mackenzie K.//J. Chem. Soc. 1964. P. 5710.

88. *Chang W.-H.*//Chem. and Ind. 1964. Р. 1491.

89. Пат. 3429898 США//РЖХим. 1970, 8Н 169.

90. Пат. 3358039 США//РЖХим. 1975, 22Н 146.

91. *Chang W.-H.*//J. Chem. Soc. 1965. Р. 4605.

92. *Chang W.-H.*//Ibid. 1965. Р. 2305.

93. Пат. 3419552 США//РЖХим. 1970, 11Н 328.

94. *Володкович С. Д., Безобразов Ю. И., Щербакова Г. Д.* А. с. 197546 СССР//Б. Н. 1967. № 13.

95. *Friedrich K., Bott K.*//Chem. Ber. 1964. В. 97. С. 735.

96. *Disselnkotter H.*//Angew. Chem. 1964. В. 76. С. 430.

97. Пат. 3141043 США//РЖХим. 1966, 8Н 514.

98. Пат. 24059 Япония//РЖХим. 1969, 21Н 558.

99. Пат. 3320316 США//РЖХим. 1968, 23Н 304.

100. Пат. 3433876 США//РЖХим. 1970, 12Н 1052.

101. *John G., Martin L.*//Chem. and Ind. 1974. Р. 379.

102. *McBee E. T., Stoffer J. O., Braendlin H. P.*//J. Amer. Chem. Soc. 1962. В. 84. Р. 4540.

103. Пат. 3136764 США//РЖХим. 1966. 6Н 431.

104. *Marvan K. R., John W. E.*//Can. J. Chem. 1964. В. 42. Р. 1500.

105. Пат. 3264319 США//РЖХим. 1967. 21Н 501.

106. *Зефиров Н. С., Кирпиченок М. А., Шестакова Т. Г.*//Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. С. 890.

107. *Зефиров Н. С., Кирпиченок М. А., Шестакова Т. Г.*//Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. С. 246.

108. Пат. 3933922 США//РЖХим. 1976, 18О375.

109. Пат. 3799994 США//РЖХим. 1975. 2О292.

110. *Mark V., John R.*//J. Org. Chem. 1964. В. 29. Р. 1006.

111. *Mark V.*//Tetrahedron Lett. 1961. Р. 295.

112. *Тимохин Б. В., Крон В. А., Дудникова В. И.*//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1415.

113. *Todd R.*//J. Chem. Soc. 1950. Р. 2023.

114. *Феоктистов Л. Г., Солонарь А. С.*//Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. С. 986.

115. *Феоктистов Л. Г., Солонарь А. С., Ляликов Ю. С.*//Там же, 1967. Т. 37. С. 983.

116. *Wulfsberg G., West R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1972. В. 94. Р. 6069.

117. *Wulfsberg G., West R.*//Ibid. 1971. В. 93. Р. 4085.

118. *Halling R. A.* Diss. Abstr. 1966. В. 27(2). Р. 409.

119. Пат. 3106586 США//РЖХим. 1965, 23Н 416.

120. Пат. 3141907 Пат. США//РЖХим. 1967, 4Н 303.

121. Пат. 3277211 США//РЖХим. 1968, 6Н 697.

122. Пат. 3482019 США//РЖХим. 1975. 8О327.

123. *Riemschneider R., Nehring R.*//Monatsh. Chem. 1963. В. 94. С. 74.

124. *Володкович С. Д., Мельников Н. Н., Шестакова С. И.*//Журн. орг. химии. 1971. Т. 7. С. 723.

125. *Зайчикова Л. С., Шестакова Т. Г., Зык Н. В.*//Там же. 1981. Т. 17. С. 1879.

126. *Кирпиченок М. А., Шестакова Т. Г., Зефиров Н. С.*//Там же. 1981. Т. 17. С. 2108.

127. Пат. 3420900 США//РЖХим. 1970, 10Н 622.

128. *Крон В. А., Крон Е. М., Борисова Г. А. и др.*//Основной органический синтез и нефтехимия. Вып. 5. Ярославль: Тр. Ярославского политех. ин-та. 1976. С. 73.

129. *Крон В. А., Крон Е. М., Борисова Г. А., Калабина А. В.* А. с. 472118 СССР//Б. И. 1975. № 20. С.60.

130. *Williamson K. L., Hsu Li Y.-F., Lacko R., Chung He Voun.*//J. Amer. Chem. Soc. 1969. В. 91. Р. 6129.

131. *Roedig A., Ziegler H.*//Z. Naturforsch. 1961. В. 16b. С. 279.

132. *Pews R. G., Roberts C. W., Hand C. R.*//Tetrahedron. 1973. В. 29. Р. 1259.

133. *Riemschneider R., Engelmann G., Rosswitz K.*//Z. Naturforsch. 1956. В. 11b. С. 172.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР, Сумгайт