

УДК 547.315.2'32—34+541.571.3

© 1991 г.

**1,3-АЛКАДИЕНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В РЕАКЦИЯХ
С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

Христов В. Х., Ангелов Х. М., Петров А. А.

Обобщены литературные данные по направлению присоединения электрофильных реагентов к 1,3-алкадиенам и их производным. Обсуждены хемо-, регио- и стереоселективность этих реакций, их механизмы и направления использования в органическом синтезе.

Библиография — 308 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	69
II. Присоединение соединений с электрофильным атомом галогена	70
III. Присоединение соединений с электрофильным атомом водорода	83
IV. Присоединение соединений с электрофильным атомом углерода	87
V. Присоединение соединений с электрофильным атомом серы или ее аналогов	89
VI. Присоединение соединений с электрофильным атомом азота	94
VII. Заключение	96

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия 1,3-алкадиенов в течение более чем ста лет является предметом неослабного внимания исследователей [1—3]. Работы в этой области стимулируются как развитием теоретических основ органической химии, связанных с объяснением способности 1,3-алкадиенов вступать в реакции сопряженного 1,4-присоединения, так и потребностями техники в мономерах для получения различных видов каучука и других синтетических материалов.

Большинство фундаментальных вопросов химии 1,3-алкадиенов решались вплоть до 50-х гг. нашего века на экспериментальном уровне, не обеспечивающем достоверность особенно количественных данных, а именно без применения физических методов разделения и определения строения продуктов реакции. Поэтому в последующие годы пришлось заново изучать многие, даже самые простые их превращения с применением хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. В результате получены новые данные, потребовавшие теоретического осмысления.

Некоторые разделы химии алкадиенов, как, например, галогенирование, получили в последние десятилетия особенно широкое развитие в связи с выявившимися новыми возможностями в технике. Известные еще с 30-х гг. реакции хлорирования 1,3-бутадиена и дегидрохлорирования его дихлоридов легли в основу нового метода получения хлоропрена в промышленности [4].

В результате, особенно в последние 20 лет, в химии 1,3-алкадиенов накопился большой фактический материал, который еще не был обобщен ни в монографиях, ни в журнальной обзорной литературе.

Для 1,3-алкадиенов наиболее характерны реакции с электрофильными реагентами наряду с реакциями радикального присоединения и пе-

рициклическими процессами по схемам 4:1 (гетероциклизация), 4:2 (димеризация и диеновый синтез) и 4:4 (катализическая димеризация).

Реакции присоединения электрофильных реагентов к непредельным соединениям — хорошо изученная область органической химии [1—3]. Большая часть из них протекает по двуступенчатому механизму A_E2 . Имеет ли интермедиат форму карбениевого или ониевого ионов, зависит от природы реагента и субстрата. В литературе имеются также данные, свидетельствующие о возможности существования и других интермедиатов, в частности, незаряженных [2, 3]. Иногда предлагается и другой механизм электрофильного присоединения A_E3 [1].

Реакции электрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам подчиняются закономерностям, наблюдаемым и в случае алkenов, однако наличие еще одной сопряженной двойной связи оказывает влияние на их хемо-, регио- и стереоселективность [5—9].

В соответствии с общей теорией электрофильного присоединения ориентация, которую можно ожидать при атаке электрофилом молекулы сопряженного алкадиена, должна проходить по тому крайнему углеродному атому, который образует наиболее стабильный интермедиат с делокализацией положительного заряда по всей аллильной системе. Второй этап — присоединение нуклеофильной частицы — может происходить по одному или другому электрофильному центру в зависимости от электронного и пространственного окружения сопряженной системы (включая растворитель, катализатор).

Электрофильное присоединение может сопровождаться замещением водорода обычно у крайнего углеродного атома системы, а в случае гомологов 1,3-бутадиена аллильным замещением с перегруппировкой (реакция Львова-Тищенко). Хотя углубленное исследование механизма этих реакций и не проводилось, вряд ли можно сомневаться в их электрофильном механизме: первая реакция аналогична «ароматическому» замещению, вторая — характерное для карбениевых ионов депротонирование.

Материал, ранее рассмотренный в доступных обзорах или монографиях, нами приводится только фрагментарно со ссылкой на опубликованные обзоры. Библиография доведена до 1989 г. Химия циклоалкадиенов и карбофункционально замещенных алкадиенов в этом обзоре не рассматривается.

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ АТОМОМ ГАЛОГЕНА

К соединениям, содержащим электрофильный атом галогена, относятся свободные галогены, гипогалогениты (кислоты, их эфиры и смешанные ангидриды) и N-галогенамиды. Все эти соединения могут реагировать с непредельными соединениями по радикальному или по электрофильному механизмам в зависимости от их строения и условий проведения реакций. Во многих случаях различия в хемо-, регио- и стереоселективности присоединения позволяют делать однозначные заключения о механизме реакций. Все описанные реакции 1,3-алкадиенов с N-галогенамидами проводились в условиях радикального присоединения [10] и потому в этом обзоре не рассматриваются.

1. Галогенирование

Галогенирование — наиболее исследованная область реакций электрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам. Оно обычно проводится свободными галогенами (кроме фтора) в инертных растворителях (CH_2Cl_2 , CCl_4) при -20 — 0°C .

Изучено взаимодействие 1,3-алкадиенов с фтором, хлором, бромом, иодом, а также со смешанными галогенами — фторхлором, фторбромом, хлорбромом, хлориодом. Обширные исследования в этой области проведены в 70—80-е гг. В. Л. Хисли с соавт.

Реакцию 1,3-бутадиена с фтором удалось успешно провести только в 1984 г. [11]. Направление фторирования зависит от природы фторирующего реагента: при фторировании с помощью XeF_2 образуется преимущественно 1,2-аддукт (на 87%), при фторировании с помощью $PhIF_2$ — преимущественно 1,4-аддукт (на 64%). Реакция проходит, по мнению исследователей, через карбениевый интермедиат. Наряду с присоединением фтора наблюдается и замещение фтором водорода.

Взаимодействие 1,3-бутадиена с хлором изучалось еще в прошлом веке [12]. Однако подробные данные по направлению хлорирования впервые опубликованы лишь в 1930 г. [13], после чего эта реакция стала предметом многочисленных исследований [14—27]. Обычно *транс*-1,4-дихлор-2-бутен получается в несколько большем количестве, чем 3,4-дихлор-1-бутен, однако если хлорирование проводится в условиях, исключающих радикальный механизм и взаимные превращения образующихся дихлоридов, то они образуются в соотношении 1:2 [21]. Оба дихлорида претерпевают изомеризацию при нагревании в присутствии $ZnCl_2$. Равновесная смесь содержит около 70% 1,4-дихлор-2-бутена [18]. В присутствии металлокомплексных катализаторов, например нафтилата меди, 1,4-дихлорид изомеризуется в 3,4-дихлор-1-бутен [20].

При обычном хлорировании 1,3-бутадиена выход дихлоридов не превышает 40%, так как в значительном количестве получаются тетрахлориды и, по-видимому, высшие теломеры. Путем подбора условий хлорирования и применения специальных добавок, среди которых чаще других используют хлориды металлов и различные амины и фосфины, выход дихлоридов может быть доведен до 97% [23, 24].

Несколько исследований посвящено кинетике хлорирования 1,3-бутадиена [19, 25—27]. Установлено, что образование изомерных дихлоридов происходит по различным кинетическим законам: 1,4-дихлор-2-бутена по уравнению 2-го порядка, а 3,4-дихлор-1-бутена по уравнению 3-го порядка, причем активационные параметры в последнем случае не свидетельствуют об образовании ионного интермедиата. Из этого следует, что механизм присоединения хлора к 1,3-алкадиенам более сложен, чем предполагалось ранее: возможно, что 1,4-присоединение в той или иной степени происходит по радикальному механизму [19, 21].

Бромирование 1,3-бутадиена является одной из наиболее изученных реакций этого вещества [14, 28—41].

Механизм присоединения брома зависит от разбавления: при низких концентрациях (0,02—0,04 моль/л) он электрофильный, при высоких концентрациях — радикальный [36]. В условиях, обеспечивающих электрофильный механизм, наблюдается на 57% в CCl_4 и на 24% в CH_2Cl_2 1,2-присоединение. В обычных условиях образуется преимущественно (на 60%) *транс*-1,4-дигром-2-бутен. *цис*-1,4-Дигром-2-бутен не обнаружен ни в одном случае. 3,4-Дигром-1-бутен способен медленно уже при комнатной температуре и быстро при нагревании превращаться в равновесную смесь, содержащую около 80% *транс*-1,4-дигром-2-бутена. Поэтому соотношение между изомерными дигромидами (в отличие от изомерных хлоридов) сильно зависит от условий бромирования, в частности от природы растворителя.

В последнее время в литературе появились данные по бромированию 1,3-бутадиена комплексно связанным бромом — с помощью диоксандибромида [39], пиридиндибромида, трибромида пиридиния [40], трибромида тетрабутиламмония [41].

В первом случае наблюдается примерно то же соотношение между продуктами присоединения, как и при бромировании молекулярным бромом. При бромировании пиридиндибромидом, пиридинийтрибромидом, тетрабутиламмонийтрибромидом образуется преимущественно 3,4-дibром-1-бутен. Это указывает на то, что амин принимает участие в переходном состоянии или (и) в образовании интермедиата. Подробно исследована кинетика реакции бромирования ионом Br_3^- и высказаны соображения о распределении электронной плотности в интермедиате [41].

При действии на 1,3-бутадиен метилгипохлорита и BF_3 в CH_2Cl_2 происходит присоединение в 1,2- и 1,4-положения фторхлора и метилгипохлорита. Количество аддуктов обоих типов близки между собой. В CCl_4 выход фторхлоридов по сравнению с метоксихлоридами значительно возрастает. Присоединение фторхлора в 1,2-положение строго отвечает правилу Марковникова, причем значительно превалирует над 1,4-присоединением (с образованием *транс*-1-фтор-4-хлор-2-бутена). В CH_2Cl_2 соотношение 1,2- : 1,4- $\approx 2 : 1$, в CCl_4 3 : 1 [42].

Аналогично при действии на 1,3-бутадиен метилгипобромита и BF_3 происходит присоединение к углеводороду фторброма. Выход фторбромидов в этом случае меньше, чем бромэфиров. Соотношение между 1,2- и 1,4-аддуктами изменяется в пользу первых (1,2- : 1,4- = 4 : 1) [42]. Предполагается, что в реакции имеет место образование комплекса $\text{BF}_3\text{Hal}^+\text{OR}^-$, ониевые комплексы которого с 1,3-бутадиеном способны подвергаться атаке как ионом фтора, так и метоксильным ионом.

В реакции 1,3-бутадиена с хлорбромом образуется смесь 4-бром-1-хлорбутена и 4-бром-3-хлор-1-бутена в отношении 73 : 27 [43]. При действии же на 1,3-бутадиен $\text{BuN}_3/\text{BrCl}_2$ происходит только 1,2-присоединение хлорброма, причем наряду с образованием аддукта по правилу Марковникова (84%) образуется и продукт с ориентацией против этого правила (16%) [43, 44]. Предполагается, что в этом случае реакция проходит с образованием трехцентрового интермедиата с делокализованным положительным зарядом, который затем атакуется ионом хлора.

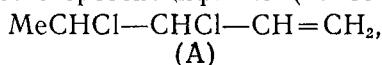
Хлорид присоединяется к 1,3-бутадиену с образованием 1,4- и 1,2-аддуктов в отношении 4 : 1, что, вероятно, очень близко к равновесному соотношению [45, 46].

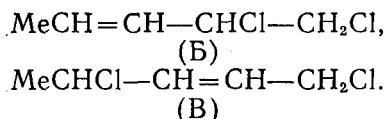
Иодирование 1,3-бутадиена протекает региоселективно с образованием *транс*-1,4-диод-2-бутена [47]. Анионотропные системы с аллильным иодом исключительно лабильны и потому здесь, скорее всего, имеет место термодинамический контроль.

Следовательно, при переходе от фтора к иоду количество 1,4-аддукта возрастает. По-видимому, решающее влияние здесь оказывает положение системы относительно состояния равновесия, т. е. соотношение между кинетическим и термодинамическим контролем [5].

В литературе имеются попытки связать стереохимию присоединения галогенов к 1,3-алкадиенам с возможностью процессов переориентации и ротации в переходном состоянии [48]. Допускается и возможность присоединения галогенов с образованием неионного циклического интермедиата, не требующего интенсивной сольватации, что согласуется с наблюдаемой стереоспецифичностью этой реакции [35].

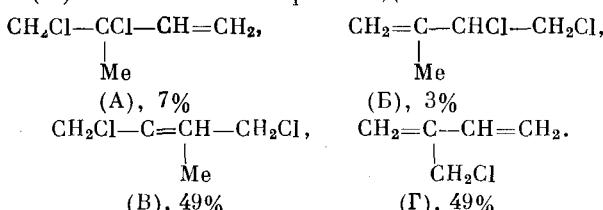
Направление электрофильного хлорирования пиперилена сильно зависит от его конфигурации и полярности растворителя. *цик*-Пиперилен в CCl_4 образует дихлориды (А), (Б), (В) в соотношении 29 : 20 : 46; в CH_2Cl_2 — в соотношении 10 : 47 : 43. *транс*-Пиперилен в CCl_4 дает те же дихлориды в соотношении 4 : 47 : 49, а в CH_2Cl_2 — в соотношении 2 : 66 : 32. 3,4-Присоединение стереоспецифично (на 89—95% анти) [48, 49].





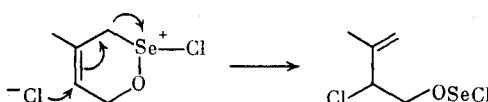
При электрофильном бромировании пиперилена происходит преимущественно образование *транс*-1,4-дибром-2-пентена [50]. Аддукт по внутренней двойной связи, особенно в случае *транс*-пиперилена, присутствует в продуктах реакции в небольших количествах (присоединение — *анти*). Таким образом, галоген-ониевый комплекс по терминальной двойной связи как при хлорировании, так и при бромировании, оказывается значительно более устойчивым, чем такой же комплекс по внутренней связи.

Хлорирование изопрена проходит в значительной мере как замещение водорода хлором по схеме реакции Львова-Тищенко с образованием 2-хлорметил-1,3-бутадиена [21, 51—55]. Среди аддуктов 1,4-дихлор-2-метил-2-бутен (В) значительно преобладает



В литературе имеются указания об образовании в процессе хлорирования изопрена и другихmonoхлоридов, которые могут быть продуктами элиминирования HCl из дихлоридов или продуктами «ароматического» хлорирования [54]. Интересно отметить, что при нагревании 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена в присутствии каталитических количеств хлорида меди и медной пыли при 140°С образуется смесь, содержащая около 45% дихлорида (Б) и всего около 3% дихлорида (В) [53].

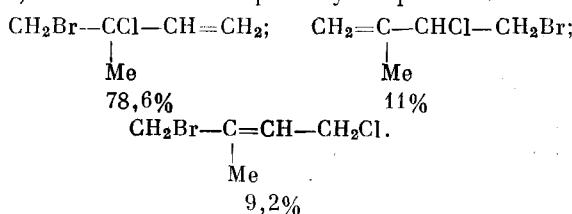
При хлорировании изопрена с помощью SeOCl_2 в CH_2Cl_2 образуется 1,4-дихлор-2-метил-2-бутен (39%, смесь *E*- и *Z*-изомеров в отношении 2:1) и 3-хлор-2-метил-1-бутен-4-ол (28%). Образование последнего авторы объясняют перегруппировкой интермедиата [55]



Бромирование изопрена описано во многих работах, начиная с 1898 г. [40, 50, 56—59]. Превалирующим продуктом реакции здесь является *транс*-1,4-дибром-2-метил-2-бутен (71%). Количество 3,4-дибром-3-метил-1-бутена в смеси дибромидов около 21%. *цик*-1,4-Дибром-2-метил-2-бутен и 3,4-дибром-2-метил-1-бутен присутствуют в смеси в количестве нескольких процентов (5 и 3% соответственно).

При бромировании изопрена с помощью SeOB_2 образуется 1,4-дибром-2-метил-2-бутен в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (2:1) [55].

Хлорбром присоединяется к изопрену при действии $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BrCl}_2$ преимущественно в 1,2-положение по правилу Марковникова.



Реакции присоединения галогенов к 2,4-гексадиену представляют существенный интерес для выяснения стереохимических особенностей механизма присоединения, поскольку этот алкадиен существует в виде трех геометрических изомеров. При хлорировании и бромировании их в различных растворителях образуются: *эрритро*-4,5-дигалоген-*цик*-2-гексен, *трео*-4,5-дигалоген-*цик*-2-гексен, *dl*-2,5-дигалоген-*транс*-3-гексен, *мезо*-2,5-дигалоген-*транс*-3-гексен, *трео*-4,5-дигалоген-*транс*-2-гексен и *эрритро*-4,5-дигалоген-*транс*-2-гексен. Определение количества каждого из этих дигалогенидов позволяет решать вопрос о *син*- или *анти*-характере присоединения [49, 59].

Во всех случаях 1,4-присоединение при хлорировании выражено значительно меньше, чем при бромировании. Наблюдается разброс данных в зависимости от растворителя. Эти результаты подтверждают опубликованные более 50 лет тому назад данные Фармера и соавт. [31] и опровергают более поздние сообщения о независимости соотношения между количествами 1,2- и 1,4-аддуктов от полярности растворителя [35].

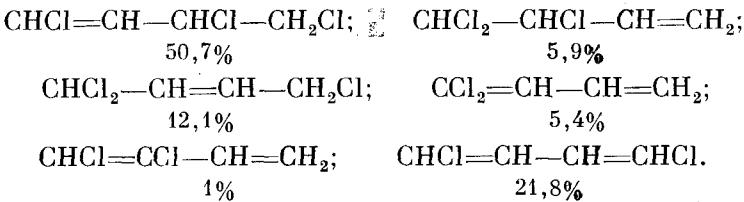
Хлорирование и бромирование 2,3-диметил-1,3-бутадиена [60—65], 3-метил-1,3-пентадиена [66] проходят преимущественно с образованием *транс*-1,4-дигалогенидов, причем сопровождаются значительным аллильным замещением.

При хлорировании и бромировании 1-арил- и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов происходит 3,4-присоединение, в то время как при хлорировании и бромировании 2-арил-1,3-бутадиенов — 1,4-присоединение [67—69].

При рассмотрении проблемы направленности реакций присоединения к 1,3-бутадиену и его замещенным неоднократно использовался метод молекулярных орбиталей в приближении ЛКАО и других [70, 71].

Хлорированию подвергались все возможные моно- и дихлор-1,3-бутадиены и частично полихлорзамещенные. Основной вклад в эту область внесли Мкрян с соавт. Данные по реакциям с другими галогенами весьма ограничены.

При хлорировании 1-хлор-1,3-бутадиена образуются преимущественно продукты 3,4- и 1,4-присоединения наряду с тремя возможными продуктами заместительного хлорирования [72—74]

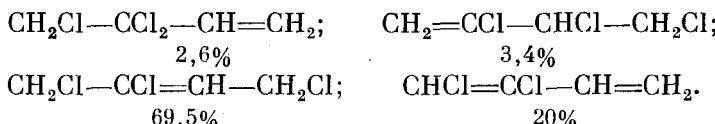


По другим данным, 3,4- и 1,4-аддукты образуются в соотношении 1 : 1, которое при добавлении к растворителю ДМФА меняется на 2 : 1. 3,4,4-Трихлор-1-бутен в обоих случаях присутствует в смеси в количестве 5—6% [20].

При бромировании 1-хлор-1,3-бутадиена получается смесь 3,4- и 1,4-аддуктов [73].

Относительно строения основного продукта бромирования 1-бром-1,3-бутадиена в литературе имеются противоречивые данные. По одним данным, это 1,3,4-трибром-1-бутен [45], по другим — 1,1,4-трибром-2-бутен [75]. В обоих случаях строение продуктов определялось методом озонолиза.

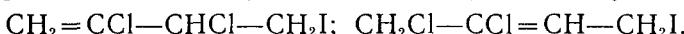
По хлорированию хлоропрена имеется несколько работ [76—81]. Образуются все три возможных трихлорбутена, однако 1,2- и 3,4-присоединения проходят всего на несколько процентов [79].



Добавка к растворителю ДМФА резко увеличивает содержание в реакционной смеси 1,2- и 3,4-аддуктов [20]. При хлорировании в ДМФА соотношение между дихлоридами, указанными выше, равно 3 : 1 : 10 [80].

Бромирование хлоропрена приводит к получению почти исключительно 1,4-дигром-2-хлор-2-бутена. В незначительном количестве образуется также 3,4-дигром-2-хлор-1-бутен [78].

Совершенно иначе проходит присоединение к хлоропрену хлорида: образуется преимущественно 4,3-аддукт — 2,3-дихлор-4-иод-1-бутен с небольшой примесью 4,1-продукта — 1,2-дихлор-4-иод-2-бутена [78, 81].



Таким образом, местом начальной атаки здесь является концевой С-атом незамещенной хлором двойной связи. Ниже будет показано, что этот же атом является местом начальной атаки и при бромировании, в то время как при хлорировании хлоропрена атаке подвергается преимущественно концевой атом замещенной хлором двойной связи.

Бромирование бромопрена приводит почти исключительно к 1,2,4-трибром-2-бутену — продукту 1,4-присоединения [82].

Результаты определения строения продуктов хлорирования всех пяти возможных дихлор-, двух трихлор-, двух тетрахлор- и одного пента-1,3-бутадиенов [79—90], а также некоторых хлорзамещенных изопренов [91—96], представлены в табл. 1 и 2. Отмечается тенденция к участию в реакции концевого не связанного с хлором атома углерода. На значительный процент проходит замещение водорода хлором в концевой метиленовой или в метильной группах. При их отсутствии замещение не происходит.

Хлорирование 1-фенил-4-хлор-1,3-бутадиена протекает как 3,4-присоединение, т. е. по двойной связи, замещенной хлором [96].

В литературе имеются также данные о галогенировании некоторых галогензамещенных 1,3-алкадиенов без надежных доказательств строения аддуктов (например, [97, 98]); здесь они не обсуждаются.

Галогенирование нитрозамещенных 1,3-алкадиенов очень мало исследовано [99]. Сообщалось, что 1-нитро-1,3-бутадиен присоединяет бром по незамещенной нитрогруппой двойной связи [100]. Однако в более поздней работе показано, что 1-нитро- и 2,3-диметил-1-нитро-1,3-бутадиены образуют с бромом 1,4-аддукты [101]. Последние, по-видимому, могут изомеризоваться с перемещением галогена в 3,4-аддукты.

Динитроалкадиены присоединяют бром значительно медленнее, чем монозамещенные. Бромированием 2,3-диметил-1,4-динитро-1,3-бутадиена получен 1,4-дигром-2,3-диметил-1,4-динитро-2-бутен [102].

Фенильные заместители в молекулах динитроалкадиенов сильно препятствуют электрофильному галогенированию. 1,4-Динитро-1,4-дифенил-1,3-бутадиен вообще не присоединяет бром.

1-Триметилсилил-1,2-бутадиен дает при бромировании смесь равных количеств 3,4- и 1,4-аддуктов [103]. Таким образом, по направлению присоединения брома он не отличается от углеводородного аналога — 4,4-диметил-1,3-пентадиена.

1,4-Дигром-1-триметилсилил-2-бутен легко изомеризуется при нагревании с миграцией брома из положения 1 в положение 3 и из положения 4 в положение 2, в результате чего получается 3,4-дигром-4-триметилсилил-1-бутен и 3,4-дигром-1-триметилсилил-1-бутен.

Таблица 1

Направление хлорирования ди- и полихлорбутадиенов

Хлорзамещенный 1,3-бутадиен	Продукты хлорирования	Содержание, %	Ссылки
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	69	[83]
	$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl}$	31	
$\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CHCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	*	[79]
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	36/40**	[83]
	$\text{CHCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1/26**	
	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CHCl}$	63/84**	
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl}$	$\text{CHCl}_2-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CHCl}$	*	[83, 86]
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	*	[84, 85]
$\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	71,5/66,2**	[87]
	$\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CHCl}$	28,6/28,7**	
$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	82	[88]
	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CHCl}$	18	
$\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CHCl}$	$\text{CHCl}_2-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CHCl}_2***$	*	[89]
$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	55	[87]
	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CHCl}$	38,5	
$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_3-\text{CHCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	72,8	[90]
	$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CCl}_3$	27,2	

* Выделен один продукт; ** для Z- и E-изомеров (показано дробью); *** преимущественно *чис*-изомер.

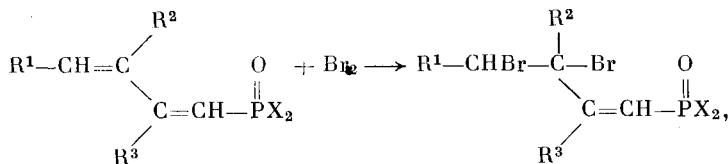
Таким образом, изомеризация частично идет с образованием дибромида, который не образуется в результате присоединения брома.

Соотношение между изомерами зависит от природы растворителя и температуры: повышение полярности растворителя и температуры способствует образованию изомера с двойной связью у атома кремния.

Соотношение между скоростями бромирования 1-триметилсилил-1,3-бутадиена и его углеводородного аналога указывает на то, что кремний-содержащий радикал проявляет по сравнению с *трет*-бутильной группой электроноакцепторное действие [104].

Пудовик и соавт. [105] установили, что при хлорировании диэтилового эфира 1,3-бутадиен-1-фосфоновой кислоты подвергается атаке отдаленная от фосфонатной группы $C=C$ -связь. Позже было показано [106], что при бромировании как диалкиловых эфиров, так и дихлорангидрида этой кислоты, образуются также 3,4-аддукты, причем была доказана их *E*-конфигурация.

Дальнейшие исследования взаимодействия 1,3-алкадиен-1-фосфонатов с галогенами показали, что в зависимости от предпочтительной конформации 1,3-диеновой системы получаются соединения разных типов. Так, например, бромирование 1,3-алкадиенфосфонатов, синтезированных из пентахлорида фосфора и 1,3-алкадиеновых углеводородов [107—109], существующих преимущественно в *S*-транс-конформации, протекает с образованием продуктов 3,4-присоединения [110].



$R^1 = R^2 = R^3 = H, Me$; $X = Cl, OMe, OEt$.

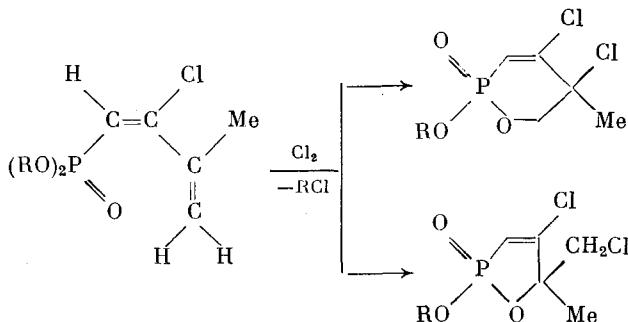
При дегидробромировании действием триэтиламина они превращаются в 3-бром-1,3-алкадиенфосфонаты.

Таблица 2

Направление хлорированияmono- и полихлорзамещенных изопрена

Хлорзамещенный 2-метилхлор-1,3-бутадиен	Продукты хлорирования	Содержание, %	Ссылки
$\text{CHCl}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CHCl}=\text{C}(\text{Me})-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CHCl}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CHCl}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CHCl}$	47 33 20	[91]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{CCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{CCl}=\text{CH}_2$	3,5 0,5 55 41	[92]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CHCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{Me})\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{CHCl}_2$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{CH}=\text{CHCl}$ $\text{CHCl}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}=\text{CHCl}$	38 30 12 20	[91, 93]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{CCl}=\text{CHCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{Me})\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CHCl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{Me})=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{CCl}=\text{CHCl}$	19 24 46	[93, 94]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{Me})\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ $\text{CHCl}=\text{C}(\text{Me})-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	36,8 45,2 18	[95]
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl}$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHCl}_2$	100	[96]

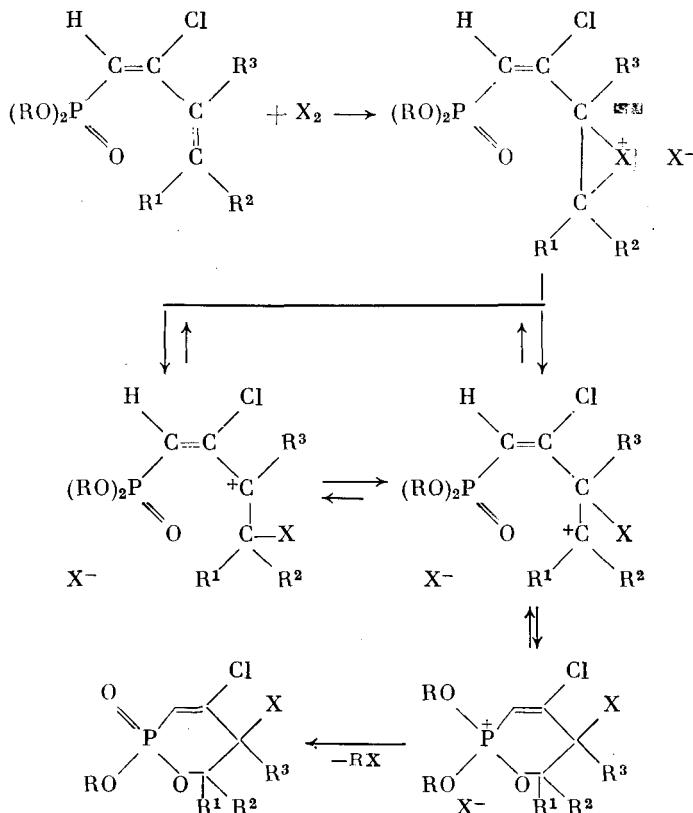
При хлорировании диалкиловых эфиров 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты, существующих предпочтительно в *S*-*цис*-конформации, получается смесь шести- и пятичленных фосфорсодержащих гетероциклических соединений [111, 112]



Получение циклических соединений обусловлено как низкой энергией образования подобных циклов, так и способностью исходных фосфонатов образовывать в ходе реакции интермедиаты с геометрией, благоприятствующей участию фосфорильной группы в процессе циклизации в качестве внутреннего нуклеофила [112, 113]. Хлорирование дихлорида этой же кислоты не приводит к циклизации: получается сложная смесь продуктов присоединения и продуктов их дегидрохлорирования [112].

При галогенировании эфиров 2-хлор-3-алкил-1,3-алкадиенфосфоновых кислот, содержащих mono- или дизамещенный C(4)-атом в 1,3-диеновой системе и полученных хлорированием дихлоридов алленфосфоновых кислот [114], проходит гетероциклизация с образованием исключительно производных 5,6-дигидро-2Н-1,2-оксафосфорина [115, 116]. Высокая селективность взаимодействия обусловливается наличием внутрен-

него нуклеофила (фосфорильная группа), атака которого по электрофильному центру интермедиата совершается быстрее, чем атака анионной части реагента, что и смещает равновесие в направлении образования стабильных шестичленных фосфониевых ионов [115].

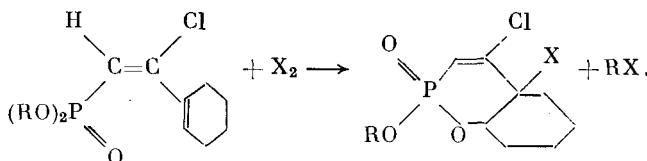


R = Me, Et, Pr, *iso*-Pr, Bu; R¹ = H, Me; R² = Me, Et;

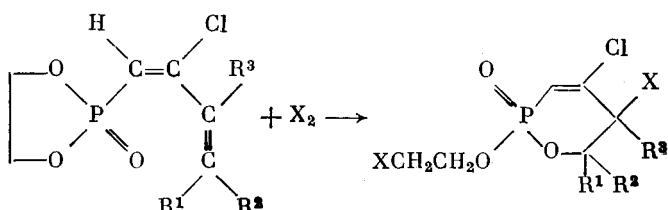
R³ = Me, Et, Pr, *iso*-Pr; X = Cl, Br.

По-видимому, наличие 1,3-диеновой системы двойных связей предпочтительно в *S*-*цикло*-конформации [117] существенно облегчает циклизацию.

При галогенировании [118, 119] dialкиловых эфиров 2-хлор-2-(1-циклогексенил)этенфосфоновой кислоты получаются бициклические P-, O-содержащие гетероциклические соединения, в которых двойная связь C(3)—C(4) 1,3-диеновой системы включена в цикл [118—120].

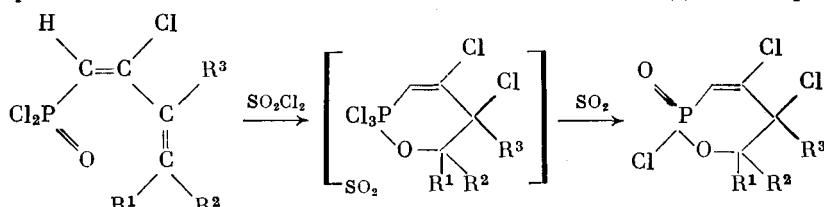


Подобная циклизация, сопровождающаяся размыканием диоксафосфоланового кольца и присоединением галогена к алcoxигруппе, наблюдается и при галогенировании 2-(2-хлор-1,3-алкадиен)-2-оксо-1,3,2-диоксифосфоланов [121].



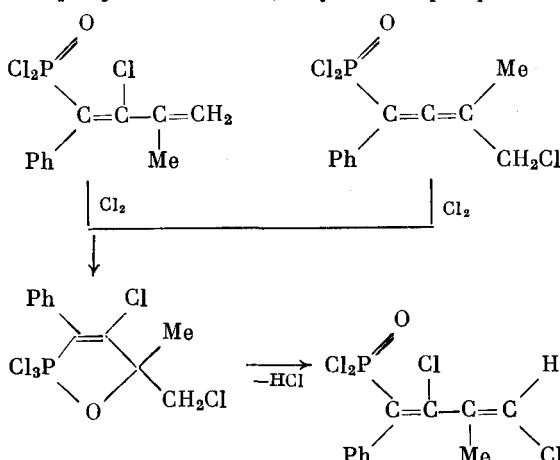
$R^1 = H, Me; R^2 = Me, Et; R^3 = Me, Et; X = Cl, Br.$

При хлорировании дихлорангирида 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты с помощью сульфурилхлорида получаются 5,6-дигидро-2H-1,2-оксафосфорин и 2,5-дигидро-1,2-оксафосфорин в соотношении 3:1 [122]. Дихлориды 2-хлор-1,3-алкадиенфосфоновых кислот, полностью или неполностью замещенные по двойной связи $C(3)-C(4)$, дают с этим реагентом только шестичленные циклические соединения [122].

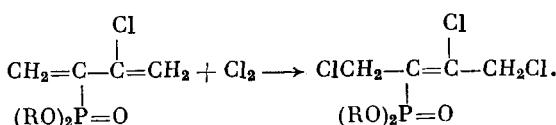


$R^1 = H \text{ или } Me; R^2 = H \text{ или } Me, Et; R^3 = CH_3 \text{ или } C_2H_5, C_3H_7.$

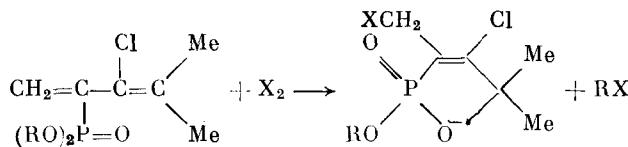
При взаимодействии дихлоридов 3-метил-1-фенил-2-хлор-1,3- и 3-метил-1-фенил-4-хлор-1,2-бутадиенфосфоновых кислот с хлором образуется один и тот же циклический продукт, который после элиминирования хлористого водорода превращается в 1,3-бутадиенфосфонат [123].



Галогенирование 3-хлор-1,3-алкадиен-2-фосфонатов дает различные продукты в зависимости от природы заместителя у $C(4)$ -атома 1,3-диеновой системы. Так, например, взаимодействие диалкиловых эфиров 3-хлор-1,3-бутадиен-2-фосфоновой кислоты с хлором приводит к получению продуктов 1,4-присоединения [124]



Однако при галогенировании эфиров 4-метил-3-хлор-1,3-пентадиен-2-фосфоновой кислоты, содержащих две метильные группы в положении 4, образуются производные 2,5-дигидро-1,2-оксафосфола [124, 125].



Геометрия карбениевого иона способствует перекрыванию незанятой орбитали C(3)-атома с несвязывающими орбиталями фосфорильного кислорода, что приводит к замыканию цикла и стабилизации всей системы [124].

2. Присоединение гипогалогенидов

Гипогалогениды — гипогалогенные кислоты, их эфиры и смешанные ангидриды — способны присоединяться к непредельным соединениям по радикальному и ионному механизмам. В последнем случае реакции проводят в разбавленных растворах в присутствии ингибиторов радикальных процессов или в присутствии катализаторов электрофильных процессов, например BФ₃.

Возможно также сопряженное присоединение гипохлоритов при действии на растворы непредельных соединений в гидроксилсодержащих растворителях галогенов, N-галогенамидов и подобных соединений с «положительно поляризованным» атомом галогена. В этом случае продукты присоединения гипогалогенидов представляют собой сольвоаддукты реакции галогенирования. Поскольку при галогенировании и при сопряженном гипогалогенировании первая стадия реакции (атака электрофила) одна и та же, положение в аддуктах гипогалогенидов атома галогена фиксирует направление начальной атаки в первой стадии реакции галогенирования. В этом важное теоретическое значение этой реакции.

Реакция имеет и большое синтетическое применение, так как открывает путь к синтезу непредельных эпоксидов, эфиров, карбонильных соединений и т. д. Электрофильное присоединение свободных гипогалогенидов изучалось только для углеводородов. Принципиальные различия в строении продуктов присоединения при использовании этих двух методов применительно к одному и тому же 1,3-алкадиену не обнаружены.

Сопряженное присоединение гипогалогенидов к 1,3-алкадиенам систематически изучалось в 1935—1950 гг. А. А. Петровым с соавт. [126—129]. Гипогалогенированию подвергались 1,3-бутадиен, пиперилен, изопрен, 2,4-гексадиен. В качестве галогенирующих агентов использовались различные N-галогенамиды и свободные галогены. В результате этих исследований было установлено, что в отличие от галогенов и галогеноводородов гипогалогениды имеют тенденцию присоединяться преимущественно в 1,2-положении, причем соотношение между 1,2- и 1,4-изомерами зависит от метода и условий проведения реакции, а также от природы галогена.

Гидроксихлорирование 1,3-бутадиена различными методами приводит к образованию на 60—80% продукта 1,2-присоединения [126—131].

Аллоксигалогенирование 1,3-бутадиена также происходит преимущественно в 1,2-положении, причем региоселективность присоединения, как и в рассмотренном выше случае, зависит от способа проведения реакции и от температуры и обычно для 1,2-продуктов колеблется в пределах — 80—90% [131—135]. При взаимодействии хлора со смесью 1,3-бу-

тадиена и этиленэпоксида наблюдалось образование 1,2-аддукта (62%) [136].

При электрофильном присоединении метилгипохлорита к 1,3-бутадиену в метиловом спирте образуется 70% 3-метокси-4-хлор-1-бутена, примерно столько же, сколько при действии на раствор бутадиена хлора в метаноле, в то время как при радикальном присоединении метилгипохлорита получается 80% 4-метокси-1-хлор-2-бутена и 14% 1,2-аддукта против правила Марковникова [137].

Электрофильное присоединение к 1,3-бутадиену метилгипохлорита в присутствии BF_3 дает изомерные хлорэфиры в соотношении 37:17,5 в CH_2Cl_2 и 25:5,5 в CCl_4 . Одновременно, как уже отмечалось, образуются фторхлорбутины [42].

Ацилоксихлорирование 1,3-бутадиена действием N-галогенамидов на его растворы в кислотах идет с очень небольшим выходом эфиров и подробно не исследовалось [126]. Недавно установлено, что проведение реакции в присутствии LiClO_4 позволяет сильно повысить выход ацилоксихлоридов, однако при этом сильно возрастает содержание в продуктах реакции 1,4-аддуктов [138].

Свободные ацилгипохлориты присоединяются в электрофильных условиях также преимущественно в 1,2-положении [21]. Соотношение между 1,2- и 1,4-аддуктами зависит от природы растворителя: в пентане 2,8:1, в уксусной кислоте 2,0:1, в ацетонитриле 1,3:1.

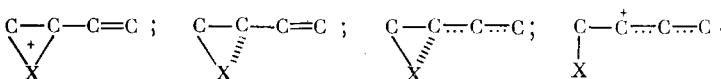
При гидрокси-, алкокси- и ацилоксибромировании 1,3-бутадиена с помощью N-бромамидов, метилгипобромита в присутствии BF_3 и брома в соответствующих гидроксилсодержащих средах 1,4-аддукты если и образуются, то в количестве нескольких процентов: соответствующие бромэфиры выделены не были [42, 137, 139, 140].

Ацилоксибромирование с помощью N,N-дигромбензосульфамида в присутствии LiClO_4 позволяет сильно увеличить выход 1,4-аддуктов [138]. Наоборот, в присутствии триметилбората алкилгипобромиты присоединяются исключительно в 1,2-положении [141].

При гидрокси-, алкокси- и ацилоксиодировании 1,3-бутадиена с помощью иода и окиси ртути в воде и спиртах или с помощью иодамидов, например NI_3 , в кислотах, получены только 1,2-аддукты [142, 143]. Присоединение свободных гипоидитов к алкадиенам не изучалось.

Зависимость направления начальной атаки галогенами и гипогалогенитами от природы атома галогена в настоящее время связывается со структурой ониевого интермедиата, его прочностью.

Возможное распределение электронной плотности в интермедиате обычно изображается следующими формулами [37].



Чем ближе ониевый ион по структуре к карбениевому иону, тем вероятнее 1,4-присоединение на стадии завершения реакции. Определенное значение имеет и различная роль кинетического и термодинамического контроля в этих реакциях в связи с различным положением системы по отношению к состоянию равновесия: при кинетическом контроле в реакции гипогалогенирования менее термодинамически выгодный 1,2-аддукт образуется с меньшей энергией активации [5].

Электрофильное присоединение хлорноватистой кислоты к пиперилену приводит к образованию смеси, содержащей 47,1% 1,2-, 39,7% 3,4- и 13,2% 1,4-аддуктов. 3,4-Аддукту приписывается антимарковниковское строение, что требует дополнительного исследования [144].

Взаимодействие пиперилена с бензосульфодихлорамидом в метаноле или этаноле протекает с первоначальной атакой до двойной связи $C(1)-C(2)$ с образованием преимущественно смеси 2-алкокси-1-хлор-3-пентена и 4-алкокси-1-хлор-2-пентена в соотношении 5,6 : 4 [145].

Точно так же значительно выражено 1,4-присоединение при взаимодействии по электрофильному механизму пиперилена со свободными гипохлоритами ($MeOCl$). Соотношение между аддуктами: 1,2- 37—43%, 1,4- 45—55%, 4,1- 4—7%, 4,3- 14—27% [137].

Следует отметить, что аддукт по связи $C(3)-C(4)$ образуется в соответствии с правилом Марковникова, что находится в противоречии с ранее приведенными данными по присоединению к пиперилену $HOCl$ [144].

В результате взаимодействия бензосульфодибромамида со спиртовыми ($MeOH$, $EtOH$) растворами пиперилена образуются преимущественно 2-алкокси-1-бром-3-пентен и 4-алкокси-1-бром-2-пентен в соотношении 5,6 : 4 [146]. Таким образом, сохраняется общая закономерность — алкилгипобромиты в большей степени, чем алкилгипохлориты, присоединяются в 1,2-положении. Однако пиперилен во всех случаях образует гораздо больше 1,4-аддуктов. Вероятной причиной этого является его довольно высокая полярность.

Гипогалогенирование изопрена является объектом исследований с конца прошлого века [56]. В литературе более позднего времени есть данные об электрофильном присоединении метил- и этилгипохлоритов при действии на изопрен в метиловом и этиловом спиртах *трет*-бутилгипохлорита. В обоих случаях образуются смеси 2-алкокси-2-метил-1-хлор-3-бутена и 4-алкокси-2-метил-1-хлор-2-бутена в соотношении 3 : 2 [147]. В других работах наблюдалась несколько иные, но подобные соотношения между этими соединениями: в случае $MeOCl$ 2 : 1 [148] и 3 : 1 [138], в случае $EtOCl$ 2,4 : 1 [148]. Отмечено также образование в небольших количествах продукта присоединения по двойной связи $C(3)-C(4)$ [148].

Взаимодействие изопрена с *трет*-бутилгипохлоритом в уксусной кислоте приводит также к преимущественному получению 1,2-аддукта, который под воздействием кислот изомеризуется в 1,4-аддукт [147, 149, 150].

Если использовать как растворитель *трет*-бутиловый спирт, то образуется преимущественно продукт 4,1-присоединения, описанный как продукт радикального присоединения $BiOCl$ к изопрену.

Присоединение к изопрену бромноватистой кислоты, алкилгипобромитов и алкилгипоидитов протекает исключительно или почти исключительно в 1,2-положении [148, 151, 152]. Это позволяет утверждать, что и электрофильное бромирование изопрена также начинается атакой углеродного атома $C(1)$.

Взаимодействие 1-*трет*-алкилзамещенных 1,3-бутадиенов с метилгипоидитом (I_2 , $MeOH$ и HgO) приводит к присоединению реагентов по связи $C(1)-C(2)$ [153].

Обработка 1-фенил-1,3-бутадиена разбавленной хлорноватистой [154], а также бромноватистой кислотами [45], дает преимущественно продукты 4,3-присоединения. Позже среди продуктов этих реакций был обнаружен 1,2-аддукт [155].

К важным выводам относительно особенностей механизма присоединения гипогалогенидов к 1,3-алкадиенов привело изучение реакций галогензамещенных алкадиенов.

1-Хлор- и 1-бром-1,3-бутадиены присоединяют гипогалогениды ($HOBr$, $ROBr$, ROI) в 4,3-положении [14, 156, 157]. Недавно описан интересный случай сопряженного хлорирования 1-хлор-1,3-бутадиена в

присутствии H_2O_2 [158]. Продуктом реакции является гидроперекись $CHCl=CH-CH(OOH)CH_2Cl$.

В то же время хлоропрен и бромопрен присоединяют гипогалогени-
ты по-разному в зависимости от природы галогена.

Хлорноватистая кислота и ее эфиры в отличие от 1,3-бутадиена присоединяются преимущественно в 1,4-положении, а также в 1,2-положении с начальной атакой по углеродному атому С(1), т. е. по атому с наибольшей электронной плотностью с учетом мезомерного эффекта атома галогена [159]. В то же время бромноватистая кислота и ее эфиры и иодноватистая кислота и ее эфиры образуют практически исключительно 4,3-аддукты с начальной атакой по атому С(4) [160—162]. Эти данные прежде всего позволяют утверждать, что и в реакциях хлоропрена и бромопрена с хлором и иодом место преимущественной начальной атаки также различно.

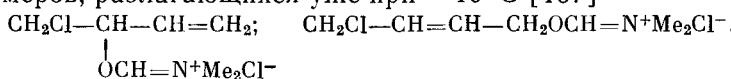
По-видимому, как при галогенировании, так и при гипогалогенировании оиневый интермедиат с участием брома или иода труднее возникает по относительно электроноакцепторной связи $C(1)-C(2)$. Более устойчивым оказывается интермедиат по незамещенной галогеном связи.

С рассмотренным не согласуется недавно описанное сопряженное присоединение к бромопрену брома и окиси этилена, проходящее, по данным авторов, преимущественно с образованием двух возможных 1,4-продуктов, а также 3-бромэтокси-4-бром-1-бутена [163].

1,2-Дихлор-1,3-бутадиен присоединяет метилглипогалогенины по незамещенному хлором двойной связи [164], 2,3-дихлор-1,3-бутадиен — в 1,2- и 1,4-положениях, причем 1,2-аддукт преобладает [165].

1-Триалкилсилил-1,3-алкадиены, так же как и аналогично построенные 1,3-алкадиены, присоединяют алкилгипогалогенины только по отдаленной от триалкилсилильного заместителя двойной связи с образованием 4,3-аддуктов [166]. Тот факт, что соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в исходных Si-содержащих 1,3-диенах и полученных 4,3-аддуктах сохраняется, исключает возможность образования на промежуточном этапе карбениевого иона аллильного типа.

В литературе описаны и другие случаи образования сольвоааддуктов при галогенировании 1,3-бутадиена. Так, при хлорировании 1,3-бутадиена в ДМФА при -50°C образуется до 70% сольвоааддуктов в виде смеси двух изомеров, разлагающихся уже при -10°C [167].



III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА

Реагентами этого типа могут быть галогеноводороды, гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, карбоновые кислоты) и сульфогидрильные соединения (сероводород, тиоспирты, тиокислоты). Основной материал относится к присоединению галогеноводородов. Только галогеноводороды способны присоединяться к 1,3-алкадиенам в отсутствие катализаторов, хотя в некоторых случаях использование катализаторов и необходимо. Механизм присоединения в большинстве случаев электрофильный. Гидроксилсодержащие соединения присоединяются к 1,3-алкадиенам только по электрофильному механизму в присутствии кислот.

1. Гидрогалогенирование

В литературе описано гидрогалогенирование 1,3-алкадиенов и их галогенпроизводных. Для 1,3-алкадиенов изучено взаимодействие со всеми галогеноводородами, однако основной материал относится к их реак-

Таблица 3

Направление гидрохлорирования некоторых хлорзамещенных 1,3-алкадиенов

Хлорзамещенный 1,3-алкадиен	Продукты гидрохлорирования	Содержание, %	Ссылки
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{Me}$	*	[196]
$\text{CHCl}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CHCl}-\text{Me}$	*	[196]
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	$\text{Me}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	*	[84, 85]
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CHCl}$ Me	$\text{Me}-\text{C}(\text{Me})\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl}$ $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CMe}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CHCl}_2-\text{CH}=\text{CMe}_2$	74,6 3,3 8,6 13,5	[197]
$\cdot\text{CH}_2=\text{C}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ Me	$\text{Me}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CMe}=\text{CCl}-\text{Me}$	49 33	[198]
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ CH_2Cl	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}=\text{CCl}-\text{Me}$ $\text{Me}-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	82 18	[92]

* Выделен только один продукт.

циям с HCl и HBr . В безводных условиях HCl присоединяется только в присутствии катализаторов.

1,3-Бутадиен полимеризуется под влиянием HF [168]. С HCl в присутствии катализаторов (Cu_2Cl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , HgCl_2) без растворителя при -80°C и в уксусной кислоте при комнатной температуре образуется смесь, содержащая 75—80% 3-хлор-1-бутена и 20—25% 1-хлор-2-бутена. Присутствие перекисей не оказывает влияния на направление реакции. В отсутствие катализаторов изомерные дихлориды не изомеризуются один в другой, но при длительной обработке HCl и при использовании катализаторов (Cu_2Cl_2 , FeCl_3) они образуют равновесную смесь, содержащую около 25% 1,2-аддукта [169—171]. Таким образом, при гидрохлорировании термодинамически менее стабильный изомер образуется в количествах, значительно превосходящих равновесное. В литературе имеется указание, что при низких температурах наблюдается более чем на 96% 1,2-присоединение [172].

Исследована кинетика присоединения HCl к 1,3-бутадиену [173]. Электрофильное присоединение бромистого водорода к 1,3-бутадиену приводит к образованию преимущественно 1-бром-2-бутена. Равновесная смесь при -80°C содержит около 80% 1,2 аддукта, а при 40°C —80% 1-бром-2-бутена [174, 175]. В отсутствие перекисей и при низких температурах на 65—90% происходит 1,2-присоединение [175].

При пропускании 1,3-бутадиена через 57%-ную иодистоводородную кислоту при 20°C получается 1-иод-2-бутен [169].

При взаимодействии галогеноводородов с гомологами 1,3-бутадиена направление начальной атаки электрофила подчиняется правилу Марковникова: протон всегда присоединяется к крайнему атому сопряженной системы, так как при этом образуется наиболее устойчивый (благодаря сопряжению) карбениевый ион. Эта закономерность при галогенировании не всегда соблюдается. Выше отмечались случаи образования в небольших количествах продуктов с обратной ориентацией, связанные с возможностью двух путей раскрытия галогенониевого интермедиата.

Гидрохлорирование и гидробромирование пиперилена благодаря симметричности промежуточного карбениевого иона приводит к образованию только одного продукта — 4-хлор- или 4-бром-2-пентена, кото-

рый может возникнуть как в результате 1,2-, так и 1,4-присоединения галогеноводородов [48, 176, 177]. В действительности реализуется преимущественно первый путь. Это доказано изучением взаимодействия транс-пиперилена с DCl в различных растворителях при температурах от -78 до 25°C . Во всех случаях преобладал 1,2-аддукт — 4-хлор-5-дейтеро-2-пентен (62—78% от смеси) [178].

Присоединение хлористого и бромистого водорода к изопрену изучалось многими исследователями [179—183]. Все авторы отмечают преимущественное образование 1,4-аддуктов за исключением Якобса и Джонсона [183], которые при низких температурах в кинетически контролируемых условиях при гидрохлорировании изопрена получили на 76—85% 1,2-аддукт.

Присоединение бромистого водорода к 2,4-гексадиену происходит на 90% в 2,3-положении [179, 184], HCl и HBr к 2,3-диметил-1,3-бутадиену — преимущественно в 1,4-положении [46, 179].

Обращает на себя внимание сообщение о направлении присоединения HCl к третьему изомерному диметилбутадиену — 4-метил-1,3-пентадиену [88]. Продуктом реакции, согласно этому сообщению, является 4-хлор-4-метил-1-бутен. Таким образом, если эти данные верны, то это единственный случай нарушения указанного выше общего правила, согласно которому протон присоединяется только к конечным атомам сопряженной системы. Правда, в этом случае карбениевый ион будет стабилизирован сверхсопряжением со связями $\text{C}-\text{H}$ двух метильных групп.

При гидрохлорировании и гидробромировании 1-фенил-1,3-бутадиена образуются 4,3-аддукты — 1-фенил-3-галоген-2-бутены [185, 186].

1-Хлор-1,3-бутадиен присоединяет HCl при $-10\div-15^\circ\text{C}$ в присутствии Cu_2Cl_2 с образованием преимущественно 1,3-дихлор-1-бутена (4,3-присоединение, 73%), а также 1,1-дихлор-2-бутена и 1,4-дихлор-2-бутена (сумма 15%) [187]. В безводных условиях реакция идет только в присутствии таких катализаторов, как AlCl_3 , FeCl_3 [188].

При взаимодействии хлоропрена и бромопрена с HCl и HBr в присутствии галогенидов меди образуются преимущественно 1,3-дигалоген-2-бутены [189—194]. В реакции бромопрена с HCl в присутствии и в отсутствие Cu_2Cl_2 , сопровождающейся изомеризацией и обменом галогенов, зафиксирован 2,1-аддукт (3%) [195]. Образованию на несколько процентов первичного карбениевого иона, вероятно, способствует возможность сопряжения с участием атома галогена.

Результаты определения направления гидрохлорирования некоторых дихлорбутадиенов и моно- и дихлоризопренов представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, во всех случаях наблюдается тенденция к присоединению HCl по двойной связи, незамещенной хлором.

Замещение атомом хлора водородных атомов в метильной группе резко понижает ее электронодонорные свойства по отношению к сопряженной системе связей и мезомерный эффект атома хлора при другой двойной связи становится определяющим ориентацию атаки протоном.

1,2-Дихлор-1,3-бутадиен присоединяет HBr по незамещенной хлором двойной связи в соответствии с правилом Марковникова [198], 2,3-дихлор-1,3-бутадиен — в 1,4-положении [85].

1-Фенил-4-хлор-1,3-бутадиен гидробромируется в положении 4,3, т. е. с атакой протоном по крайнему атому замещенной хлором двойной связи [45].

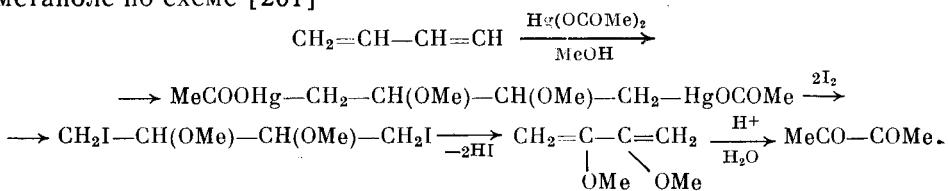
2. Присоединение воды, спиртов и органических кислот

Реакции 1,3-алкадиенов с гидроксилсодержащими соединениями мало исследованы, хотя и представляют значительный интерес как метод синтеза непредельных спиртов и эфиров, некоторых из которых могут слу-

жить удобными синтетиками при получении, например, природных веществ и их аналогов.

В результате присоединения воды к 1,3-бутадиену в присутствии ионов двухвалентной ртути и кислот получен диацетил [199, 200].

К получению диацетила ведет также путь, начальным этапом которого является присоединение к 1,3-бутадиену уксуснокислой ртути в метаноле по схеме [201]

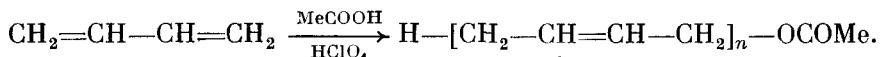


При гидратации 2-алкил-1,3-бутадиенов в присутствии минеральных кислот получаются смеси 1,4- и 1,2-аддуктов. Изопрен гидратируется с образованием преимущественно 3-метил-1-бутен-3-ола [202].

Присоединение воды к 1-фенил-1,3-бутадиену в присутствии кислот в условиях кинетического контроля проходит с первоначальным протонированием атома C(4) и образованием смеси изомерных спиртов (4,3- и 4,1-присоединение) [203].

Исследована кинетика катализируемой кислотами гидратации 1,3-бутадиена, хлоропрена, бромопрена, 2-фенил-1,3-бутадиена [202].

В присутствии хлорной кислоты уксусная и пропионовая кислоты присоединяются к 1,3-бутадиену главным образом в 1,4-положении, причем одновременно образуются эфиры, в молекулах которых связаны два и более звеньев углеводорода, т. е. наблюдается теломеризация [204].



В случае уксусной кислоты выход эфира при $n=1$ около 15%, при $n=2$ около 35%. Полученные эфиры содержат примесь изомеров, полученных с участием в процессе теломеризации изомерных карбениевых ионов. Этому процессу посвящено несколько патентов, например [205].

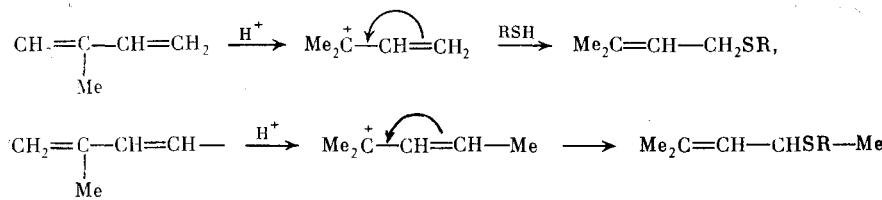
Присоединение уксусной кислоты в присутствии хлорной к изопреноу также происходит преимущественно в 1,4-положении и сопровождается теломеризацией [206]. Эта реакция открывает путь к получению на основе изопрена пренилацетата, алифатических терпенов, сесквитерпенов и т. д., в частности, геранилацетата и фарнезилацетата.

Гидратация хлоропрена в присутствии кислот происходит преимущественно в 1,4-положении с образованием 3-хлор-2-бутен-1-ола [192]. Более поздние исследования показали, что одновременно получается в меньшем количестве метилвинилкетон, т. е. имеет место и 1,2-присоединение [202].

3. Присоединение тиоспиртов

Тиоспирты и вообще сульфогидрильные соединения присоединяются к непредельным углеводородам и их производным преимущественно по радикальному или нуклеофильному механизму. Электрофильное присоединение для них не характерно. Тем не менее описано электрофильное присоединение тиолов к 1,3-алкадиенам в присутствии катализитических количеств хлорной кислоты [207]. При этом образуются преимущественно продукты 1,4-присоединения (более чем на 80%). В случае несимметричных алкадиенов атака протоном проходит по крайнему, наиболее нуклеофильному атому углерода с образованием соответствующе-

го карбениевого иона.



2-Метил-1,3-пентадиен реагирует легче, чем изопрен, что соответствует ожидаемому при электрофильном механизме присоединения.

IV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ АТОМОМ УГЛЕРОДА

Галогенопроизводные присоединяются по кратным связям только в присутствии катализаторов типа Фриделя-Крафтса. Наиболее легко реагируют галогеналкилы и α -галогенэфиры.

1. Присоединение галогеналкилов и галогеналкенилов

О присоединении к 1,3-алкадиенам галогеналкилов и галогеналкенилов впервые упоминается во французском патенте в 1938 г. [208]. Подробно эта реакция изучалась Лээтсом и А. А. Петровым с соавт., начиная с 1954 г. [209—213, 215—223]. Удовлетворительные выходы аддуктов дают из предельных галогенопроизводных только третичные галогеналкилы. Они присоединяются в 1,4-положении, причем реакция имеет характер теломеризации, т. е. наряду с аддуктами 1 : 1 образуются аддукты типа 2 : 1, 3 : 1 и т. д. Большинство исследований проведено с применением в качестве катализатора SnCl_4 , хотя, возможно, лучшие результаты получаются в присутствии BiCl_3 [214]. Региоселективность в реакциях несимметричных алкадиенов не отличается от наблюдаемой в реакции с галогеноводородами. Продукты этих реакций широко использовались в синтезе непредельных углеводородов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, различных гетероциклов [211].

В плане практического использования наибольший интерес представляют реакции 1,3-алкадиенов с галогенопроизводными аллильного типа, в частности, реакция изопрена с продуктами присоединения к нему HCl [215, 216]. В этой реакции получается смесь продуктов присоединения в отношении 1 : 1, состоящая из геранилхлорида (52—56 %), линалилхлорида (7—8 %), лавандулилхлорида (9—10 %), α -терпенилхлорида (18—20 %) и димеров хлористого пренила (9—10 %) [217]. Фракция продуктов теломеризации в отношении 2 : 1 содержит фарнезилхлорид [218—220]. Последний может быть получен также реакцией с изопреном геранилхлорида [221, 222].

Указанная выше реакция в последние годы использована в синтезе различных природных веществ и их аналогов, в том числе витаминов, гормонов и инсектицидов.

Исследованы также продукты, образующиеся при теломеризации других алкадиенов с различными хлоридами аллильного типа, представляющие собой гомологи, изомеры или аналоги природных терпенов.

2-Хлор-1,3-бутадиен присоединяет галогеналкилы и галогеналкенилы в 1,4-положении с той же региоселективностью, что и HCl [223].

2. Присоединение галогенэфиров

Изучение реакций 1,3-алкадиенов с α -галогенэфирами в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса началось значительно раньше, чем с другими галогенопроизводными [224]. Подробно эту реакцию исследовал в 1945—1949 гг. Пудовик [225—227]. Активность катализаторов уменьшается в ряду: $ZnI_2 > ZnBr_2 > ZnCl_2 > HgCl_2 > Cu_2Br_2 > PbCl_2 > CoCl_2$. Эфиры типа $Ar—CH_2HalOCH_3$ реагируют с алкадиенами и без катализаторов. Продуктами реакции в случае 1,3-бутадиена являются смеси 1,2- и 1,4-аддуктов, причем если исключить возможность изомеризации, на 75—80% получается 1,2-продукт. Равновесная смесь содержит 75% 1-метокси-3-пентена.

Изопрен образует главным образом 1,4-аддукты — 4-алкокси-1-хлор-2-метил-2-бутены [227].

Реакции 1,3-алкадиенов с α -хлоралкилацетатами приводят к спиртам, отвечающим 1,4-присоединению [228].

Имеются аналогичные данные и по реакциям алкадиенов с циклическими α -хлорэфирами [229—231].

Хлоропрен в реакциях с α -хлорэфирами образует главным образом 4-алкокси-1,3-дихлор-2-бутены, т. е. направление присоединения аналогично направлению присоединения галогеноводородов [232, 233].

α, α -Дихлоралкиловые эфиры образуют с алкадиенами в основном производные тетрагидропирана [234].

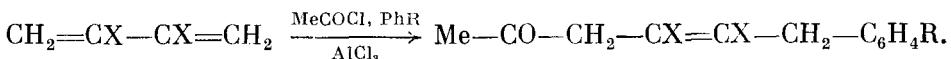
Продукты реакций α -галогенэфиров находят себе разнообразное применение в органическом синтезе, в синтезе ювенильных гормонов и инсектицидов [211, 234—236].

3. Присоединение галогенациллов

Реакции непредельных соединений с галогенацилами в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса изучаются с 60-х гг. прошлого века [211, 237, 238].

Успешное хлорацилирование алкадиенов на примере изопрена, хлоропрена, изомерных дихлорбутадиенов и других алкадиенов осуществлено только несколько лет тому назад Баданяном и соавт. [239—243]. Галогенацилы присоединяются к алкадиенам в присутствии $AlCl_3$ при $-78^\circ C$ с образованием этиленовых кетонов типа $R—CO—CH_2—CX=CH—CH_2Cl$, которые легко дегидрохлорируются с помощью триэтиламина и дают преимущественно *цис*-алкадиеновые кетоны типа $E—R—CO—CH=CH—CX—CH=CH_2$ [240, 241]. Дегидрохлорирование может происходить и в процессе синтеза.

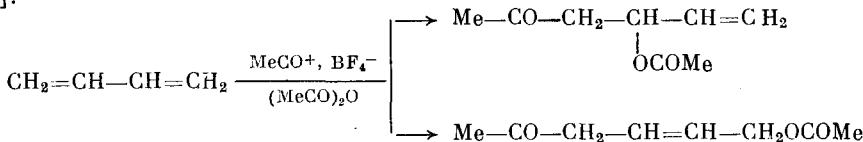
При хлорацилировании 1,3-алкадиенов и их галогенопроизводных в присутствии ароматических соединений продуктами реакции являются непредельные ароматические кетоны [243].



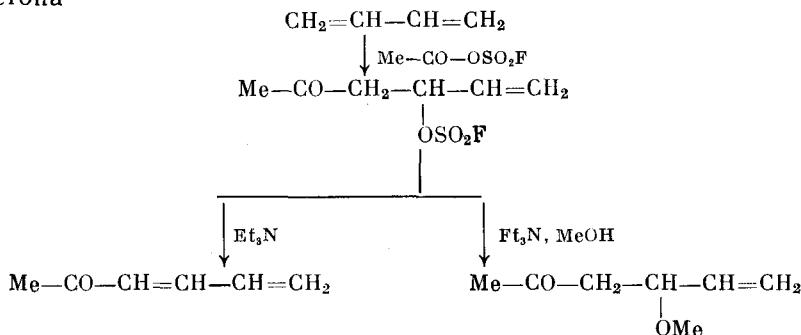
Аналогично хлорангидриды двухосновных кислот (пробковой, азелайновой и себациновой) образуют с 1,3-бутадиеном и хлоропреном в тех же условиях продукты двойного присоединения в 1,6-положении, легко дегидрогалогенирующиеся триэтиламином в тетраеновые (*E,E*)-дикетоны типа $(CH_2=CH—CX=CH)_2CO$ [242].

Ацилирование 1,3-бутадиена при помощи $MeCOBr_4$ в присутствии уксусного ангидрида (мольное соотношение 1:1) приводит к получению сольвоаддуктов — *E*-3-ацетокси-1-гексен-5-она (1,2-присоединение) и 1-ацетокси-2-гексен-5-она (1,4-присоединение) в отношении 1:8 [244],

245].



Интересные возможности для синтеза ацил-1,3-алкадиенов открываются реакция присоединения к алкадиенам ацетоксисульфторида [246]. При обработке аддуктов триэтиламином образуются соответствующие алкадиеновые кетоны. Если реакцию дегалогенирования проводить в метаноле, то образуется сольвоаддукт — метиловый эфир непредельного оксикетона



V. РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ АТОМОМ СЕРЫ ИЛИ ЕЕ АНАЛОГОВ

В реакциях электрофильного присоединения или замещения 1,3-алкадиенов могут принимать участие соединения с различным валентным состоянием атома серы. Наибольшее число исследований относится к реакциям с 1,3-алкадиенами сульфенилхлоридов RSCl . Однако известны и реакции с сульфино-, сульфогалогенидами и сульфотриоксидом.

1. Присоединение сульфенилгалогенидов и их аналогов

Реакциям непредельных соединений с сульфенилгалогенидами и их аналогами посвящена обширная литература [247]. Все они протекают через электрофильную атаку с промежуточным образованием эписульфониевых ионов [248, 249]. В случае несимметричных олефинов возможно образование аддуктов в соответствии с правилом Марковникова или с нарушением этого правила, причем в условиях кинетического контроля преобладает аддукт, образующийся в соответствии с правилом Марковникова. Эти реакции протекают значительно быстрее в полярных растворителях. Для них характерно *транс*-присоединение.

Изучены реакции с сульфенилхлоридами 1,3-алкадиенов, их галогени и триалкилсilyлзамещенных, а также 1,3-алкадиенфосфонатов. Во всех случаях наблюдается исключительно или главным образом 1,2-(3,4)-присоединение [250—257]. Как видно из табл. 4, преимущественным местом начальной атаки ионом RSCl является в случае 1-алкил(арил)замещенных положение 4, в случае 2-метилзамещенных — положение 1, в случае 2-фенилзамещенных — положение 4. При этом скорость присоединения может изменяться в несколько десятков раз [252].

Сильное влияние на направление присоединения оказывает и природа растворителя. Так, например, в случае изопрена и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{SCl}$ соотношение между 1,2 : 4,3 и 4,1-аддуктами в уксусной кислоте 20 : 20 : 60, в нитрометане 61 : 18 : 21, в ТГФ 33 : 27 : 40, в CCl_4 63 : 22 : 15 [253].

Направление присоединения *n*-хлорбензолсульфенилхлорида к 1,3-алкадиенам

1,3-Алкадиен	Температура, °С	Растворитель	Продукты реакции	Содержание, %	Ссылки
CH ₂ =CH—CH=CH ₂	25	C ₂ H ₂ Cl ₄	ArS—CH ₂ —CHCl—CH=CH ₂	>95	[252]
CH ₂ =CH—CH=CH—Me	»	»	ArS—CH ₂ —CHCl—CH=CH ₂	73/60*	[252]
			CH ₂ =CH—CHCl—CH—SAr—Me	24/35*	
CH ₂ =C—CH=CH Me	»	»	ArS—CH ₂ —CMeCl—CH=CH ₂	72	[252]
CH ₂ =C—C=CH ₂ Me Me	»	»	CH ₂ =CMe—CHCl—CH ₂ SAr	23	
			ArS—CH ₂ —CMeCl—CMe=CH ₂	см. 2*	[252]
CH ₂ =CH—CH=CMe ₂	»	»	ArS—CH ₂ —CHCl—CH=CMe ₂	см. 2*	[252]
CH ₂ =CH—C=CH—Me	»	»	ArSCH ₂ —CHCl—CMe=CH—Me	53 ³ *	[252]
			CH ₂ =CH—CMeCl—CH(SAr)—Me	45 ³ *	
Me—CH=CH—CH=CH—Me	»	»	ArS—CHMe—CHCl—CH=CH—Me	>95 ⁴ *	[252]
(E) CH ₂ =C—CH=CH—Me Me	»	»	ArS—CH ₂ —CMeCl—CH=CH—Me	73	[252]
			CH ₂ =CMe—CHCl—CH(SAr)—Me	22	
(E) PhCH=CH—CH=CH ₂	20	CCl ₄	Ph—CH=CH—CHCl—CH ₂ SAr	см. 2*	[253]
CH ₂ =C—CH=CH ₂ Ph	»	»	CH ₂ =CPh—CHCl—CH ₂ SAr	20	[253]
CH ₂ =C—C=CH ₂ Ph Ph	»	»	CH ₂ ClCPh=CPH—CH ₂ SAr	80	
				см. 2*	[253]

* В числителе для *Z*-, в знаменателе для *E*-изомера; ^{2*} выделен только один изомер; ^{3*} данные для *Z*- и *E*-изомеров мало различаются между собой; ^{4*} из *Z*,*Z*-изомера образуется *Z*-изомер аддукта; для *Z*, *E*-изомера соотношение *Z*/*E* ≈ 28:67; для *E*,*E*-изомера соотношение *Z*/*E* ≈ 22:73.

1,2-Аддукты легко изомеризуются уже при комнатной температуре в термодинамически более стабильные 1,4-аддукты: равновесные смеси содержат более 90% 1,4-изомера. Изомеризация ускоряется нагреванием в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Влияние на скорость изомеризации оказывает природа заместителя при атоме серы: продукты присоединения PhSCl изомеризуются труднее, чем полученные из MeSCl [251].

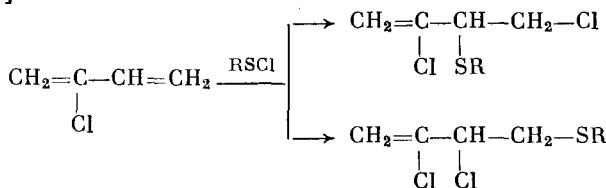
Аналогичным образом при -20°C в CH_2Cl_2 присоединяется к 1,3-бутадиену ацетотиосульфенилхлорид ($\text{MeCO}-\text{S}-\text{SCl}$). Пиперилен образует на 82% аддукт по однозамещенной двойной связи [255].

Диметилдисульфид и дифенилдисульфид присоединяются к 1,3-бутадиену в присутствии фтористого бора в 1,4-положении также с промежуточным образованием эписульфониевого интермедиата, однако присутствие катализатора вызывает перегруппировку [256].

Диэтоксифосфорилсульфенилхлорид присоединяется к 1,3-бутадиену с образованием 1,2-аддукта в соответствии с правилом Марковникова [257].

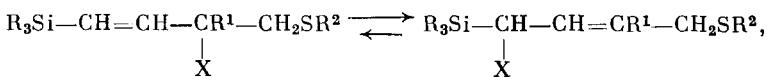
1-Хлор-1,3-бутадиен присоединяет пара-хлорбензолсульфенилхлорид по незамещенной хлором двойной связи [253].

Реакция метил- и пара-хлорфенилсульфенилхлоридов с хлоропреном хемо- и региоселективна. Атака происходит по более нуклеофильной двойной связи $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ с образованием преимущественно аддукта по правилу Марковникова (74—94%) и 6—26% аддукта против этого правила [255].



Присоединение алкилсульфенилгалогенидов (хлоридов и бромидов) к 1-триалкилсилил-1,3-алкадиенам протекает от удаленной от атома кремния двойной связи с получением продуктов согласно правилу Марковникова — 4,3-аддуктов [258].

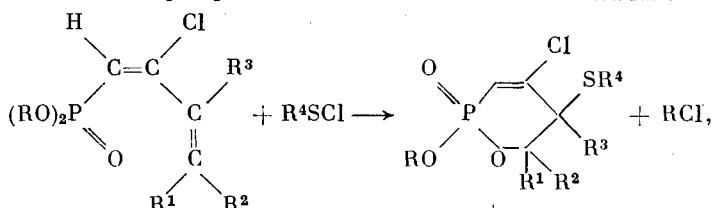
Высокая селективность присоединения, по-видимому, объясняется повышенным пространственным экранированием двойной связи у атома кремния. Очень вероятно, что присоединение в 4,3-положении облегчается и повышенной стабильностью промежуточного эписульфониевого иона по удаленной от триалкилсилильного заместителя двойной связи по сравнению с аналогичным ионом по двойной связи $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ за счет $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия. Полученные 4,3-аддукты при нагревании (перегонке) подвергаются аллильной перегруппировке с перемещением галогена от третьего к первому атому углерода [258].



$\text{R} = \text{Me, Et}; \text{R}^1 = \text{H, Me}; \text{R}^2 = \text{Me, Et}; \text{X} = \text{Cl}$.

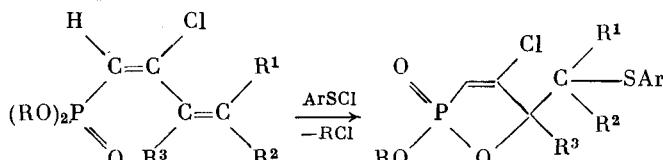
При взаимодействии с фосфорилированными 1,3-алкадиенами сульфенилхлориды, подобно галогенам (см. выше) атакуют двойную связь $\text{C}(3)-\text{C}(4)$ 1,3-диеновой системы, после чего в зависимости от вида углеводородного остатка сульфенилхлорида протекает пяти- или шестичленная гетероциклизация. Нерегиоселективность этого взаимодействия объясняется участием разных реакционных конформаций [259]. В случае алкилсульфенилхлоридов в реакции участвует цисоидная конформа-

ция эфиров алкадиенфосфоновых кислот.



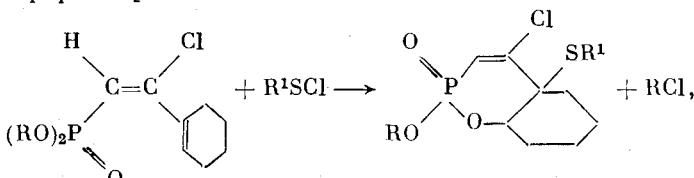
$\mathbf{R^4 = Me, iso-Pr.}$

Вследствие пространственных препятствий, оказываемых заместителями, взаимодействие с арилсульфенилхлоридами протекает с участием *S*-транс-реакционной конформации и образованием пятичлененных 2,5-дигидро-1,2-оксафосфолов [259].



Ar = Ph, *n*-MePh.

Взаимодействие эфиров 2-хлор-2-(1-циклогексенил)этенфосфоновой кислоты с сульфенилхлоридами независимо от природы заместителя у атома серы протекает с образованием производных гексагидробенз-2Н-1,2-оксаfosфорина [260].



$R^1 \equiv$ Me, μ_{30} -Pr, Ph, *n*-MePh.

Получение преимущественно шестичленных бициклических Р-, О-содержащих гетероциклов независимо от вида углеводородного остатка реагента можно объяснить, с одной стороны, стабильностью *S*-*цик*-конформации исходных диенфосфонатов, и с другой — большей, по всей вероятности, стабильностью интермедиата при образовании бициклических соединений по сравнению со спиро соединениями при эвентуальной пятичленной гетероциклизации.

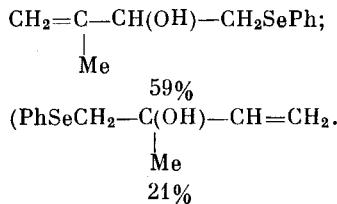
Фенилселенилхлорид присоединяется к изопрену как в 1,2-, так и в 4,3-положения. При 0° С соотношение между указанными аддуктами 1 : 1, при 60° С 5 : 2 [261].

Алкилселенилхлориды присоединяются к Si-содержащим 1,3-алкадиенам также только по отдаленной от кремния двойной связи с фиксацией электрофильной частицы (RSe^+) у четвертого атома углерода сопряженной системы (4,3-аддукты) [262].

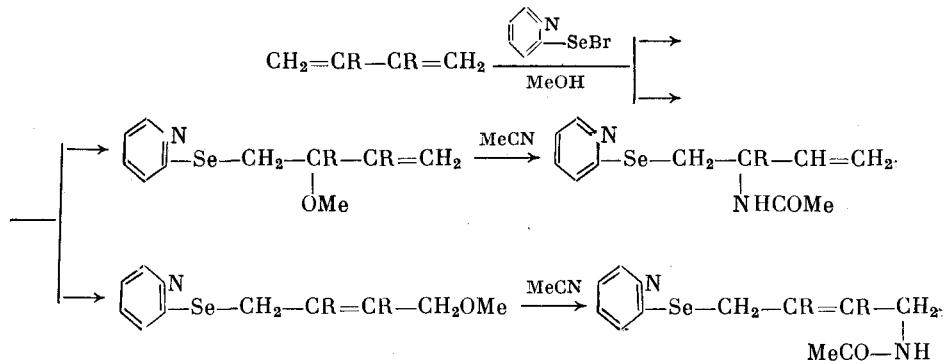
В реакциях 1,3-алкадиенов с селенийхлоридами возможно также образование сольвоаддуктов [263] подобно тому, как это происходит при галогенировании (см. выше). При взаимодействии PhSeCl с 1,3-бутадиеном, изопреном и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном в $\text{MeCN}-\text{TGF}$ в присутствии воды продуктами реакции являются гидроксилсодержащие селеноэфиры.

В случае изопрена в смеси преобладает продукт присоединения по незамещенной метильной группой двойной связи. 1,4-Аддукты не обра-

зуются.



Аналогичная реакция, только с образованием сольвоаддуктов другого типа, имеет место при взаимодействии 1,3-бутадиена и 2,3-диметил-1,3-бутадиена с 2-селенилипиридинбромидом в MeOH и ацетонитриле в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [264]. Соотношение между 1,2- и 1,4-аддуктами в первом случае 67 : 33, во втором образуется только 1,4-аддукт.



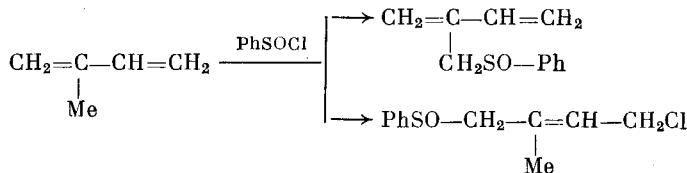
$R = H$ или Me .

Поскольку 1,2-продукты способны легко изомеризоваться в 1,4-аддукты, последние могут быть продуктами изомеризации первоначально образующихся 1,2-аддуктов.

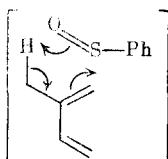
Изучено также взаимодействие 1,3-алкадиенов с PhSeCl_3 [265]. 1,3-Бутадиен образует (2-хлор-3-бутенил)фенилселендихлорид, превращающийся при удалении селенсодержащего заместителя (гидролизом) в хлоропрен. Изопрен дает смесь 1,2- и 4,3-аддуктов в отношении 1 : 1.

2. Реакции с кислородсодержащими сернистыми соединениями

Взаимодействие 1,3-алкадиенов с PhSOCl изучено только на примере изопрена [266, 267]. Реакция проходит преимущественно как заместительное сульфоксидирование. Механизм ее строго не установлен.

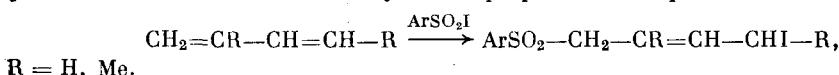


Предполагается, что заместительное сульфоксидирование проходит по сопряженному механизму через следующее переходное состояние:



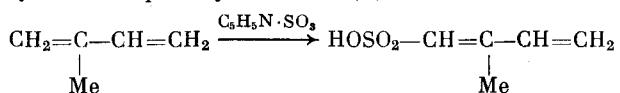
Реакции 1,3-алкадиенов с ароматическими сульфогалогенидами изучены на многих примерах. Однако в большинстве случаев они протекают в присутствии катализаторов, преимущественно галогенидов меди, по ион-радикальному механизму (реакция Ашера-Воффса) [268, 269]. Это же относится и к другому методу проведения сульфогалогенирования — с использованием реакции между диазосоединениями и SO_2 [270].

Только в редких случаях сульфогалогенирование возможно в отсутствие катализаторов по механизму электрофильного присоединения. Так, 1,3-бутадиен, транс-пиперилен, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен присоединяют арилсульфоиды в отсутствие катализаторов в 1,4-положении [271]. В случае пиперилена и изопрена регионарность реакции отвечает механизму электрофильного присоединения



Количество второго возможного 1,4-аддукта зависит от метода проведения реакции, однако не превышает 17%.

Представляет значительный интерес, но мало использована в органическом синтезе, возможность прямого заместительного сульфирования алкадиенов с помощью пиридинсульфотриоксида [272]. Во всех случаях подвергается замещению водород у наиболее нуклеофильного атома углерода, в случае изопрена у атома C(1).



Механизм этой реакции не исследован. Однако с большой долей вероятности его можно считать сходным с механизмом электрофильного замещения в ароматическом ряду. Авторы этих исследований предполагают промежуточное образование комплексов алкадиенов с пиридинсульфотриоксидом 1 : 2.

VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ АТОМОМ АЗОТА

Присоединение соединений с электрофильным азотом к ненасыщенным соединениям исследовано мало. Установлен механизм только некоторых из этих реакций, но даже и в этих случаях существует много неясных моментов. Ряд данных свидетельствует об электрофильном характере атаки по двойной связи таких реагентов, как нитрозилхлорид ($\text{NO}-\text{Cl}$), N_2O_3 , N_2O_4 , нитрилгалогенид (NO_2-Hal) и др. Не исключена, однако, и возможность присоединения этих реагентов через четырехцентровое переходное состояние или по свободнорадикальному механизму из-за их слабой поляризации [2, 273].

1. Присоединение окислов азота

1,3-Бутадиен присоединяет NOCl в 1,2-положении в соответствии с правилом Марковникова с последующим окислением нитрозогруппы в нитрогруппу [274]. Скорее всего, эта реакция проходит через четырехцентровое переходное состояние [5].

При взаимодействии с сопряженными диенами N_2O_3 дает динитро- и нитронитроалкены. С 2,3-диметил-1,3-бутадиеном, например, образуется 2,3-диметил-1,4-динитро-2-бутен и димер 2,3-диметил-4-нитро-1-нитрозо-2-бутена [275, 276].

1,3-Бутадиен [277, 278], 2,3-диметил-1,3-бутадиен [279], 2,3-ди-*трет*-бутил-1,3-бутадиен [280] и 1,4-дифенил-1,3-бутадиен [281, 282] образуют с N_2O_4 продукты 1,4-присоединения, а 2,3-дифенил-1,3-бутадиен [283] — смесь из 1,2- и 1,4-аддуктов.

Взаимодействие нитрилхлорида с 1,3-бутадиеном, изопреном и пипериленом в метиленхлориде приводит к получению смеси продуктов 1,4-присоединения и продуктов их изомеризации с перемещением связи $C=C$ к нитрогруппе [284, 285]. Подобная изомеризация ненасыщенных нитросоединений описана в литературе [286].

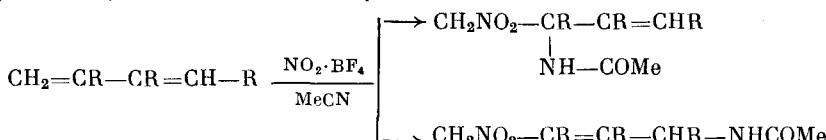
Присоединение нитрилдиода ($N_2O_4 + I_2$) к 1,3-алкадиенам приводит к образованию только 1,4-аддуктов [287—289].

Имеются сообщения, что 1,3-бутадиен можно нитровать с помощью концентрированной азотной кислоты [290, 291]. Однако подробно эта реакция не изучалась, и не исключено, что она проходит с участием окислов азота по радикальному механизму.

Недавно изучена реакция 1,3-алкадиенов с нитроний-ацетатом ($HNO_3 + (MeCO)_2O$) [292]. Последний присоединяется, например, к изопрену в 1,2- и 1,4-положении в отношении 3 : 7, причем 1,4-аддукт на 85% образуется в *транс*-форме. В отличие от ацетата нитрония трифторацетат (в трифторуксусном ангидриде с добавкой NH_4NO_3) присоединяется к 1,3-алкадиенам в 1,2-положении в соответствии с правилом Марковникова [293].

Образующиеся в двух последних случаях аддукты легко элиминируют уксусную кислоту с образованием 1-нитро-1,3-алкадиенов.

Трифторборат нитрония использован для получения сольвоаддуктов [294, 295]. При проведении реакции в MeCN происходит нитроацетамирование алкадиенов. Соотношения между 1,2- и 1,4-аддуктами следующие: 1,3-бутадиен 48/51, изопрен 39/50, 2,3-диметил-1,3-бутадиен 35/35, пиперилен 26/64, 2,4-гексадиен 6/78.



$\text{R} = \text{H, Me}$.

При присоединении N_2O_4 к хлоропрену получаются 1,4- и 1,2-аддукты, причем первый преобладает [296, 297]. Присоединение NO_2Cl приводит к 1,4-аддукту и продукту его дальнейшей изомеризации (перемещение связи $C=C$ к NO_2 -группе).

В литературе существует много сообщений о нитрировании полигалогенпроизводных 1,3-алкадиенов. Так, например, нитрование 1,4-дихлор-1,3-бутадиена с HNO_3 при 0—70° С приводит к *транс*, *транс*-1,4-дinitro-1,4-дихлор-1,3-бутадиену, а при взаимодействии с нитратом меди при 20° С образуется и 1,4-динитро-1-хлор-1,3-бутадиен [298].

Присоединение N_2O_4 к полигалогенпроизводным 1,3-бутадиена проходит главным образом в 1,4-положении с получением смеси 1,4-динитро-2-бутилов и нитритов 4-нитро-2-бутил-1-ола при нитрировании 1,1,4,4-тетрафтор- и перфтор-1,3-бутадиенов [299] и получением только 1,4-динитропродуктов при взаимодействии N_2O_4 с 1,2,3,4-тетрахлор- [89, 300] и 1,1,2,4,4-пентахлор-1,3-бутадиенами [301].

2. Реакции с ароматическими диазосоединениями

Особую область в химии 1,3-алкадиенов представляют реакции с солями диазония. Последние широко используются в реакциях галогенарилирования 1,3-алкадиенов в присутствии солей меди, протекающих

по ион-радикальному механизму [302—305]. Такие реакции в некоторых случаях идут и в отсутствие ионов меди, возможно, по электрофильному механизму.

1,3-Алкадиены, подобно ароматическим соединениям, способны также вступать в реакцию азосочетания с активными солями диазония. Механизм азосочетания для этого случая не исследовался, однако можно полагать, что он сходен с механизмом электрофильного азосочетания в ароматическом ряду.

Рассматриваемая реакция была открыта в 1919 г. Мейером [306]. Терентьев предложил на ее основе метод определения 1,3-алкадиенов в углеводородных смесях [307]. Более подробно она была изучена Арбузовым и Рафиковым на примере 1,3-бутадиена и 2,4-гексадиена [308]. Выделены ярко окрашенные кристаллические азосоединения, способные при восстановлении давать соответствующие пиразолины.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в этом обзоре данные дают возможность сделать некоторые общие заключения о закономерностях реакций электрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам.

Направление электрофильного присоединения к 1,3-алкадиенам определяется природой электрофила, структурой и конфигурацией 1,3-алкадиена, природой растворителя, концентрацией реагентов и температурой.

Реакции «водородных» электрофилов, проходящие с образованием карбениевых ионов, стабилизованных аллильным сопряжением, начинаются атакой по крайнему наиболее нуклеофильному атому сопряженной системы и протекают в соответствии с правилом Марковникова. Исключение составляет присоединение HCl к 2-метил-2,4-пентадиену: образуется преимущественно третичный карбениевый ион, стабилизованный гиперконъюгацией.

Электрофильному присоединению галогенов способствует разбавление. Галоген обычно также атакует крайние атомы сопряженной системы, однако в зависимости от природы галогена это могут быть различные атомы. Атака хлором обычно соответствует распределению электронной плотности в системе, что, возможно, обусловливается образованием карбениевого иона или ониевого, близкого к нему по распределению электронной плотности. Атака бромом и иодом может происходить и не по наиболее нуклеофильному атому сопряженной системы, так как связана с необходимостью образования ониевого цикла и, следовательно, зависит от стерических факторов.

Соотношение между 1,2- и 1,4-присоединением определяется в первую очередь структурой интермедиата: чем ближе он по строению к карбениевому иону, тем более вероятно 1,4-присоединение. Сульфенилхлориды, образующие устойчивые эписульфониевые ионы, присоединяются почти исключительно в 1,2-положении, несмотря на то, что такие аддукты уже при комнатной температуре способны перегруппировываться в термодинамически более устойчивые 1,4-аддукты.

Растворители оказывают влияние на региоселективность присоединения либо благодаря их большей или меньшей полярности, либо они участвуют в построении интермедиата.

В реакциях 1,3-алкадиенов с фтором и хлором наряду с присоединением часто имеет место заместительное галогенирование.

1,3-Алкадиены, подобно ароматическим соединениям, способны вступать в реакции электрофильного замещения с солями нитрония, диазония, с пиридин-сульфотриоксидом.

В реакциях 1,3-алкадиенов с галогенами и соединениями, содержащими электрофильные атомы серы и азота, возможно образование соль-

воаддуктов, причем в качестве нуклеофилов на второй стадии электрофильного присоединения могут реагировать гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, карбоновые кислоты, перекись водорода), а также нитрилы и амиды кислот.

Особый интерес представляют реакции электрофильного присоединения 1,3-алкадиенфосфонатов, приводящие к гетероциклическим соединениям благодаря участию в реакциях на второй стадии внутреннего нуклеофильного центра.

Все эти особенности 1,3-алкадиенов и их производных широко используются в органическом синтезе, однако имеющиеся здесь возможности далеко не исчерпаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона, В. Д. Оллиса. Т. 1. М.: Химия, 1981.
2. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987.
3. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981.
4. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц./Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. С. 262.
5. Ингольд К. К./Механизм реакций и строение органических соединений. М.: Изд-во Иностр. лит., 1959.
6. *Mar de la P.*, Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968.
7. Fahey R. C./Topics Stereochemistry. 1968. V. 3. P. 287.
8. Freeman F./Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 439.
9. Вьюнов К. А., Гинак А. И./Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 273.
10. Лабейш Н. Н., Петров А. А./Там же. 1989. Т. 58. С. 1844.
11. Shellhamer D. F., Dale F., Conner R. J. et al./J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 5015.
12. Henninger A./Ann. Chim. 1886. V. 7. S. 229.
13. Muskat I. E., Northrup H. E./J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 4043.
14. Петров А. А./Успехи химии. 1953. Т. 22. С. 905.
15. Петров А. А., Сопов Н. П./Журн. общ. химии. 1945. Т. 15. С. 981.
16. Петров А. А., Сопов Н. П./Там же. 1947. Т. 17. С. 1105.
17. Teylor R. F./Ind. Eng. Chem. 1948. В. 40. S. 432.
18. Пудовик А. Н./Журн. общ. химии. 1949. Т. 19. С. 1179.
19. Poutsma M. L./J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 4147.
20. Хачатрян Л. А., Акопян С. К., Малхасян А. Ц. и др//Арм. хим. журн. 1979. Т. 32. С. 797; 1980. Т. 33. С. 214.
21. Heasley V. L., Heasley G. E., Longly R. A., McConnell M. R./J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2228.
22. Arganbright R. P., Yates W. F./Ibid. 1962. V. 27. P. 1205.
23. Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т./Арм. хим. журн. 1986. Т. 39. С. 413.
24. Шванов С. С., Толстиков Г. А., Низамутдинов Ф. Х., Комиссаров В. Д./Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1986.
25. Мхитарян С. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. и др//Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 650.
26. Сергеев Г. Б., Мартиросян Г. Т., Акопян С. К. и др//Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 115.
27. Смирнов В. В., Шилина М. И., Мартиросян Г. Т. и др//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 70.
28. Thile J./Ann. Chim. 1890. В. 308. S. 333.
29. Griner G./Compt. rend. 1893. V. 116. S. 723.
30. Griner G./Ibid. 1893. V. 117. S. 553.
31. Farmer E. H., Lawrence C. D., Thorpe J. E./J. Chem. Soc. 1928. P. 729.
32. Farmer E. H., Lawrence C. D., Scitt W. D./Ibid. 1930. P. 510.
33. Skinner G. S., Limperos G., Petterbone R. H./J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1648.
34. Mislow K., Hellman H. M./Ibid. 1951. V. 73. P. 244.
35. Hatch L. E., Gardner P. D., Gilbert R. E./Ibid. 1959. V. 81. P. 5943.
36. Heasley V. L., Teylor S. K./J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 2979.
37. Heasley V. L., Chamberlain P. H./Ibid. 1970. V. 35. P. 539.
38. Zhao Zh./Huaxue Shiji. 1985. V. 7. P. 49.
39. Домбровский А. В./Журн. общ. химии. 1954. Т. 24. С. 610.
40. Heasley G. E., Bundy J. McCall, Heasley V. L. et al./J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2793.

41. Bellucci G., Berti G., Bianchini R. et al.//*Ibid.* 1981. V. 46. P. 2315.
42. Heasley V. L., Gipe R. K., Martin J. L.//*Ibid.* 1983. V. 48. P. 3195.
43. Hegoro T., Ikeda Y.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1984. V. 57. P. 2116.
44. Hegoro T., Ikeda Y.//*Ibid.* 1985. V. 58. P. 3556.
45. Ingold C. K., Smith H. G.//*J. Chem. Soc.* 1931. P. 275.
46. Ingold C. K., Smith H. G.//*Ibid.* 1933. P. 885.
47. Петров А. А.//*Докл. АН СССР.* 1950. Т. 72. С. 515.
48. Heasley G. E., Hause D. C., McClung G. R. et al.//*J. Org. Chem.* 1976. V. 41. P. 334.
49. Петров А. А., Генусов М. Л.//*Успехи химии.* 1955. Т. 24. С. 220.
50. Heasley V. L., Heasley G. E., Taylor S. K., Frye C. L.//*Ibid.* 1970. V. 35. P. 2967.
51. Jones W. J., Williams H. G.//*J. Chem. Soc.* 1934. P. 829.
52. Тищенко Д. В., Абрамов А., Яржемская Е.//*Журн. общ. химии.* 1957. Т. 27. С. 227.
53. Hawkins E. G. E., Philpot M. D.//*J. Chem. Soc.* 1962. P. 3204.
54. Jons G. D., Tetetiller N. B., Raley C. F., Ringon J. R.//*J. Org. Chem.* 1938. V. 33. P. 2946.
55. Моисеенков А. М., Лозанова А. В.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. С. 2615.
56. Мокиевский В.//*Журн. Русск. физ.-хим. о-ва.* 1898. Т. 30. С. 885.
57. Heasley V. L., Frye C. L., Gore R. T., Willay P. S.//*J. Org. Chem.* 1968. V. 33. P. 2342.
58. Моисеенков А. М., Агаев Ф. Х., Полунин Е. В., Семеновский А. В.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1977. С. 1675.
59. Heasley G. E., Heasley V. L., Manatt S. L. et al.//*J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 4109.
60. Hellman H. M., Hellman J. W., Mislow K.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 1175.
61. Said E. Z., Tipping A. E.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1972. P. 1986.
62. Акопян С. К., Котикян Ю. А., Тонян В. Дж. и др.//*Арм. хим. журн.* 1976. Т. 30. С. 734.
63. Ku A., You-Jan Yao//*J. Chem. Soc.* 1930. P. 510.
64. Said E. Z., Tipping A. E.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1972. P. 1399.
65. Sweeting O. J., Johnson J. R.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1946. V. 68. P. 1057.
66. Heasley G. E., Smith D. A., Smith J. N. et al.//*J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 5206.
67. Muskat I. E., Huggins K. A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1929. V. 51. P. 2496.
68. Muskat I. E., Becker B. C.//*Ibid.* 1930. V. 52. P. 812.
69. Straus F.//*Chem. Ber.* 1909. V. 42. S. 2867.
70. Pilar F. L.//*J. Chem. Phys.* 1958. V. 29. P. 1119.
71. Pilar F. L.//*Ibid.* 1959. V. 30. P. 375.
72. Петров А. А.//*Успехи химии.* 1944. Т. 13. С. 203.
73. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М.//*Арм. хим. журн.* 1981. Т. 34. С. 242.
74. Авагян С. П., Айрапетян Р. Х., Капланян Э. Е., Мкрян Г. М.//*Журн. орган. химии.* 1984. Т. 20. С. 60.
75. Muskat I. E., Grimsley L. B.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1933. V. 55. P. 2140.
76. Carothers W. H., Berchet G. J.//*Ibid.* 1933. V. 55. P. 1628.
77. Петров А. А.//*Журн. общ. химии.* 1943. Т. 13. С. 102, 108.
78. Петров А. А., Бабаян В. О.//*Там же.* 1964. Т. 34. С. 2633.
79. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Мкрян Г. Г., Капланян Э. Е.//*Журн. орган. химии.* 1983. Т. 19. С. 1387.
80. Акопян С. К., Сарумян Е. А., Котикян Ю. А. и др.//*Арм. хим. журн.* 1977. Т. 30. С. 395.
81. Петров А. А.//*Журн. общ. химии.* 1943. Т. 13. С. 155.
82. Петров А. А.//*Там же.* 1948. Т. 18. С. 237.
83. Капланян Э. Е., Адамян А. П., Мкрян Г. М.//*Журн. орган. химии.* 1985. Т. 21. С. 508.
84. Казарян Р. А., Капланян Э. Е., Мкрян Г. М.//*Там же.* 1976. Т. 12. С. 1666.
85. Бабаян В. О., Петров А. А.//*Там же.* 1965. Т. 1. С. 421.
86. Акопян С. К., Котикян Ю. А., Тонян В. Дж. и др.//*Арм. хим. журн.* 1977. Т. 30. С. 734.
87. Авагян С. Р., Капланян Э. Е., Папазян Г. А., Мкрян Г. М.//*Журн. орган. химии.* 1984. Т. 20. С. 1654.
88. Геворкян А. А., Манукян А. А., Казарян Ц. П. и др.//*Арм. хим. журн.* 1974. Т. 27. С. 573.
89. Müller E., Hütner F.//*Chem. Ber.* 1931. В. 72. S. 589.
90. Кабердин Р. В., Николаева Е. Е., Поткин В. И., Ольдекоп Ю. А.//*Журн. орган. химии.* 1985. Т. 21. С. 494.
91. Капланян Э. Е., Адамян А. П., Аракелян К. А., Мкрян Г. М.//*Там же.* 1985. Т. 21. С. 738.
92. Мкрян Г. М., Капланян Э. Е., Мкрян Г. Г., Татевосян Н. Ц.//*Там же.* 1980. Т. 16. С. 20.
93. Капланян Э. Е., Адамян А. П., Татевосян Н. Ц. и др.//*Арм. хим. журн.* 1984. Т. 37. С. 91.
94. Капланян Э. Е., Мкрян Г. Г., Адамян А. П., Мкрян Г. М.//*Журн. орган. химии.* 1984. Т. 20. С. 55.

95. Капланян Э. Е., Мкрян Г. Г., Адамян А. П., Мкрян Г. М.//Там же. 1981. Т. 17. С. 2058.
96. Меликян Г. Г., Атанесян К. А., Баданян Ш. О.//Там же. 1983. Т. 19. С. 456.
97. Henne A. L., Waalnes T. Ph.//J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 1639.
98. Beilsteins Handbuch d. organ. Chem. 3. Ergänzungswerk. B. 1. S. 953. 956.
99. Перекалин В. В., Соловьева А. С., Липина Э. С. Непредельные нитросоединения. Л.: Химия, 1982.
100. Катаев Е.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1955. № 11. С. 49.
101. Вильдавская А. И., Ралль К. Б., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. С. 434.
102. Липина Э. С., Перекалин В. В.//Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. С. 3644.
103. Слета Т. М., Стадничук М. Д., Петров А. А.//Там же. 1968. Т. 38. С. 374.
104. Беляев Н. Н., Стадничук М. Д., Шахов Ю. А.//Там же. 1969. Т. 39. С. 975.
105. Пудовик А. Н., Коновалова И. В., Ишмаева Э. А.//Там же. 1963. Т. 33. С. 975.
106. Вафина Г. С., Комаров В. Я., Захаров В. И., Ионин Б. И.//Там же. 1982. Т. 52. С. 250.
107. Машляковский Л. Н., Ионин Б. И.//Там же. 1965. Т. 35. С. 1577.
108. Машляковский Л. Н., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А.//Там же. 1967. Т. 37. С. 1307.
109. Тимофеева Т. Н., Машляковский Л. Н., Ионин Б. И., Петров А. А.//Там же. 1969. Т. 39. С. 1048.
110. Беркова Г. А., Вафина Г. С., Захаров В. И. и др.//Там же. 1981. Т. 51. С. 745.
111. Шехаде А. М., Игнатьев В. М., Захаров В. И. и др.//Там же. 1977. Т. 47. С. 720.
112. Шехаде А. М., Игнатьев В. М., Захаров В. И. и др.//Там же. 1979. Т. 49. С. 337.
113. Беркова Г. А., Шехаде А. М., Захаров В. И. и др.//Там же. 1977. Т. 47. С. 957.
114. Ангелов Х. М., Христов В. Х.//Докл. БАН. 1981. Кн. 34. С. 67.
115. Angelov Ch. M., Christov V. Ch., Petrova J., Kirilow M.//Phosph. and Sulfur. 1983. V. 17. P. 37.
116. Ангелов Х. М., Христов В. Х., Петрова И., Кирилов М.//Юбилейна научна сесия «10 години ВПИ-Шумен». 1982. С. 131.
117. Христов В. Х., Ангелов Х. М.//Юбилейна научна сесия «150 години от рождението на В. Левски». ВНВУ «В. Левски». В. Тырново. 1987
118. Ангелов Х. М., Христов В. Х., Ионин Б. И. и др.//Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 2381.
119. Ангелов Х. М., Христов В. Х., Кирилов М.//Там же. 1982. Т. 52. С. 181.
120. Ангелов Х. М., Христов В. Х., Ионин Б. И.//Там же. 1981. Т. 51. С. 1230.
121. Christov V. Ch., Angelov Ch. M.//Compt. rend. Acad. bulg. Sci. 1988. Кн. 41. № 9. Р. 73.
122. Angelov Ch. M., M., Christov V. Ch.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 359.
123. Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 1890.
124. Брель В. К., Комаров В. Я., Ионин Б. И., Петров А. А.//Там же. 1983. Т. 53. С. 66.
125. Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А.//Там же. 1980. Т. 50. С. 1652.
126. Петров А. А.//Тр. Воронежского ун-та. 1935. Т. 8. В. 2. С. 71.
127. Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1938. Т. 8. С. 131.
128. Петров А. А.//Вопросы хим. кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
129. Петров А. А.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. С. 332.
130. Kadesch R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 41.
131. Evans R. M., Owen L. N.//J. Chem. Soc. 1949. P. 240.
132. Петров А. А.//Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. С. 937.
133. Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1949. Т. 19. С. 1046.
134. Арбузов Б. А., Зороастрова В. М.//Докл. АН СССР. 1946. Т. 53. С. 43.
135. Арбузов Б. А., Зороастрова В. М.//Там же. 1946. Т. 53. С. 229.
136. Арбузов Б. А., Зороастрова В. М.//Изв. АН СССР. ОХН. 1945. С. 113.
137. Heasley G. E., McCully V. M., Wiegman R. T. et al.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 644.
138. Иванов С. В., Стадничук М. Д.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 865.
139. Петров А. А.//Там же. 1938. Т. 8. С. 142.
140. Петров А. А.//Там же. 1938. Т. 8. С. 208.
141. Heasley G. E., Duke M., Hooyer D. et al.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 1459.
142. Петров А. А.//Тр. Воронежского ун-та. 1935. Т. 8. В. 4. С. 63.
143. Петров А. А.//Там же. 1938. Т. 10. В. 2. С. 101.
144. Пудовик А. Н., Иванов Е.//Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 1910.
145. Зырянова Т. А., Петров А. А.//Там же. 1956. Т. 26. С. 1593.
146. Зырянова Т. А., Петров А. А.//Там же. 1956. Т. 26. С. 1918.
147. Oroshnik W., Mellory R. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4608.
148. Зырянова Т. А., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 2189.

149. Oroshnik W.//J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 1627.
150. Babler J. H., Buttner W. J.//Tetrahedron Lett. 1976. V. 17. P. 239.
151. Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1943. Т. 13. С. 481.
152. Reist E. J., Junga I. G., Baker B. R.//J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1673.
153. Коляскина З. Н.//Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 1908.
154. Muskat I. E., Grimsly L. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. P. 1574.
155. Grummit O., Vance R. M.//Ibid. 1950. V. 72. P. 2669.
156. Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1940. Т. 10. С. 1887.
157. Петров А. А.//Там же. 1940. Т. 10. С. 1682.
158. Григорян Г. С., Сафранян Л. Н., Тамоева А. И. и др.//Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. С. 741.
159. Петров А. А.//Докл. АН СССР. 1951. Т. 78. С. 63.
160. Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1939. Т. 9. С. 2232.
161. Петров А. А.//Там же. 1940. Т. 10. С. 819.
162. Петров А. А.//Там же. 1940. Т. 10. С. 1013.
163. Алиев Ф. Ч., Шабанов А. Л.//Азерб. хим. журн. 1986. В. 5. С. 45.
164. Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1943. Т. 13. С. 230.
165. Петров А. А., Бабаян В. О., Акимова Г. С.//Журн. орган. химии. 1965. Т. 1. С. 2101.
166. Кошутин В. И., Стадничук М. Д., Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. С. 1787.
167. Акопян С. К., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.//Арм. хим. журн., 1979. Т. 32. С. 840.
168. Fredehagen K.//Z. Phys. Chem. 1933. В. 164. А. S. 176.
169. Vogt R.//J. prakt. Chem. (N. F.). 1938. В. 151. S. 307.
170. Canguiy S. N.//J. Ind. Chem Soc. 1936. V. 15. P. 580.
171. Kharasch N. S., Kritchevsky J., Mayo F. R.//J. Org. Chem. 1937. V. 2. P. 489.
172. Pocker Y., Stevens K. D., Champoux J. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 4199.
173. Klerman D., Zare R. N.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 130. P. 190.
174. Neuman L. F., Rydon H. W.//J. Chem. Soc. 1928. P. 729.
175. Kharasch N. S., Margolis E. T., Mayo F. R.//J. Org. Chem. 1937. V. 2. P. 393.
176. Henne A. L., Chanan H., Turk A.//J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 3474.
177. Пудовик А. Н., Шаврова Н. Б.//Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. С. 589.
178. Nordlander E. J., Owner P. O., Haky J. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1288.
179. Claisen L., Kremers F., Roth F., Tietze E.//J. prakt. Chem. 1922. В. 105. S. 65.
180. Staudinger H., Kreis P., Schilt N.//Helv. Chim. Acta. 1922. В. 5. S. 743.
181. Jons W. J., Chorley H. W. T.//J. Chem. Soc. 1946. P. 832.
182. Ultee A. J.//Rec. Trav. Chim. 1949. V. 69. P. 125.
183. Jacobs W. J., Johnson R. N.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 6397.
184. Farmer E. H., Marshall F. C.//J. Chem. Soc. 1931. P. 139.
185. Muskat I. E., Huggins K. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 1237.
186. Riiber C. N.//Chem. Ber. 1911. В. 44. С. 2977.
187. Карапетян Э. Е., Татевосян Н. Ц., Авазян Э. М., Мкрян Г. М.//Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1364.
188. Татевосян Н. Ц., Мкрян Г. Г., Капланян Э. Е., Мартиросян Г. Т.//Арм. хим. журн. 1986. Т. 39. С. 255.
189. Carothers W. H., Williams I., Collins A. M., Kirby J. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 4203.
190. Carothers W. H., Bechet G. J., Chillins A. M.//Ibid. 1932. V. 54. P. 4066.
191. Carothers W. H., Collins A. M., Kirby J. E.//Ibid. 1933. V. 55. P. 786.
192. Hatch L. F., Ballin S. G.//Ibid. 1949. V. 71. P. 1039.
193. Петров А. А.//Журн. общ. химии. 1940. Т. 10. С. 1418.
194. Чубраков А. Н.//Там же. 1940. Т. 10. С. 977.
195. Мкрян Г. М., Капланян Э. Е., Татевосян Н. Ц. и др.//Журн. орган. хим. 1977. Т. 13. С. 1823.
196. Татевосян Н. Ц., Карапетян Е. А., Мкрян Г. Г. и др.//Арм. хим. журн. 1986. Т. 39. С. 652.
197. Татевосян Н. Ц., Мкрян Г. Г., Капланян Э. Е., Мкрян Г. М.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 59.
198. Мкрян Г. М., Капланян Э. Е., Татевосян Н. Ц., Снгрян Ф. Х.//Там же. 1973. Т. 9. С. 1126.
199. Eberhardt L. Пат. 776584. Франция//С. А. 1935. В. 2. 3703.
200. Eberhardt L. Пат. 4211676. Англия//С. А. 1935. В. 2. 3703.
201. Johnson J. R., Jobling W. H., Bodamer G. W.//J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 131.
202. Chwang W. K., Knittel P., Koshy K. M., Tidwel T. T.//Ibid. 1977. V. 99. P. 3395.
203. Pocker Y., Hill M. J.//Ibid. 1969. V. 91. P. 3243, 7154.
204. Jenner E. L., Schreiber R. S.//Ibid. 1951. V. 73. P. 4348.
205. Пат. 4450286-9. США//С. А. 1984. V. 101, 54584, 72291, 90435.

206. *Lennarz Th.*//*Chem. Ber.* 1943. *B.* 76. *S.* 831.
207. *Saville B.*//*J. Chem. Soc.* 1962. *P.* 5040.
208. Пат. 8244909. Франция//*С. А.* 1938. *V.* 82, 5410.
209. *Петров А. А., Лээтс К. В.*//*Докл. АН СССР.* 1954. *Т. 95. С.* 285.
210. *Петров А. А., Лээтс К. В.*//*Журн. общ. химии.* 1956. *Т. 26. С.* 1113.
211. *Петров А. А., Генусов М. Л.*//*Ионная теломеризация.* Л.: Химия, 1968.
212. *Петров А. А., Разумова Н. А., Генусов М. Л.*//*Журн. общ. химии.* 1958. *Т. 28. С.* 1128, 2132.
213. *Петров А. А., Разумова Н. А., Генусов М. Л.*//*Там же.* 1962. *Т. 32. С.* 3265.
214. *Kabas G., Gahler R.*//*J. Org. Chem.* 1965. *V. 30. P.* 1248.
215. *Лээтс К. В., Шумейко А. К., Розенберг А. А. и др.*//*Журн. общ. химии.* 1957. *Т. 27. С.* 1510.
216. *Петров А. А., Балъян Х. В., Херузе Ю. И. и др.*//*Там же.* 1959. *Т. 29. С.* 1876.
217. *Лээтс К. В.*//*Там же.* 1958. *Т. 28. С.* 3096.
218. *Шварц Е. Ю., Петров А. А.*//*Там же.* 1960. *Т. 30. С.* 3598.
219. *Шварц Е. Ю., Петров А. А.*//*Там же.* 1961. *Т. 31. С.* 433.
220. *Шварц Е. Ю., Петров А. А.*//*Там же.* 1962. *Т. 32. С.* 3278.
221. *Сииде К., Эрм А., Валимаа Т. и др.*//*Изв. АН Эст. ССР.* 1986. *Т. 35. С.* 269.
222. *Сииде К., Эрм А., Мукс Е. и др.*//*Журн. орган. химии.* 1987. *Т. 23. С.* 922.
223. *Петров А. А., Коляскина З. Н.*//*Журн. общ. химии.* 1960. *Т. 30. С.* 1450; 1962. *Т. 32. С.* 1089.
224. *Straus F., Thiel W.*//*Ann. Chem.* 1936. *B.* 525. *S.* 151.
225. *Пудовик А. Н., Арбузов Б. А.*//*Изв. АН СССР. ОХН.* 1946. *С.* 427.
226. *Пудовик А. Н.*//*Там же.* 1948. *Т. 321; Журн. общ. химии.* 1952. *Т. 22. С.* 773.
227. *Пудовик А. Н., Алтухина Н.*//*Журн. общ. химии.* 1956. *Т. 26. С.* 1685.
228. *Вартанян С. А., Торсунян А. О., Месропян Л. Г.*//*Там же.* 1962. *Т. 32. С.* 3707.
229. *Вартанян С. А., Тосунян А. К., Месропян Л. Г., Куроян Р. А.*//*Изв. АН АрмССР.* 1965. *Т. 18. В. 2. С.* 227.
230. *Тарнопольский Ю. И., Тарнопольская М. М., Белов В. Н.*//*Журн. орган. химии.* 1965. *Т. 1. С.* 938.
231. *Тарнопольская М. М., Карелина Л. М.*//*Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 1984. *Т. 27. С.* 1396.
232. *Вовси Б. А., Петров А. А.*//*Журн. общ. химии.* 1958. *Т. 28. С.* 1426.
233. *Вартанян С. А., Торсунян А. И. и др.*//*Изв. АН АрмССР.* 1957. *Т. 10. С.* 105; 1958. *Т. 11. С.* 177; 1962. *Т. 15. С.* 63.
234. *Вартанян С. А., Торсунян А. О.*//*Успехи химии.* 1956. *Т. 34. С.* 618.
235. *Лээтс К., Шмидт М., Каал Т. и др.*//*Изв. АН ЭстССР.* 1986. *Т. 35. С.* 223.
236. *Лээтс К., Шмидт М., Валитае Г. и др.*//*Там же.* 1987. *Т. 36. С.* 297.
237. *Wender P. A., Sieburth S. Mc. N., Petratis J. J.*//*Tetrahedron.* 1981. *V. 37. P.* 3967.
238. *Wieland H., Hasegawa Ch.*//*Chem. Ber.* 1931. *B.* 64. *S.* 1516.
239. *Баданян Ш. О., Меликян Г. Г., Мхитарян Г. Р., Анастасян К. А.*//*Арм. хим. журн.* 1981. *Т. 34. С.* 926.
240. *Баданян Ш. О., Саркисян К. Л., Геворкян А. Н.*//*Журн. орган. химии.* 1971. *Т. 7. С.* 622.
241. *Меликян Г. Г., Бабаян Е. Б., Атанесян К. А., Баданян Ш. О.*//*Там же.* 1984. *Т. 20. С.* 2067.
242. *Меликян Г. Г., Атанесян К. А., Григорян Г. Х., Баданян Ш. О.*//*Там же.* 1987. *Т. 23. С.* 1627.
243. *Саркисян К. Л., Минасян Т. Т., Баданян Ш. О.*//*Арм. хим. журн.* 1974. *Т. 27. С.* 848.
244. *Шастин А. В., Баленкова Е. С.*//*Журн. орг. химии.* 1983. *Т. 19. С.* 659.
245. *Шастин А. В., Баленкова Е. С.*//*Там же.* 1984. *Т. 20. С.* 956.
246. *Гаврилова Т. Н., Шастин А. В., Баленкова Е. С.*//*Там же.* 1987. *Т. 23. С.* 1322.
247. *Растейкене Л. П., Гречуте Д. И., Линькова М. Г., Кнунянц И. Л.*//*Успехи химии.* 1977. *Т. 46. С.* 1041.
248. *Смит В. А.*//*Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* 1980. *С.* 128.
249. *Kikuzono Y., Yamabe T., Nagata S. et al.*//*Tetrahedron.* 1985. *V. 50. P.* 2197.
250. *Mueller W. H., Butler P. E.*//*J. Org. Chem.* 1968. *V. 32. P.* 2642.
251. *Mueller W. H., Butler P. E.*//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1966. *P.* 646.
252. *Schmid G. H., Yeroshalmi S., Garratt D. G.*//*J. Org. Chem.* 1980. *V. 45. P.* 910.
253. *Kresze G., Kosbahn W.*//*Ann. Chem.* 1970. *B.* 731. *S.* 67.
254. *Кальяч Ю. В., Кример М. Э., Смит В. А.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. *С.* 2300.
255. *Mueller W. H., Butler P. E.*//*J. Org. Chem.* 1967. *V. 32. P.* 2925.
256. *Caserio M. C., Fisher C. L., Kim J. K.*//*Ibid.* 1985. *V. 50. P.* 4390.
257. *Пудовик А. Н., Ишмаева Э. А.*//*Журн. общ. химии.* 1965. *Т. 35. С.* 2080.
258. *Кошутин В. И., Стадничук М. Д., Петров А. А.*//*Там же.* 1971. *Т. 41. С.* 848.
259. *Angelov Ch. M., Christov V. Ch.*//*Chemica Scripta.* 1984. *V. 24. P.* 92.
260. *Christov V. Ch., Angelov Ch. M.*//*Phosphorus and Sulfur.* 1988. *V. 40. P.* 155.
261. *Brown R. S., Eyley S. C., Parsons Ph. J.*//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1984. *P.* 438.

262. Кошутин В. И.//Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 2221.
263. Toshimitsu A., Aoai T., Owada H. et al.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 5301.
264. Toshimitsu A., Hayashi G., Terao K., Uemura S.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1988. P. 2113.
265. Engman L.//J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 4086.
266. Моисеевков А. М., Веселовский В. В., Макарова З. Г. и др.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 5929.
267. Веселовский В. В., Макарова З. Г., Луценко А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 811.
268. Ascher M., Vofsi D.//J. Chem. Soc. 1964. P. 4962.
269. Truce W. E., Goralski C. T., Christensen L. W., Bavry R. H.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 4217.
270. Найдан В. М., Найдан Г. Д., Дроздова С. Г., Мусиенко В. М.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 391.
271. Barluenga J., Martnez-Gallo J. M., Najera C. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1987. P. 2605.
272. Терентьев А. П., Домбровский А. В.//Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. С. 704.
273. Переялин В. В., Солова А. А. Непредельные нитросоединения. М.: Химия, 1986.
274. Оглоблин К. А., Погорянин А. А.//Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 2438.
275. Демьянов Н. Я., Иванов А. А.//Докл. АН СССР. 1934. Т. 6. С. 318.
276. Иванов А. А.//Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 647.
277. Porter C. R., Wood B.//J. Inst. Petrol. 1952. N 346. P. 877.
278. Переялин В. В., Лернер О. М.//Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. С. 1303.
279. Зонис Э. С., Лернер О. М., Переялин В. В.//Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34. С. 711.
280. Backer K.//Rec. trav. chim. 1939. V. 58. P. 643.
281. Wieland H., Stenzl H.//Chem. Ber. 1907. B. 40. S. 4825.
282. Wieland H., Stenzl H.//Ann. Chem. 1908. B. 360. S. 4825.
283. Allen C. F. H., Eliot C. G., Bell A.//Can. J. Rec. 1939. V. 17B. P. 75.
284. Пат. 2511915 США//С. А. 1950. V. 44, 8360.
285. Вильдавская А. И., Ралль К. Б., Петров А. А.//Журн. орган. химии. 1966. Т. 2. С. 561.
286. Баскаров Ю. В., Переялин В. В.//Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. С. 3106.
287. Ралль К. Б., Петров А. А., Вильдавская А. И.//Там же. 1964. Т. 34. С. 3513.
288. Ралль К. Б., Петров А. А.//Там же. 1964. Т. 34. С. 3621.
289. Петров А. А., Ралль К. Б., Вильдавская А. И.//Журн. орган. химии. 1965. Т. 1. С. 240.
290. Col C., Doumani T. Пат. 2478243. США//С. А. 1950. V. 44, 1128.
291. Катаев С. Г.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1955. С. 49.
292. Wehrli P. A., Schaer B.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 2939.
293. Bloom A. J., Mellor J. M.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 873.
294. Bloom A. J., Fleischmann M., Mellor J. M.//Ibid. 1984. V. 25. P. 4971.
295. Bloom A. J., Fleischmann M., Mellor J. M.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 79.
296. Никольски П. Д., Младенов И., Кръстева К.//Годишник на ВХТИ. София, 1958. V. Кн. 1. С. 87.
297. Никольски П. Д., Младенов И.//Там же. 1957. IV. Кн. 1. С. 69.
298. Braye E. H.//Bull. Soc. chim. belg. 1963. V. 72. S. 699.
299. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Косырев Ю. Н. и др.//Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. С. 633.
300. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Косырев Ю. Н. и др.//Изв. АН СССР. ОХН. 1963. С. 177; Muller E., Hutzler F.//Chem. Ber. 1931. B. 64. S. 589.
301. Ольдекон Ю. А., Кабердин Р. В., Поткин В. И.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 2230.
302. Ганущак Н. М., Грищук Б. Д.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 28. С. 357.
303. Ганущак Н. М., Грищук Б. Д., Домбровский А. В.//Журн. орган. химии. 1979. Т. 9. С. 1004.
304. Ганущак Н. М., Грищук Б. Д., Баранов В. А., Домбровский А. В.//Там же. 1973. Т. 9. С. 2142.
305. Грищук Б. Д., Горбозой П. М., Ганущак Н. И.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 616.
306. Meyer K. H.//Chem. Ber. 1919. B. 52. S. 1468.
307. Терентьев А. П., Иванова Е. М.//Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. С. 2026, 2028.
308. Арбузов Б., Рафиков С.//Там же. 1937. Т. 7. С. 2195.

Высший педагогический институт, Шумен. Болгария
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета