

Трихлорэтилен в органическом синтезе

Р.В.Кабердин, В.И.Поткин

*Институт физико-органической химии Академии наук Беларуси
220072 Минск, ул.Сурганова, 13, Беларусь, факс (0172)39–4679*

Обобщены литературные данные по химии трихлорэтилена. Рассмотрены реакции присоединения к трихлорэтилену неорганических и органических реагентов, классифицированы реакции циклоприсоединения с участием трихлорэтилена. Систематизированы реакции трихлорэтилена с нуклеофилами различной природы, протекающие с замещением 1–3 атомов хлора на нуклеофильные остатки. Рассмотрены реакции элиминирования и окисления трихлорэтилена, а также аспекты практического применения его производных. Проведенный анализ показывает широкие синтетические возможности получения на основе трихлорэтилена полифункциональных органических соединений различных классов.

Библиография — 310 ссылок.

Оглавление

I. Введение	673
II. Реакции присоединения	673
III. Реакции элиминирования	681
IV. Реакции замещения	681
V. Реакции окисления	686
VI. Другие реакции	687
VII. Практическое использование трихлорэтилена и его производных	688

I. Введение

В настоящее время трихлорэтилен (ТХЭ) является одним из основных продуктов хлорорганического синтеза, производство которого составляет более 1 млн т в год.¹ Области практического применения его исключительно велики и продолжают постоянно расширяться. Он относится к важнейшим техническим растворителям и используется в различных отраслях промышленности и сфере бытового обслуживания, применяется в качестве ингаляционного средства для наркоза и анестезии в медицине. На основе ТХЭ разработаны промышленные способы получения ряда важных продуктов, в том числе хлоруксусной кислоты, пентахлорэтана, дихлорацетилхлорида.

Синтетические возможности ТХЭ как полифункционального соединения, содержащего 3 атома хлора и двойную углерод-углеродную связь, очень велики. Он вступает в различные типы химических реакций (замещения, элиминирования, присоединения, окисления и т.д.), что делает его ценным, а в отдельных случаях и незаменимым полупродуктом в органическом синтезе.

Появление большого числа работ по химии ТХЭ, открывающих различные новые аспекты его синтетического и практического использования, потребовало систематизации имеющихся данных. Самые первые сведения по химии ТХЭ были кратко отражены в работах^{2,3}. Более подробно состояние исследований по химии ТХЭ к началу 80-х годов представлено в монографии⁴. Обширные сведения о реакциях ТХЭ, появившиеся в печати в последние 10–15 лет, до сих пор не обобщены и критически не проанализированы. В недавно вышедших обзорах^{5–7} рассмотрены лишь реакции присоединения к ТХЭ соединений, содержащих связи N–Cl, и тиолирование ТХЭ.

Собранный и систематизированный в настоящем обзоре экспериментальный материал по химическим превращениям ТХЭ включает статьи и патентные данные по 1993 год.

II. Реакции присоединения

Присоединение различных веществ к ТХЭ широко используется для синтеза разнообразных полифункциональных хлорорганических соединений. Эта реакция является одной из наиболее изученных среди других химических превращений ТХЭ.

1. Галогенирование

Первоначальные исследования, посвященные изучению взаимодействия галогенов (хлора, брома и фтора) с ТХЭ, показали, что эта реакция приводит, в основном, к образованию соответствующих продуктов присоединения — 1,2-дигалоген-1,2,2-трихлорэтано-^{2–4}. Иод не реагирует с ТХЭ; положительные результаты не были достигнуты даже при иницировании этой реакции γ -облучением.⁸

Получение пентахлорэтана (1) путем присоединения хлора к ТХЭ возможно как в газовой, так и в жидкой фа-

Р.В.Кабердин. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений ИФОХ АНБ. Область научных интересов: химия хлоралкилатических соединений. Телефон (0172)39–4600.

В.И.Поткин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по научной работе ИФОХ АНБ. Область научных интересов: химия хлоралкенов, алкадиенов и их нитро-производных. Телефон (0172)39–5972.

Дата поступления 10 мая 1994 г.

зах.⁹ Хлорирование ТХЭ в темноте протекает слабо, однако скорость реакции резко возрастает в присутствии этилена.¹⁰ При хлорировании ТХЭ раствором хлора в четыреххлористом углеводе (освещение лампой накаливания) пентахлорэтан образуется с количественным выходом.¹¹ Найдено, что доля радикального присоединения существенно увеличивается в присутствии комплексообразующих растворителей (бензол, сероуглерод).

Взаимодействие ТХЭ с хлором в жидком фтористом водороде протекает по электрофильному механизму через образование ионных пар и приводит к соединению **1** и продукту сопряженного хлорфторирования — 1-фтор-1,1,2,2-тетрахлорэтану. Общий выход пентахлор- и тетра-хлорфторэтана на прореагировавший ТХЭ составляет 82%, а их соотношение — 85:15 (см.¹²).

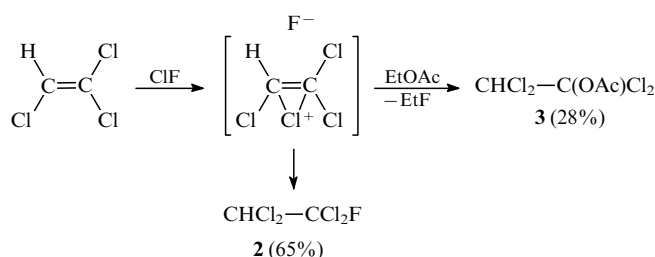
Под давлением и при действии свободно-радикальных инициаторов хлорирование ТХЭ протекает более глубоко и завершается образованием CCl_4 и C_2Cl_6 (см.¹³).

Другие хлорирующие агенты не дают преимуществ по сравнению с хлором. Так, хлорирование ТХЭ раствором трихлорамин в хлористом метиле (молярное отношение $\text{NCl}_3:\text{ТХЭ} = 0.04:0.09$) в присутствии небольших добавок пероксида бензоила (ПБ) дает пентахлорэтан с выходом 41% (см.¹⁴). При взаимодействии перхлорилфторида с ТХЭ в присутствии галогенидов алюминия наблюдается присоединение двух атомов галогена из галогенида алюминия. В случае использования AlCl_3 образуется пентахлорэтан.¹⁵ Реакция оксихлорирования ТХЭ в присутствии хлористого водорода, кислорода и катализатора Дикона протекает в направлении аддитивного хлорирования с образованием соединения **1**, которое в дальнейшем дегидрохлорируется до тетрахлорэтилена.¹⁶ При взаимодействии окиси этилена или окиси циклогексена с ТХЭ и жидким хлором наблюдается сопряженное хлорирование ТХЭ, сопровождающееся теломеризацией.¹⁷

Бром легко присоединяется к ТХЭ как в присутствии катализаторов, так и без них, давая 1,2-аддукт — 1,2-дибром-1,1,2-трихлорэтан.^{2, 18}

Взаимодействие ТХЭ с фтором протекает менее селективно, чем с хлором и бромом, при этом образуется смесь хлорфторалканов; основным продуктом является 1,2-дифтор-1,1,2-трихлорэтан.² Образование побочных продуктов значительно снижается, если реакцию проводить при $70\div 85^\circ\text{C}$ (см.^{19, 20}). В работах^{21, 22} приведены данные по газофазному фторированию ТХЭ на хромовых катализаторах.

Реакции ТХЭ со смешанными галогенами изучены на примере его взаимодействия с монофторидом хлора, который, как оказалось, легко присоединяется к ТХЭ.²³ Полагают, что вследствие значительной полярности связи $\text{Cl}-\text{F}$ и высокой электрофильности атома хлора в молекуле ClF присоединение протекает электрофильно. С целью установления механизма этой реакции проведено хлорфторирование в присутствии внешнего нуклеофила (этилацетата).²⁴ В результате реакции получена смесь продуктов **2** и **3**, образование которых можно представить следующей схемой:



Полученные данные показывают, что ориентация присоединения как внутреннего (F^-), так и внешнего (EtOAc) нуклеофилов к ТХЭ практически одинакова.

Авторами²⁵ изучена реакция ТХЭ с системой $\text{SbF}_5-\text{HF}-\text{Cl}_2$ и показано, что эта система является источником стехиометрических эквивалентов монофторида хлора. В результате реакции получен продукт сопряженного галогенфторирования $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ с количественным выходом. При использовании системы $\text{SbF}_5-\text{HF}-\text{Br}_2$ продуктом реакции является 1-фтор-1,1,2-трихлор-2-бромэтан.

2. Гидрогалогенирование

Трихлорэтилен при взаимодействии с избытком газообразного сухого хлористого водорода в присутствии небольших количеств FeCl_3 при комнатной температуре дает 1,1,1,2-тетрахлорэтан (**4**) с выходом 49%. При замене FeCl_3 на AlCl_3 (5–10%) выход аддукта **4** увеличивается до 86–88% (температура реакции — $30\div 40^\circ\text{C}$). При более высокой температуре (50°C и выше) выход соединения **4** снижается, при этом наблюдается образование 1,1,2,2-тетрахлорэтана, 1,1,2,4,4- и 1,1,2,3,4-пентахлорбугадиенов и гексахлорбензола.² Недавно предложен способ получения тетрахлорэтана **4** гидрохлорированием ТХЭ в присутствии FeCl_3 или AlBr_3 при давлении, превышающем 500 кПа, и температуре $10\div 160^\circ\text{C}$. Так, при введении в смесь 2 молей ТХЭ и 1% FeCl_3 (от веса ТХЭ) газообразного HCl до давления 3.46 МПа и нагревании при $70\div 80^\circ\text{C}$ в течение 3 ч целевой продукт получен с выходом 96.4% (см.²⁶).

Бромистый водород присоединяется к ТХЭ только в присутствии катализаторов. Ионное присоединение (небольшие добавки FeCl_3 и AlCl_3) протекает по правилу Марковникова с образованием 1-бром-1,1,2-трихлорэтана (80%). В присутствии пероксидов присоединение бромистого водорода к ТХЭ происходит против правила Марковникова («перекисный эффект» Караша) с образованием исключительно 2-бром-1,1,2-трихлорэтана (выход 91%).²⁷

В патентной литературе^{28–36} описано взаимодействие фтористого водорода с ТХЭ под действием различных катализаторов. Эти реакции протекают сложно и приводят к смеси фторхлорсодержащих соединений, среди которых преобладают производные, содержащие 3–4 атома фтора. Так, при пропускании газовой струи, состоящей из ТХЭ и HF (1:3.5), над $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на металлической подложке при 230°C образуется в основном 1,1,1-трифтор-2-хлорэтан (**5**) (выход 91.5%).²⁸ Аналогично протекает взаимодействие ТХЭ с фтористым водородом в присутствии галогенидов хрома(III) на активированном угле.²⁹ Контактное взаимодействие HF и ТХЭ над хромовым катализатором (оксид хрома(III), 1–10%), нанесенным на β - и/или $\alpha\text{-AlF}_3$ и обработанным 1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтаном, при температуре 350°C дает 1,1,1-трифторэтан с выходом 95% (см.³⁰). При использовании катализатора 6% $\text{CrO}_3 + 3\%$ $\text{TiCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, предварительно обработанного фтористым водородом, продуктами реакции ТХЭ с HF при 500°C являются соединения **5** (50%) и 1,1,1,2-тетрафторэтан (20%).³¹ По данным^{32, 33} галогениды TaF_5 , NbF_5 , MoCl_5 и TiCl_4 также являются катализаторами реакции HF с галогенированными алкенами, в том числе и с ТХЭ.

Реакция ТХЭ с безводным HF под давлением в автоклаве протекает при температуре $115\div 130^\circ\text{C}$. В присутствии катализаторов фторирования (соединений сурьмы и мышьяка с добавками производных переходных металлов^{34–36}) выход основного продукта реакции — 1,1,1-трифтор-2-хлорэтана (**5**) — достигает 87–92%.

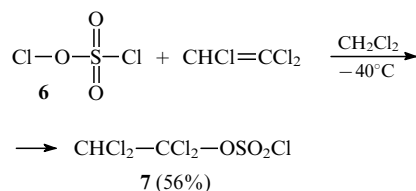
В недавно появившихся патентах^{37, 38} предложены способы получения моно- и дифторпроизводных на основе ТХЭ. Показано,³⁷ что в присутствии алюмомагниевого катализатора ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{MgO} = 3:1$), предварительно обработанного HF , основными продуктами взаимодействия ТХЭ с HF были 1-фтор-1,1,2-трихлорэтан (53%) и 1,1-дифтор-1,2-дихлорэтан (41.5%). В этом процессе наблюдалось образование соединения **5**, однако его выход не превышал 1.1%. 1-Фтор-

1,1,2-трихлорэтан — продукт присоединения фтористого водорода к ТХЭ по правилу Марковникова, удалось получить с выходом 80% в присутствии WF_6 при температуре 50–150°C и давлении 137 кПа.³⁸

Иодистый водород не присоединяется к ТХЭ. При длительном освещении смеси ТХЭ с иодистым водородом наблюдалось лишь частичное восстановление ТХЭ до 1,1,2-трихлорэтана.²

3. Присоединение некоторых других реагентов

Ставший доступным в последнее время хлорсульфат хлора (6) легко присоединяется к ТХЭ по правилу Марковникова с образованием 1,1,2,2-тетрахлорэтилхлорсульфоната (7).^{39, 40}



Аналогично реагируют с ТХЭ и фторсульфаты хлора и фтора, давая соответственно 1,1,2,2-тетрахлорэтилфторсульфонат (выход 80.7%) и 2-фтор-1,1,2-трихлорэтилфторсульфонат (выход 70%).^{41, 42} При кратковременном нагревании смеси ТХЭ и двуххлористой серы (2 : 1) в присутствии Bu_3PO_4 при 110°C образуется 1,1,2,2-тетрахлорэтилсульфенилхлорид.⁴³ Эта реакция в радикальных условиях дает аналогичный продукт лишь при длительном облучении смеси ртутной лампой в присутствии небольших добавок треххлористого фосфора.⁴⁴

При УФ-облучении эквимольных количеств хлористого тиоциана и ТХЭ в уксусной кислоте получены два α -хлор- β -тиоцианатных соединения с предпочтительным образованием изомера против правила Марковникова: $CHCl_2C(SCN)Cl_2$ (выход 52%) и $CHCl(SCN)CCl_3$ (выход 6%).⁴⁵ Следует отметить, что по гетеролитическому механизму ТХЭ не реагирует с хлористым тиоцианом.⁴⁶

В присутствии SbF_5 реакция трифторметилгипохлорита с ТХЭ дает с высоким выходом трифторметокси-1,1,2,2-тетрахлорэтан.⁴⁷

4. Реакции присоединения, приводящие к образованию новых C—C-связей

Реакции конденсации различных органических соединений с ТХЭ открыли путь к синтезу труднодоступных веществ с дихлор- и трихлорвинильными группировками. Такие реакции протекают как в присутствии радикальных инициаторов, так и под действием катализаторов Фриделя—Крафта.

а. Радикальная конденсация

Хлорвинилирование насыщенных углеводородов с помощью ТХЭ, протекающее под действием органических пероксидов, впервые осуществил Шмерлинг⁴⁸ в 1949 г., позднее им была изучена конденсация ТХЭ с олефинами,^{49–51} циклоалкифатическими соединениями,⁵² производными бензола.⁵³ Продукты этих реакций — соединения с β , β -дихлорвинильными группами — нашли применение в синтезе алкенинов,⁴⁹ хлорированных алкенилбензолов,⁵⁰ циклоалкенов, содержащих в боковой цепи тройную связь.⁵²

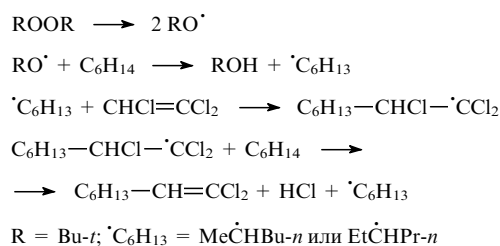
Ряд патентов посвящен разработке метода получения важного в практическом плане 1,1-дихлор-4-метилпента-1,3-диена, в основе которого лежит конденсация ТХЭ с изобутином (или *трет*-бутилгалогенидом).^{54–58}

Эта реакция может быть осуществлена как в жидкой, так и в газовой фазе (125–550°C) в присутствии 0.05–5 мол.%

радикальных инициаторов. Следует отметить, однако, что высокий выход целевого продукта достигается лишь при использовании двух-трехкратного избытка ТХЭ. В случае же избытка изобутилена наблюдается предпочтительное образование 2,5-диметилгекса-1,5-диена.

Фотохимическое присоединение бромтрихлорметана к ТХЭ приводит к образованию сложной смеси продуктов, среди которых найдены $CHClBr-CBrCl_2$ (2%), $CCl_3-CHCl-CBrCl_2$ (< 1%), CCl_3-CCl_3 (30%), $CBrCl=CHCl$ + $CHBr=CCl_2$ (26.5%), $CCl_3-CCl=CHCl$ (0.9%), $CCl_3-CH=CCl_2$ (29.1%) и $CHCl_2-CBrCl_2$ (11.9%).⁵⁹ Кинетика и механизм этой реакции изучены в работе⁶⁰.

Детально изучено взаимодействие ТХЭ с гексаном в присутствии пероксида *трет*-бутила (ПТБ).⁶¹ Установлено, что реакционная способность атомов водорода при первом, втором и третьем атомах углерода в гексане равна соответственно 0.04; 1.68 и 1.0. Хлорвинилирование гексана протекало главным образом по положению 2 и в меньшей степени по положению 3. Образование основных продуктов этой реакции может быть представлено следующей схемой:



При действии на гексан смеси, состоящей из ТХЭ и четыреххлористого углерода, основным продуктом реакции является 2-хлоргексан, дихлорвинильные производные при этом не образуются.

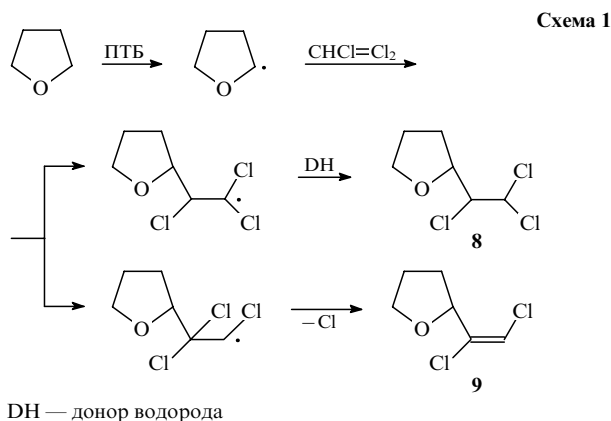
Высокотемпературная конденсация ТХЭ с нафталином при 535°C приводит к сложной смеси изомерных продуктов — *cis*- $RCCl=CHCl$, *trans*- $RCCl=CHCl$, $RCH=CCl_2$, *cis*- $R'CCl=CHCl$, *trans*- $R'CCl=CHCl$, $R'CH=CCl_2$ ($R = \beta-C_{10}H_7$, $R' = \alpha-C_{10}H_7$).⁶² С более высоким выходом образуется изомер $RCH=CCl_2$, но в чистом виде его удалось выделить лишь с выходом 10.6%, что, безусловно, снижает препаративную ценность этой реакции.

Взаимодействие ТХЭ с 1- и 2-метилнафталинами проходит по боковой цепи с образованием смеси соответствующих дихлорпропенилнафталинов.⁶³ При этом в обоих случаях основными продуктами были производные, содержащие в своем составе α,α -дихлорпропенильный фрагмент (выходы ~90%), что делает эту реакцию перспективной в препаративном плане.

Недавно осуществлено присоединение к ТХЭ *m*-карборан-9-ильных радикалов, образующихся при фотолизе бис(*m*-карборан-9-ил)ртути.⁶⁴ Получающийся радикал-аддукт стабилизируется в результате отщепления атома хлора, давая 9-(2,2-дихлорвинил)-*m*-карборан с выходом 50%. Кроме того, выделены 9-хлор-*m*-карборан (8%) и *m*-карборан (10%).

Тетрагидрофуран в присутствии ПТБ реагирует с ТХЭ с образованием 1-(тетрагидрофурил-2)-1,2,2-трихлорэтана (8) (основной продукт), 1-(тетрагидрофурил-2)-1,2-дихлорэтана (9) и 1,2-дихлоргекс-1-ен-3-она.⁶⁵ Присутствие среди продуктов реакции 1,2-дихлоргекс-1-ен-3-она подтверждает, что возникающие под действием пероксида гидрофурил-2-ильные радикалы расходуются как в реакции присоединения, так и в реакции изомеризации. Образование первых двух продуктов представлено на схеме 1.

Показано, что фенильные радикалы, получающиеся при разложении 2-фенилазопропан-2-ола, присоединяются к менее замещенному атому углерода ТХЭ. В этом случае образующиеся радикалы $PhCHCl-\cdot CCl_2$ стабилизируются

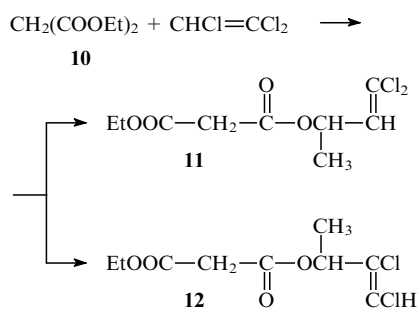


не за счет выброса атома хлора, а за счет присоединения атома водорода, давая фенилтрихлорэтан с 48%-ным выходом. При взаимодействии ТХЭ с 1-циклогексильными радикалами, образующимися при разложении 1-(1-азациклогексиль)циклогексанола, получается продукт с аналогичным радикалом в боковой цепи — *cyclo*-C₆H₉CHClCHCl₂ (23%).⁶⁶

Синтезы на основе реакции ТХЭ со спиртами, кислотами, эфирами и аминами открыли путь к получению целого ряда ранее труднодоступных полифункциональных соединений. Так, реакция ТХЭ с метанолом (525–540°C), инициируемая CCl₄ и CHCl₃ в проточном кварцевом реакторе, приводит к CCl₂=CHCH₂OH с выходом 22% (см.⁶⁷). Разработан способ получения хлорированных спиртов типа CHCl₂CCl₂CRR'OH и CCl₂=CClCRR'OH на основе реакции спиртов RR'CHON (где R и R' = Alk или H) с ТХЭ в присутствии органических пероксидов.^{68, 69}

Из ТХЭ и карбоновых кислот, имеющих α-водородный атом, в присутствии пероксидных инициаторов при 40–200°C синтезированы 2-алкил-3,4,4-трихлормасляные кислоты с препаративными выходами.⁷⁰

В аналогичных условиях взаимодействуют с ТХЭ сложные эфиры, при этом в образовании новой углерод-углеродной связи аддуктов принимает участие в основном α-углеродный атом спиртовой части молекулы эфира.^{71, 72} Реакция диэтилмалоната (**10**) с ТХЭ протекает по двум направлениям с образованием соединений **11** и **12**.



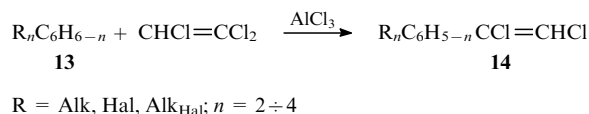
Взаимодействием ТХЭ с соответствующими аминами в присутствии ПТБ получают дихлорвинилсодержащие амины C₇H₁₅CH(CH=CCl₂)NH₂ и *cyclo*-C₆H₁₀(CH=CCl₂)NH₂ (см.⁷³).

6. Гетеролитическое присоединение

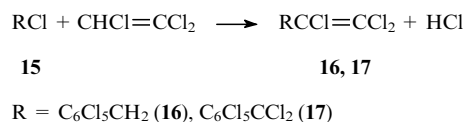
Способ получения важного в практическом плане нонахлорпентена основан на реакции гексахлорпропена с ТХЭ при нагревании в присутствии катализаторов (AlCl₃ и металлический Al, взятые в отношении (2 ÷ 6): 1).⁷⁴

Ароматические соединения взаимодействуют с ТХЭ с образованием продуктов конденсации. Следует, однако, отметить, что реакции бензола и этилбензола с ТХЭ сопро-

вождаются значительным смолообразованием и не имеют практического значения.^{75, 76} Производные бензола **13**, содержащие от 2 до 4 заместителей, реагируют с ТХЭ, давая замещенные α,β-дихлорстиролы **14** с препаративными выходами.⁷⁷

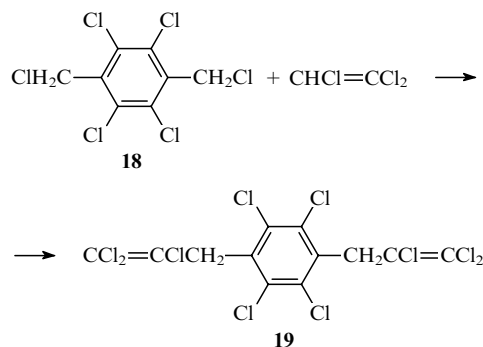


Полихлорзамещенные толуолы **15** взаимодействуют с ТХЭ с образованием хлорированных пропенилбензолов **16** и **17**.^{78, 79}



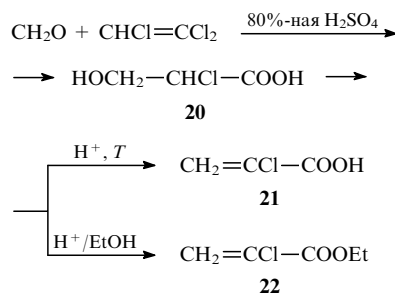
Следует отметить, что в реакции ТХЭ с перхлортолуолом помимо соединения **17** образуются также *cis*- и *trans*-C₆Cl₅-CCl=CCl-CCl₃, C₆Cl₅C=CCl(CCl₂)₂CCl₂ и *trans*-C₆Cl₅-CCl=CClCCl₂CHClCCl₃.

Продуктом взаимодействия 1,4-ди(хлорметил)-2,3,5,6-тетрахлорбензола (**18**) с ТХЭ является 1,4-бис-(2,3,3-трихлорпроп-2-енил)-2,3,5,6-тетрахлорбензол (**19**), образование которого можно представить следующей схемой:⁸⁰



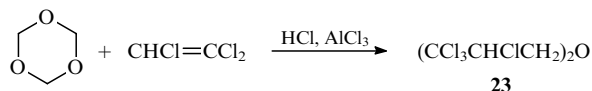
Замещенные дифенилхлорэтилены (*p*-ROC₆H₄)₂C=CHCl (R = H, Me) получают путем взаимодействия PhOR с ТХЭ в присутствии трифторметансульфоновой кислоты.⁸¹

Трихлорэтилен и формальдегид в присутствии серной кислоты (реакция Принса) конденсируются с образованием β-окси-α-хлорпропионовой кислоты (**20**), которая в условиях реакции дегидратируется, давая α-хлоракриловую кислоту (**21**). В присутствии спирта продуктом реакции является этил-α-хлоракрилат (**22**).⁸²



Легко протекает конденсация между ТХЭ и дихлорметилловым эфиром в хлористом метиле или сероуглероде в присутствии хлористого алюминия. Продуктом реакции является бис-(2,3,3,3-тетрахлорпропиловый) эфир (**23**) (выход — 87.5%).^{83, 84} Эфир **23** можно получить, используя 1,3,5-триоксан вместо хлорметилового эфира, который

является сильным лакриматором. При пропускании сухого хлористого водорода через смесь ТХЭ, триоксиметилена и хлористого алюминия выход эфира **23** составил 92%.

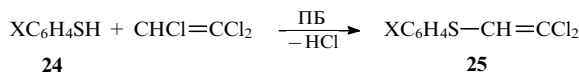


Перфторалкилиодиды и ТХЭ под действием цинка конденсируются с образованием β,β -дихлорвинилперфторалканов $R_FCH=CCl_2$, которые являются исходными соединениями в синтезе ценных перфторалкановых кислот.⁸⁵

5. Реакции присоединения, приводящие к образованию связи углерод — гетероатом

а. Радикальное тиолирование

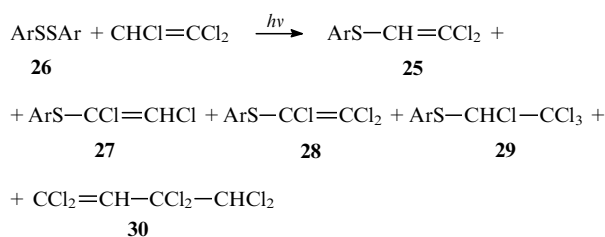
Взаимодействие тиолов ароматического ряда **24** с ТХЭ в присутствии пероксида бензоила (ПБ) приводит к арил-β,β-дихлорвинилсульфидам **25**.^{86–89}



X = 4-MeO, 4-Me, 3-Me, H, 4-Cl, 4-NO₂

Побочными продуктами этой реакции являются диарилдисульфиды, а в случае взаимодействия ТХЭ с *n*-нитротииофенолом обнаружены продукты окисления *n*-нитрофенил-β,β-дихлорвинилсульфида — соответствующие сульфон и сульфоксид.

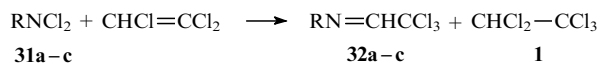
Тиолирование ТХЭ алифатическими тиолами, приводящее в этом случае к образованию соответствующих β,β -дихлорвинилсульфидов, удобнее всего проводить при УФ-облучении и нагревании реакционной смеси (отношение ТХЭ к тиолу составляет от 3:1 до 4:1).^{88, 89} При свободнорадикальном хлорвинилировании диарилдисульфидов **26** трихлорэтиленом образуется сложная смесь продуктов.^{90, 91}


$$\text{Ar} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{Ph}, p\text{-ClC}_6\text{H}_4$$

Более ранние работы по свободнорадикальному тиолированию ТХЭ и других полихлоралкенов тиолами и диарилсульфидами обобщены в работе⁷.

б. Синтез соединений с C—N- и C=N-связями

Воронков с сотр.^{92, 93} изучили реакцию присоединения соединений, содержащих связь N–Hal, к ТХЭ и показали ее широкие синтетические возможности. Так, взаимодействие *N,N*-дихлораренсульфонамидов **31** с ТХЭ приводит к пентахлортану и (трихлорэтилиден)аренсульфонамидам **32**.^{92, 93}

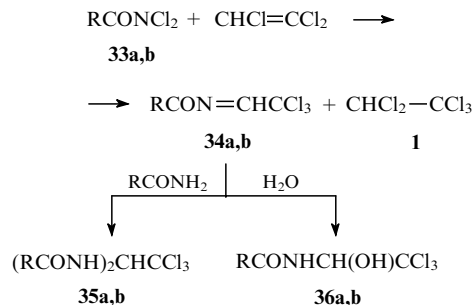


R = PhSO₂ (a), *p*-MeC₆H₄SO₂ (b), *p*-ClC₆H₄SO₂ (c)

Аналогично протекают реакции ТХЭ с *N,N*-дибромбензолсульфонамидом,⁹⁴ *N,N*-дибромуретаном⁹⁵ и *N,N*-ди-

хлорэтилфосфамидом,⁹⁶ в результате которых были получены соответственно *N*-(2-бром-2,2-дихлорэтилиден)бензолсульфонамид, *N*-(2-бром-2,2-дихлорэтил)этоксикарбонилимин и 1,1,1-трихлор-2,2-бис(диэтилфосфамидо)этан. Взаимодействие *N,N*-дихлоруретана с ТХЭ приводит к *N*-этоксикарбонилимину хлорала.⁹⁷ При введении в реакционную смесь воды хлораль реагирует с ней и побочно образующимся уретаном, давая 1,1-ди(*N*-этоксикарбониламино)-2,2,2-трихлорэтан (50%) и 1-гидрокси-1-(*N*-этоксикарбониламино)-2,2,2-трихлорэтан (20%).⁹⁸ Свободно-радикальный механизм реакции присоединения *N,N*-дихлорбензолсульфонамида и *N,N*-дихлоруретана к ТХЭ впоследствии был подтвержден в работе⁹⁹.

Показано,¹⁰⁰ что реакция *N,N*-дихлорацетамида (**33a**) и *N,N*-дихлорбензамида (**33b**) с ТХЭ в инертной атмосфере протекает с образованием продуктов превращения соответствующих ацилиминов хлораля **34a** и **34b** — 1,1-ди(ацетамидо)- (**35a**) и 1,1-ди(бензамидо)-2,2,2-трихлорэтано (**35b**), *N*-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)ацет- (**36a**) и *N*-(1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)бензамидо (**36b**), а также пентахлорэтана:



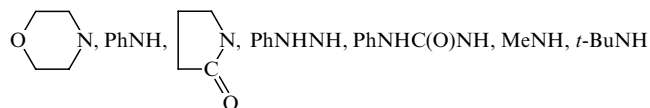
R = Me (**a**), Ph (**b**)

Высокая электрофильность ацилиминов, полученных на основе трихлорэтилиденаренсульфонамидов и ТХЭ, позволила без предварительного выделения ввести их в реакции с нуклеофилами и разработать пути получения различных полифункциональных соединений общей формулы

R = Ph, 4-MeC₆H₄:

R' = OH, OMe, OEt, OPh, PhSO₂NH, 4-MeC₆H₄SO₂NH,

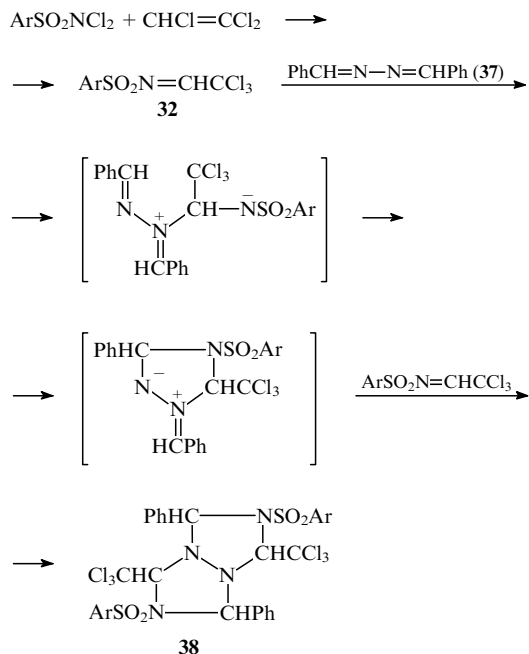
PhC(O)NH, MeC(O)NH; OBu-*n*, OCH₂CH₂Cl, O—N=CMcPh.



Взаимодействие *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)аренсульфонамидов, полученных из *N,N*-дихлораренсульфонамидов и ТХЭ, с такими бифункциональными нуклеофилами, как меркаптоэтанол и моноэтаноламин, протекает соответственно по тио- и гидроксигруппам, давая продукты присоединения — *N*-[1-(2-гидроксиэтилтило)-2,2,2-трихлорэтил]- и *N*-[1-(2-аминоэтокси)-2,2,2-трихлорэтил]аренсульфонамиды; в реакциях с этиленгликолем получены продукты как моно-, так и бис-*о*-амидоалкилирования гликоля — *N*-[1-(2-гидроксиэтокси)-2,2,2-трихлорэтил]аренсульфонамиды и 1,2-(2,2,2-трихлор-1-аренсульфонамидоэтокси)этаны. Продукты реакции *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)аренсульфонамидов с меркаптоэтанолом — *N*-[1-(2-гидроксиэтилтио)-2,2,2-трихлорэтил]-

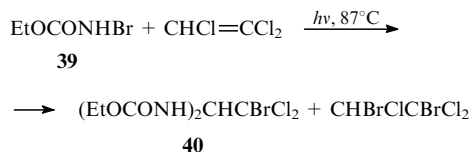
аренсульфонамиды — при последовательной обработке хлористым тионилем, а затем щелочью образуют 3-арилсульфонил-2-трихлорметил-1,3-тиазолидины.¹⁰⁵

В реакции аренсульфонилиминов хлораля **32** с бензаль-азином (**37**) последний ведет себя как 1,3-диполярный реагент, который, присоединяя 2 моля имина, образует 1,3,5,7-тетраазабицикло[3.3.0]октаны (**38**).¹⁰⁶



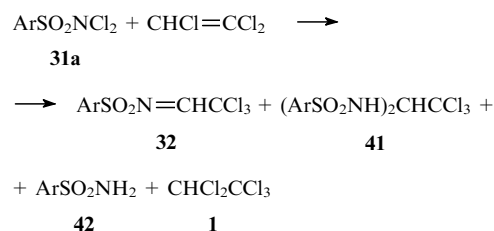
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-ClC₆H₄

Недавно¹⁰⁷ было показано, что продуктом взаимодействия *N*-бромуретана (**39**) с ТХЭ является 2-бром-2,2-дихлор-1,1-ди(этоксикарбониламино)этан (**40**). Механизм реакции включает ряд превращений — диспропорционирование *N*-бромуретана до *N,N*-дибромуретана и уретана, взаимодействие *N,N*-дибромуретана с ТХЭ с образованием *N*-(2-бром-2,2-дихлорэтилиден)этоксикарбониламина и присоединением к последнему уретана — приводящих к конечному продукту **40**.



Более подробно реакции *N*-галогенамидов с ТХЭ рассмотрены в обзорах^{5,6}, где обобщены работы по 1987 г. включительно.

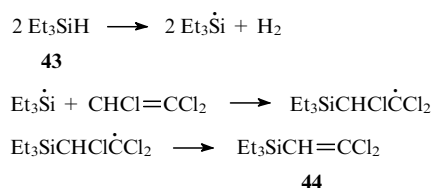
Ионное присоединение *N*-галогенамидов к непредельным соединениям, в том числе и к ТХЭ, в сравнении с радикальным изучено недостаточно. Известно лишь, что взаимодействие *N,N*-дихлораренсульфонамида (**31a**) с ТХЭ в присутствии кислот Льюиса приводит к образованию сложной смеси веществ **1**, **32**, **41** и **42**.^{108, 109}



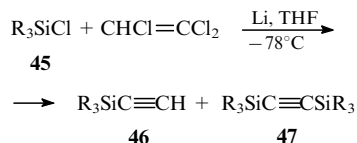
Реакция ТХЭ с амидом **31a** при нагревании с последующим прибавлением к реакционной массе ацетамида приводит к PhSO₂NHCH(NHCOMe)CCl₃. При использовании вместо ацетамида ацетоксима получен продукт PhSO₂NHCH(ON=СMe₂)CCl₃ (см.¹⁰⁸). Показано, что *N*-(2,2,2-трихлорэтилиден)аренсульфонамиды без их выделения из реакционной смеси можно использовать в качестве аренсульфонамидоалкилирующих агентов. С их помощью осуществлено С-алкилирование тиафена¹¹⁰ и ароматических соединений.¹¹¹

в. Синтез соединений с С—Si-связью

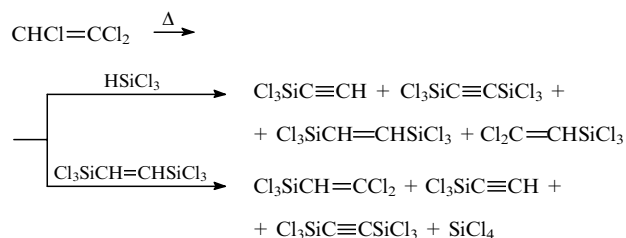
С помощью ТХЭ осуществлено дихлорвинилирование триэтилсилана (**43**) (реакция инициируется γ-облучением). Образование дихлорвинилтриэтилсилана (**44**) можно представить на основе свободно-радикального механизма присоединения-отщепления.¹¹²



При взаимодействии триалкилхлорсиланов **45** с ТХЭ в присутствии лития образуются этинилтриалкилсиланы **46** с выходом 44–54%. Побочными продуктами этой реакции являются бис(триалкилсилил)ацетилены **47**.¹¹³



Более сложно протекают газофазные термические реакции ТХЭ с трихлорсиланом¹¹⁴ и 1,2-бис(трихлорсил)-этиленом.¹¹⁵

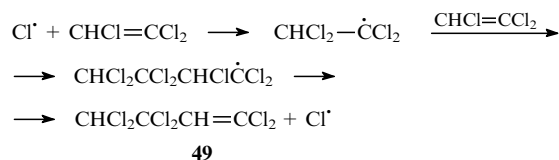
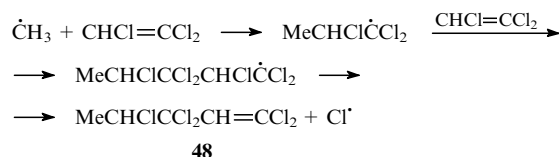


Другие кремнийорганические соединения с этинильными группами — диорганоетинилхлорсиланы и диорганоетинилалкоксиланы — получены взаимодействием ТХЭ соответственно с диорганодихлорсиланами и диорганоалкоксилорсиланами в PO(NMe₂)₃ в присутствии цинковой пыли.¹¹⁶

6. Димеризация трихлорэтилена

Трихлорэтилен под действием различных инициаторов способен димеризоваться с образованием C₄H₂Cl₆ или продуктов его дегидрохлорирования состава C₄HCl₅ (см.^{117–121}). Несмотря на то, что исследованию этих процессов, в частности, реакций, протекающих в присутствии свободно-радикальных инициаторов, посвящено большое число работ, сведения о строении образующегося димера долгое время носили противоречивый характер.¹¹⁷ Недавно было показано, что продуктами реакции пероксида ацетила с ТХЭ являются 1,1,3,3,4-пентахлорпент-1-ен (**48**) и 1,1,3,3,4,4-гексахлорбут-1-ен (**49**) (выходы соответственно 0.6 и 4.0 моля на

моль пероксида). Образование этих веществ можно объяснить исходя из следующей схемы:¹²²



Гексахлорбутен **49** является доступным и весьма ценным органическим полупродуктом. Синтетические возможности соединения **49** и его производных отражены в большом цикле работ авторов данного обзора.^{123–133}

Димеризация ТХЭ под действием фторсульфоновой кислоты протекает иначе: образуются два гексахлорбутена, содержащие группы CCl_3 , — $\text{CHCl}=\text{CClCHClCCl}_3$ и $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CClCHCl}_2$ — с общим выходом 37% (см.¹³⁴). При высоких температурах (460–530°C) трихлорэтилен дегидродимеризуется; в этом случае основными продуктами реакции являются гексахлорбутadiен (30%) и гексахлорбензол (24%).^{135, 136}

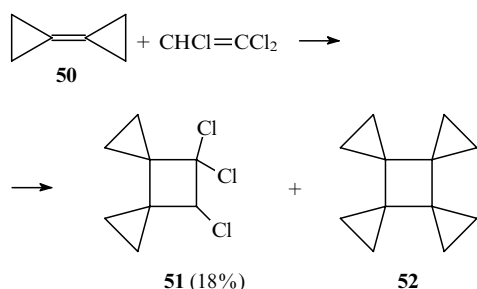
Данные ранних работ по взаимодействию ТХЭ с хлористым алюминием носят противоречивый характер.^{137–139} Детальное изучение этой реакции показало, что среди трех образующихся изомеров C_4HCl_5 преобладает 2-*H*-пентахлорбута-1,3-диен.¹⁴⁰

7. Реакции циклоприсоединения

Реакции циклоприсоединения с участием ТХЭ открыли путь к синтезу ранее малодоступных хлорсодержащих циклических соединений. В этом ряду наиболее разработаны пути построения циклобутанового кольца.

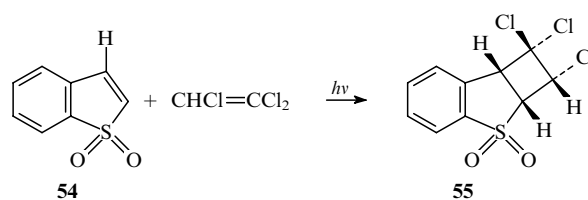
а. Реакции [2 + 2]-циклоприсоединения

При нагревании смеси бициклопропилидена (**50**) и ТХЭ (180°C) в течение 96 ч получены 7,7,8-трихлордиспиро-[2.0.2.2]октан (**51**) и циклодимер циклопропилидена (**52**).^{141, 142}

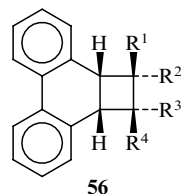


Реакция циклоприсоединения дегидробензола, генерируемого *in situ* из бензолдиазоний-2-карбоксилата, с ТХЭ приводит к образованию 1,1,2-трихлорбензоциклобутена (**53**) с 18%-ным выходом. Использование дегидробензола, генерированного в 1,2-дихлорэтано, содержащем 15-кратный избыток ТХЭ, увеличивало выход целевого трихлорида **53** до 42%, но он был загрязнен 2% дифенила.¹⁴³

При облучении светом с длиной волны 300 нм и выше смеси бензо[*b*]тиофен-1,1-диоксида (**54**) с ТХЭ получен аддукт **55** с выходом 52% (см.¹⁴⁴). Фотохимическая реакция между фенантроном и ТХЭ приводит к двум циклоаддук-



там — *анти*- и *син*-изомерам 1,1,2-трихлор-1,2,2*a*,10*b*-тетрагидроциклобута[*e*]фенантрена (**56**) — с общим выходом 55%. Каждый аддукт имеет *цис*-стереохимию атомов в 2*a* и 10*b*-положениях, причем *анти*- ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{H}$) и *син*-изомеры ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Cl}$, $\text{R}^4 = \text{H}$) выделены с выходами 48 и 7% соответственно.¹⁴⁵



1,4,5,8-Тетраазафенантрен также вступает в реакцию циклоприсоединения. При УФ-облучении смеси последнего и ТХЭ получен циклоаддукт с выходом 32%.¹⁴⁶

Фотолиз диметилового эфира 3-дегидрогилберелленовой кислоты (**57**) в присутствии избытка ТХЭ в хлористом метиле приводит к двум димерам (50%) и фотоаддукту **58**.¹⁴⁷ Последний, по-видимому, из-за наличия атома хлора в β-положении к СО-группе является неустойчивым и после элиминирования HCl и изомеризации высоконапряженного производного циклобутена **59** превращается в устойчивый конечный продукт **60** с выходом 43% по следующей схеме:

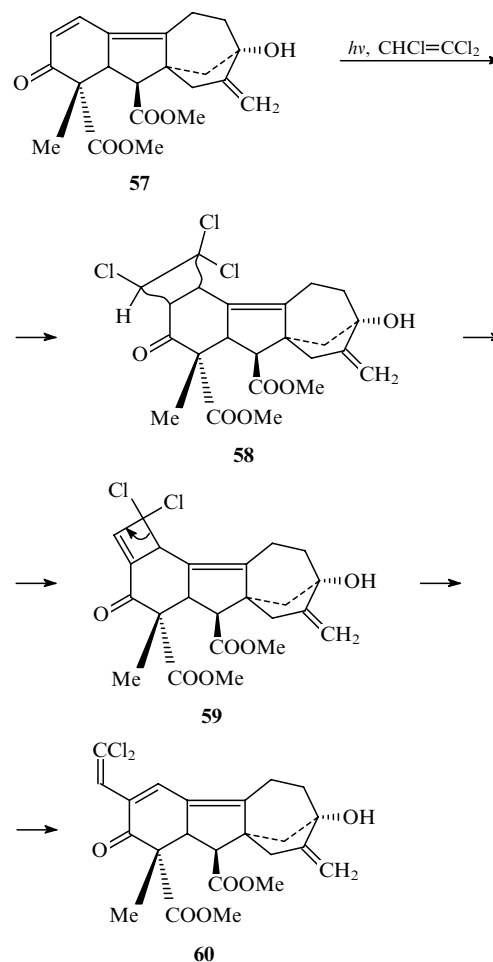
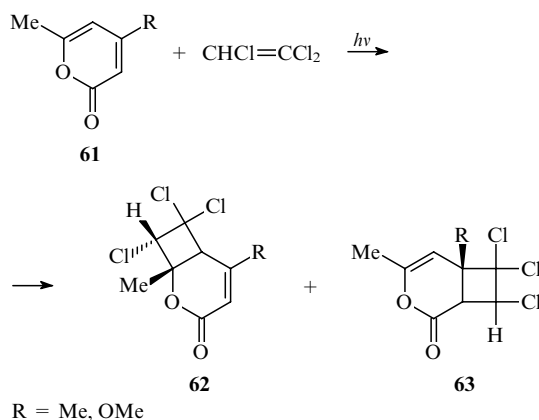


Схема 2

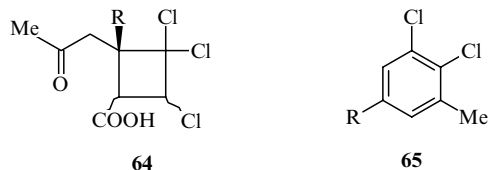
Следует отметить, что реакция фотоциклоприсоединения диенона **57** к ТХЭ отличается высокой стереоспецифичностью и приводит только к одному аддукту.

На основе замещенных 2-пиронов и 2-пиридонов осуществлен фотохимический синтез ряда новых гетероциклических систем. Эти реакции протекают в присутствии различных сенсibilizаторов.

2-Пироны **61** дают два вида циклоаддуктов **62** и **63**.¹⁴⁸

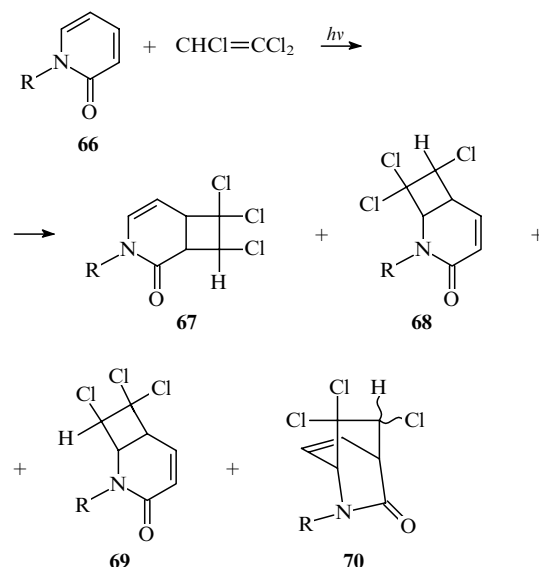


В результате гидролиза циклоаддуктов, образующихся за счет присоединения ТХЭ к двойной связи $\text{C}(3)=\text{C}(4)$ 2-пиронов, были получены соединения **64** и **65**.



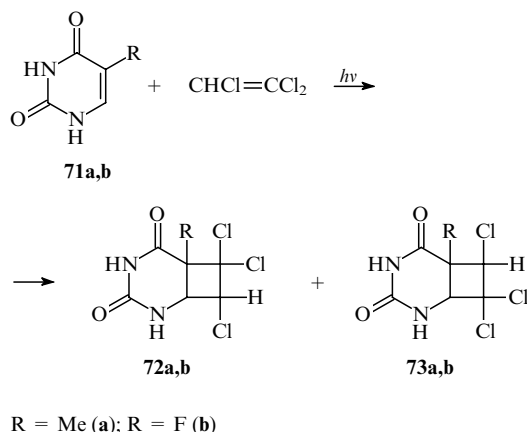
Реакции 2-пиридонов **66** с ТХЭ приводят к образованию сложной смеси продуктов циклоприсоединения **67–70**, основными из которых являются 5,6-аддукты **68** и **69**.¹⁴⁹

7,7,8-Трихлор-2-*R*-2-азабицикло[2.2.2]окт-5-ен-3-он (**70**), образующийся в результате реакции Дильса – Альдера, представляет собой [4 + 2]-аддукт.

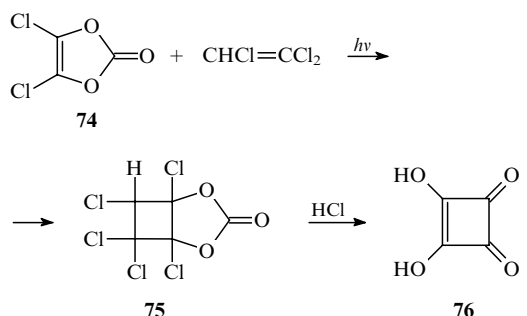


Фотохимические реакции ТХЭ с тимином **71a** и 5-фторурацилом **71b** открывают путь к получению соответствующих циклобутапиримидиндионов **72** и **73** (схема 2).¹⁵⁰

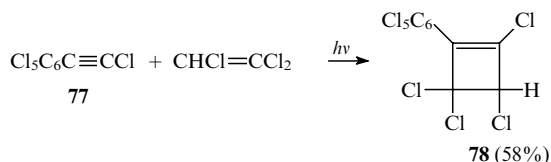
Практически ценная квадратная кислота **76** синтезирована реакцией ТХЭ с дихлорвинилкарбонатом (**74**) с после-



дующим гидролизом продукта циклоприсоединения — 1,2-карбонилдиокси-1,2,3,3,4-пентахлорциклобутана (**75**).¹⁵¹

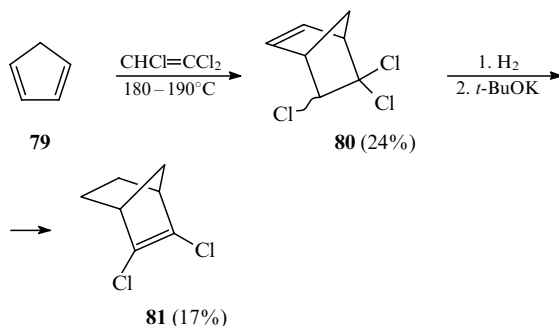


Прямой синтез циклобутеновых соединений с участием ТХЭ осуществлен на примере взаимодействия перхлорфенилацетилена **77** с ТХЭ. При УФ-облучении смеси ацетилена **77** с многократным избытком ТХЭ в запаянной пирексовой трубке получен 3*H*-нонахлор-1-фенилциклобутен (**78**).¹⁵²

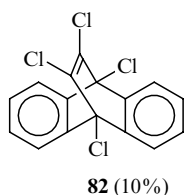


6. Реакция Дильса – Альдера

Реакция [4 + 2]-циклоприсоединения с участием ТХЭ изучена лишь для некоторых циклических диенов. Так, 1,3-циклопентадиен (**79**) реагирует с ТХЭ, давая 5,5,6-трихлорнорборнен (**80**).¹⁵³ Путем последующего гидрирования аддукта **80** и дегидрохлорирования образовавшегося насыщенного соединения получен 2,3-дихлор-2-норборнен (**81**).^{154, 155}

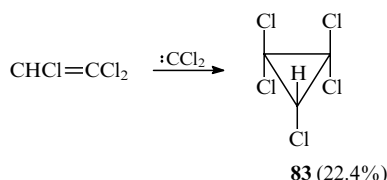


При обработке 9,10-дихлорантрацена трихлорэтиленом (автоклав, 230°C, 48 ч) образуется смесь аддуктов реакции Дильса–Альдера, главным из которых является 1,4,7,8-тетрахлордибензобикло[2.2.2]октатриен (**82**).¹⁵⁶



в. Реакции циклопропанирования

Известно, что циклопропанирование дигалогенкарбенами — один из лучших способов получения циклопропанового кольца. Поскольку и ТХЭ, и дигалогенкарбены обладают выраженными электрофильными свойствами, можно было ожидать, что реакция между ними будет протекать с трудом. Действительно, лишь при длительном кипячении (~2.5 суток) смеси ТХЭ и трихлорацетата натрия в среде 1,2-диметоксиэтана удалось получить пентахлорциклопропан (**83**).¹⁵⁷



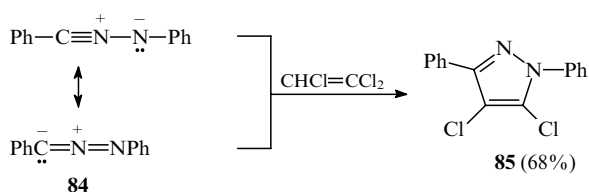
Позднее варьированием условий реакции циклопропанирования выход аддукта **83** удалось повысить до 45%.^{158, 159} Генерирование дихлоркарбена из ртутьорганических соединений позволяет проводить реакцию циклопропанирования при комнатной температуре. Так, при взаимодействии циклогексил(бромдихлорметил)ртути с ТХЭ получен циклопропан **83** с выходом 22% (см.¹⁶⁰).

Более простой метод генерирования :CCl_2 из трихлорацетата натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса позволяет проводить реакцию циклопропанирования в водной среде, но аддукт **83** образуется с низким выходом (~9%).¹⁶¹

На основе пентахлорциклопропана **83** разработаны пути получения ранее недоступных галогенсодержащих циклопропанов и циклопропанов,^{158, 162} удобный способ синтеза 7,7-дифторциклопропабензола¹⁶³ и других соединений.

д. Другие реакции циклоприсоединения

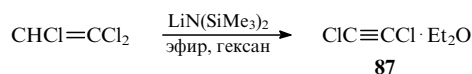
Найдено,¹⁶⁴ что дифенилнитрилимин (**84**) при взаимодействии с ТХЭ ведет себя как 1,3-диполярный реагент. Эта реакция завершается образованием 4,5-дихлор-1,3-дифенилпиразола (**85**) и представляет собой пример реакции [3 + 2]-циклоприсоединения.



III. Реакции элиминирования

Среди реакций элиминирования наиболее детально изучено дегидрохлорирование ТХЭ, в меньшей степени — дехлорирование. Отщепление молекулы хлористого водорода от ТХЭ протекает под действием щелочей и приводит к образованию дихлорацетилена (**86**), являющегося весьма взрывоопасным продуктом.¹⁶⁵ При проведении реакции дегидрохлорирования ТХЭ в диэтиловом эфире дихлорацетилен выделяет в виде стабильного комплекса $\text{ClC}\equiv\text{CCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (**87**). Различные модификации этого метода представлены в работах^{166–169}.

В лабораторных условиях небольшие количества соединения **86** можно получить путем обработки смеси ТХЭ—эфир гексаметилдисилазидом лития в гексане, однако этот метод требует применения дорогостоящего основания и тщательной сушки реагентов.¹⁷⁰



Недавно предложены два усовершенствованных способа получения дихлорацетилена. Один из них основан на методе межфазного катализа. Макоша с сотр.¹⁷¹ ранее показали, что ТХЭ в присутствии аммонийных катализаторов образует трихлорвинильный анион, который при температуре выше 40°C разлагается с образованием дихлорацетилена.¹⁷² При действии на смесь ТХЭ и эфира 50%-ным водным раствором NaOH в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА) при 70°C комплекс **87** получен с высоким выходом.

Другой быстрый путь получения чистого дихлорацетилена также с высоким выходом основан на взаимодействии ТХЭ с гидридом калия в ТГФ в присутствии каталитических количеств метанола.¹⁷³ При действии лазерного излучения на ТХЭ преобладает реакция дегидрохлорирования, побочной является реакция дехлорирования.^{174–179} При использовании низких давлений выход дихлорацетилена (**86**) уменьшается, а выход хлорацетилена (**88**) увеличивается. Под действием электрического разряда при пониженном давлении ТХЭ образует хлорацетилен (**88**).^{180–182}

Реакция ТХЭ с нафталиномнатрием в пентане или тетрагидрофуране приводит к полному дехлорированию ТХЭ с образованием ацетилена и этилена (общий выход 97%).¹⁸³

IV. Реакции замещения

1. Взаимодействие трихлорэтилена с нуклеофильными реагентами

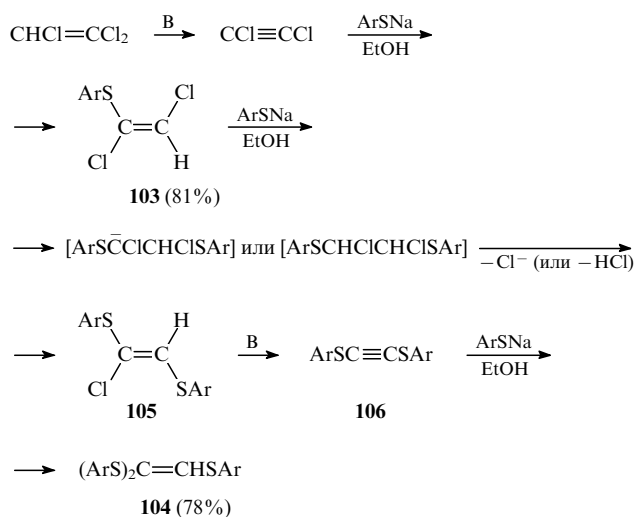
Нуклеофильное замещение у винильного атома углерода, как известно, затруднено. В некоторых работах даже в настоящее время можно встретить утверждение, что ТХЭ не вступает в реакции нуклеофильного замещения. Действительно, в обычных условиях ТХЭ не гидролизует водными растворами щелочей, что позволяет использовать их для очистки ТХЭ. Однако в определенных условиях ТХЭ реагирует с нуклеофилами различной природы, что объясняется наличием в его молекуле электрофильной связи $\text{C}=\text{C}$. На основе реакции нуклеофильного замещения с участием ТХЭ осуществлен синтез самых разнообразных продуктов.

Реакция нуклеофильных агентов с хлорэтиленами могут протекать по меньшей мере двумя путями: 1) по механизму присоединения-отщепления;¹⁸⁴ 2) по механизму отщепления-присоединения.¹⁸⁵ Трихлорэтилен, по-видимому, реагирует с нуклеофилами по второму механизму. Первоначально образуется дихлорацетилен, к которому в дальнейшем присоединяется нуклеофильный агент. Стадия нуклеофильного присоединения протекает стереоселективно и представляет собой антипроцесс, который приводит в большинстве случаев к образованию конечных продуктов *E*-конфигурации.

(–)-борнил, 1-адамантил) осуществлен путем изомеризации 1-пропилиловых эфиров $\text{ROC}\equiv\text{CMe}$, полученных из соответствующих вторичных спиртов и ТХЭ под действием 3-аминопропиламида калия.¹⁹⁶ Согласно¹⁹⁷, трихлорэтилен и другие алкенилполигалогениды используются в процессе этерификации смоляных кислот и их производных.

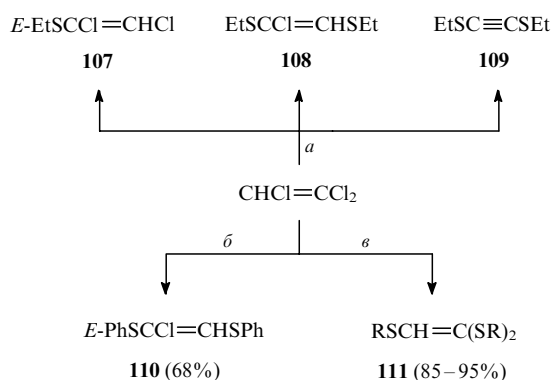
б. Взаимодействие с S-нуклеофилами

При взаимодействии ТХЭ с S-нуклеофильными реагентами в зависимости от условий проведения реакции образуются продукты, содержащие один или несколько тиолатных остатков. В работе¹⁹⁸ детально изучена реакция *n*-метилтиофенолята натрия с ТХЭ, протекающая лишь в присутствии этилата натрия. При соотношении реагентов 1:1 и непродолжительном нагревании смеси основным продуктом реакции является 1,2-дихлор-1-(*n*-толилтио)этен (**103**). При 4-кратном избытке тиолата и длительном нагревании смеси реагентов получен 1,1,2-трис(*n*-толилтио)этен (**104**). Варьируя условия проведения реакции, удалось выделить также промежуточные продукты этой реакции: 1-хлор-1,2-ди(*n*-толилтио)этен (**105**) и бис(*n*-толилтио)этин (**106**). Полученные данные позволяют сделать заключение, что взаимодействие ТХЭ с *n*-толилтиолатом натрия протекает по механизму элиминирования-присоединения и присоединения-элиминирования:



B — основание, Ar = *p*-MeC₆H₄

Взаимодействие других тиолатов с ТХЭ в апротонных растворителях также приводит первоначально к образова-



a — EtSNa, DMFA (см.¹⁸⁸);

б — PhSNa, отношение PhSNa : ТХЭ = 3 : 1, DMFA (см.¹⁹⁹);

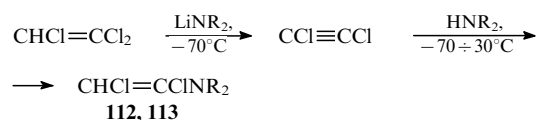
в — *i*-PrSNa или MeSNa, DMFA (см.¹⁹⁹).

нию продуктов *E*-1,2-дихлорвинилирования, например **107**, которые могут вовлекаться в дальнейшие превращения, давая соединения с двумя и тремя тиолатными группами, например, **108–111**.

в. Взаимодействие с N-нуклеофилами

Трихлорэтилен реагирует с аминами лишь в присутствии сильных оснований, что указывает на протекание реакции по механизму отщепления-присоединения. С участием ТХЭ осуществлено 1,2-дихлорвинилирование некоторых аминов, а также разработаны удобные пути получения хлоркетенаминалей, диаминоалкинов, глицина и его производных.

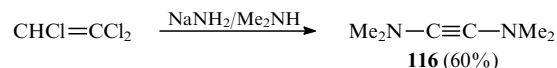
Дихлорвинилирование алифатических аминов изучено на примере диметил- и диэтиламинов. 1,2-Дихлор-1-(*N,N*-диалкиламино)этен **112** и **113** получены обработкой ТХЭ сначала диалкиламидом лития в эфире, а затем амином.²⁰⁰



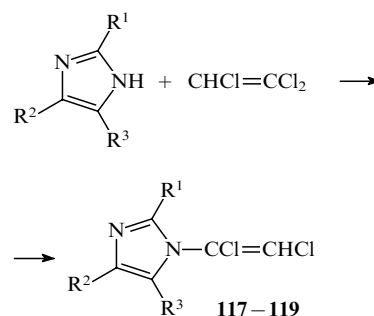
R = Me (**112**, выход 75%); R = Et (**113**, выход 85%)

Енамины **112** и **113** при нагревании (60–70°C) с избытком диметил- и диэтиламина превращаются в соответствующие аминали хлоркетена — $\text{CHCl}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$ (R = Me (**114**), R = Et (**115**)).²⁰⁰ Полученные моно- и дизамещенные продукты **112–115** находят применение в синтезе диаминоалкинов типа $\text{R}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NR}_2$ (см.^{200,201}) — важных синтонов.²⁰²

Прямой синтез этих соединений разработан лишь для бис(диметиламино)ацетилена (**116**), который получают по реакции²⁰³



Более широко изучено взаимодействие ТХЭ с гетероцическими аминами. Так, при действии на ТХЭ смеси гидрида калия и имидазола в ТГФ в присутствии каталитических количеств метанола образуется *N*-(1,2-дихлорвинил)имидазол с 80%-ным выходом.¹⁷³ В работе²⁰⁴ предложен другой путь алкенирования имидазола и его производных, состоящий в обработке реакционной смеси водным раствором NaOH в присутствии ДМСО. Реакция протекает стереоселективно с образованием соответствующих *E*-производных имидазола **117–119** с выходом 60–62%.



R¹ = R² = R³ = H (**117**); R¹ = Ph, R² = R³ = H (**118**);

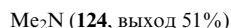
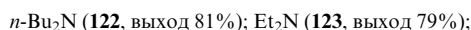
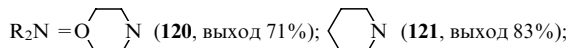
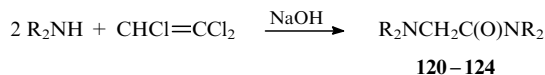
R¹ = H, R² = R³ = Ph (**119**)

Из бензимидазола и ТХЭ в аналогичных условиях образуется *N*-(*E*-1,2-дихлорвинил)бензимидазол с 60%-ным выходом.

Недавно²⁰⁵ изучено взаимодействие карбазола и его производных с ТХЭ в условиях межфазного катализа. Под

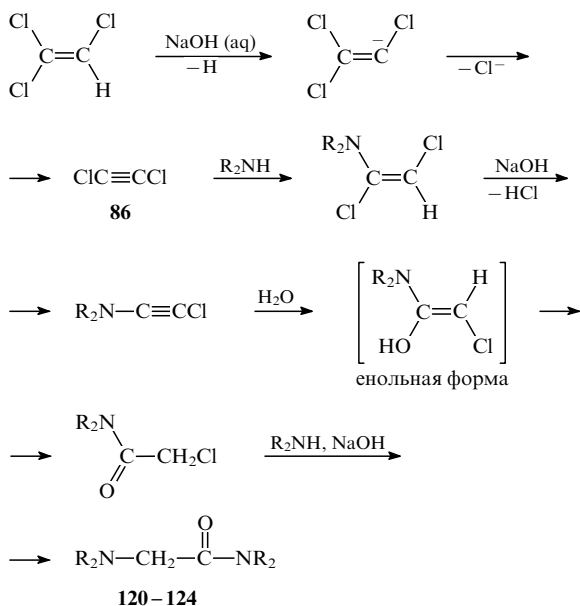
действием водного NaOH и каталитических количеств триэтилбензиламмонийхлорида эта реакция протекает стереоселективно через промежуточное образование дихлорацетилен (86), давая с высокими выходами (~80%) производные 9-(*E*-1,2-дихлорвинил)карбазола.

На основе реакции ТХЭ с более нуклеофильными вторичными аминами в условиях межфазного катализа разработан новый общий метод получения симметрично замещенных *N,N,N',N'*-тетраалкилглицинамидов **120–124**.^{172, 206}



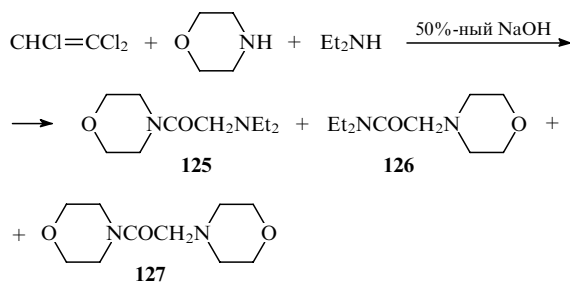
Менее нуклеофильные ароматические амины в этих условиях не реагируют с ТХЭ.

Предполагается, что реакция протекает через промежуточный трихлорвинильный анион,¹⁷¹ который превращается в алкин **86**, реагирующий с амином по схеме

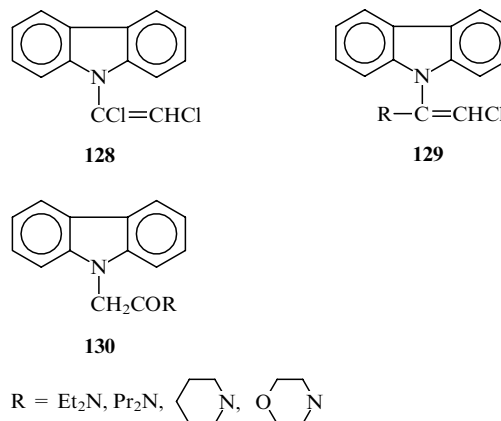


С целью подтверждения постулируемого механизма была предпринята попытка выделить промежуточные продукты, однако лишь в случае реакции ТХЭ с морфолином был выделен R_2NCOCH_2Cl .

Определенный синтетический интерес представляют реакции ТХЭ со смесью двух аминов неодинаковой нуклеофильности в присутствии катализаторов межфазного переноса. Так, при использовании смеси морфолина и диэтиламина получены производные глицинамидов **125–127**, основным среди которых был продукт **125**.²⁰⁷

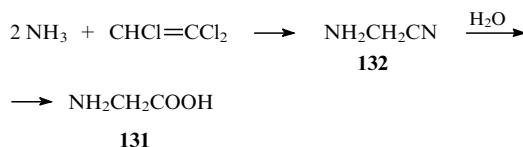


Действие карбазола и вторичного алифатического амина на ТХЭ приводит к образованию продуктов **128–130**, выходы которых зависят от природы алифатического амина и соотношения всех реагентов.²⁰⁸



Важное значение имеет способ получения глицина (**131**), основанный на реакции ТХЭ с водным раствором аммиака.^{209, 210} Процесс осуществляется в автоклаве под действием различных щелочных катализаторов, среди которых наиболее эффективным является NaHCO₃. В оптимальных условиях (14%-ный водный аммиак, давление 294 кПа, температура 180°C, 4 ч) выход глицина составляет 71.6%.

Предполагается, что реакция протекает через первоначальное образование аминокетонитрила **132** по схеме

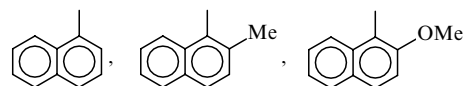
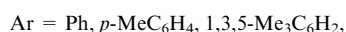
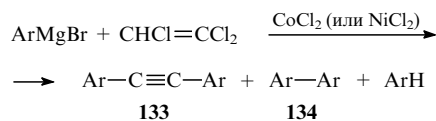


Действительно, при применении безводного аммиака и более низкой температуры (70–80°C) основным продуктом реакции является нитрил **132** (выход 70%).²¹¹

г. Реакции с *C*-нуклеофилами

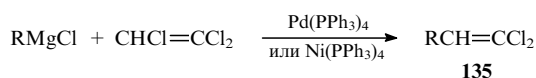
Исследование реакций ТХЭ с *C*-нуклеофилами представляет несомненный интерес, поскольку проблема построения новых C–C-связей является весьма актуальной.

Взаимодействие ТХЭ с магнийорганическими соединениями приводит к образованию сложной смеси веществ.¹⁸⁹ Реактивы Гриньяра, как известно, являются довольно сильными основаниями и умеренными нуклеофилами, благодаря чему возможно протекание конкурентных реакций элиминирования и замещения. В присутствии катализаторов ТХЭ взаимодействует с реактивами Гриньяра более избирательно, причем природа катализатора существенно влияет на направление реакции. Так, ароматические реагенты Гриньяра и ТХЭ под действием солей кобальта(II) или никеля(II) дают диарилацетилены **133** и диарилы **134** (за счет восстановления реагента Гриньяра).²¹²



Выходы ацетиленов **133** зависят от строения используемого реагента. Например, в реакции ТХЭ с 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{MgBr}$ выход соответствующего ацетилена составляет 48%, при применении фенилмагнийбромида целевой продукт получен лишь с выходом 5%.

Иначе протекает взаимодействие ТХЭ с магниорганическими соединениями в присутствии палладий(никель)фосфиновых катализаторов. На основе реакции реагента Гриньяра с ТХЭ, катализируемой тетракис(трифенилфосфин)палладием(или никелем), разработан простой путь получения замещенных 1,1-дихлоралкенов **135**.²¹³ Предполагается, что реакция протекает через первоначальное образование интермедиатов путем окислительного присоединения катализаторов по моновзамещенному положению ТХЭ. Далее образовавшийся интермедиат элимирует с реагентом Гриньяра и после восстановительного элиминирования превращается в соответствующий алкен.

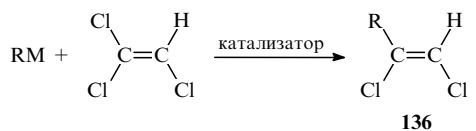


R = *n*-C₈H₁₇ (65–75%), *n*-C₆H₁₃ (60–72%), *i*-Bu (55%),

i-Pr (52%), *cyclo*-C₆H₁₁ (81%).

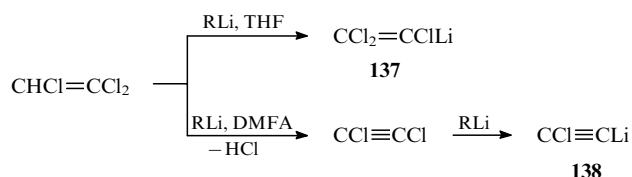
Реакция протекает в мягких условиях (комнатная температура, растворитель — смесь эфира с бензолом), однако отметим, что бромистый фенилмагний в этих условиях дает смесь трех продуктов с 40%-ным выходом.

Под действием палладийфосфинового катализатора строения $\{PdCl_2[Ph_2P(CH_2)_4PPh_2]\}$ впервые осуществлено регио- и стереоселективное моноалкилирование и -арилирование ТХЭ реагентами Гриньяра или цинкоорганическими реагентами.²¹⁴ В этом случае реакция протекает по CCl_2 -группе ТХЭ и завершается образованием монозамещенных *Z*-1,2-дихлорэтанов **136** с хорошими или высокими выходами.



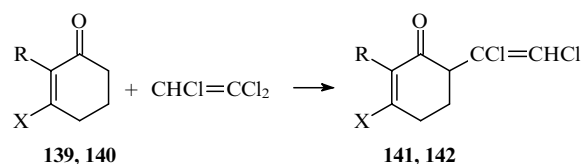
R = Ph, 4-ClC₆H₄, S; M = MgBr или ZnCl₂

При обработке ТХЭ литийорганическими соединениями получены продукты металлирования как ТХЭ (трихлорвиниллитий (**137**)),²¹⁵ так и дихлорацетилена (хлорэтиниллитий (**138**)).¹⁸⁹



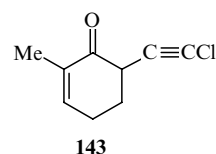
При карбоксилировании виниллития **137** образуется трихлоракриловая кислота с 81%-ным выходом.¹⁷⁹

В ряде работ^{216–218} показано, что ТХЭ является эффективным алкенилирующим агентом третичных сопряженных енолятов. Хотя последние и относятся к амбидентным нуклеофилам, но электрофильной атаке в енолятах подвергаются лишь третичные атомы углерода. Так, еноляты лития, полученные из замещенных циклогексенонов **139** и **140** (диалкиламид лития, ТГФ, -78°C), в мягких условиях реагируют с ТХЭ, давая продукты 1,2-дихлорвинилирования — дихлорвинилкетоны **141** и **142**.²¹⁶



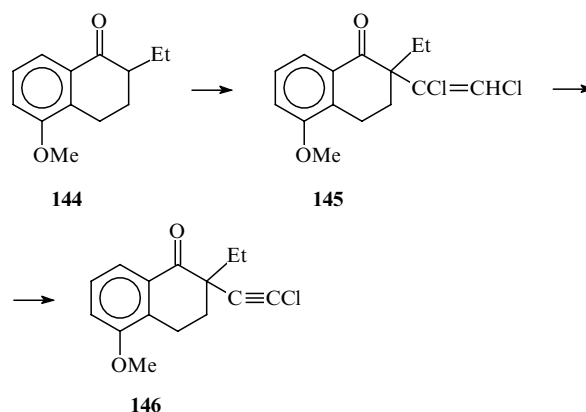
X = OEt, R = H (**139**, **141**); X = H, R = Me (**140**, **142**)

При использовании енолята **140** образуется еще хлорацетилен **143**.

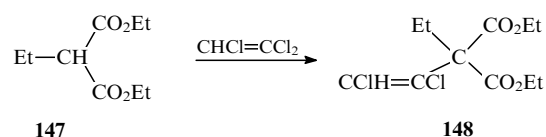


С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что кетон **142** имеет *E*-конфигурацию.

В реакции литиевого енолята замещенного тетралона **144** с ТХЭ образуются два продукта: дихлорэтилен **145** и хлор-ацетилен **146**. Полное превращение соединения **144** в производное хлорацетилена **146** (выход 44%) достигается повторной обработкой смеси продуктов диалкиламином лития (ТГФ, $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$).



Диэтилэтилмалонат **147** конденсируется с ТХЭ в более жестких условиях (NaH, ТГФ, ГМФА, кипячение) с образованием соединения **148**.



Аналогично протекает и дихлорвинилирование этилового эфира 2-ацетилпропионовой кислоты. Реакции с участием дейтерированного ТХЭ показали, что дихлорвинилирование изученных третичных енолятов протекает по механизму элиминирования-присоединения через интермедиат — дихлорацетилен.²¹⁷ Формально конденсацию енолятов с ТХЭ можно рассматривать как реакцию замещения атома хлора в дихлорметиленовой группе ТХЭ. Попытка распространить эту реакцию на другие типы енолятов не увенчалась успехом.²¹⁸

д. Реакции с другими нуклеофилами

Показано,^{219, 220} что селенофенол реагирует с ТХЭ в концентрированном растворе NaOH с образованием фенол-1,2-дихлорвинилселенида (**149**) с высоким выходом. Реакция

цепной характер окисления. Однако до сих пор механизм окисления ТХЭ остается до конца не выясненным.

Недавно^{254, 255} установлены некоторые количественные закономерности жидкофазного инициированного АИБН окисления ТХЭ. Показано, что в присутствии этого инициатора ТХЭ окисляется по радикально-цепному механизму, при этом получаются соединения с длинными цепями ($n \gg 10$) без вырожденного разветвления. Эпоксид **155** и дихлорацетилхлорид (**154**) образуются параллельно, при этом их соотношение является величиной постоянной и равно ~ 3 , т.е. селективность по эпоксиду составляет $\sim 75-80\%$.

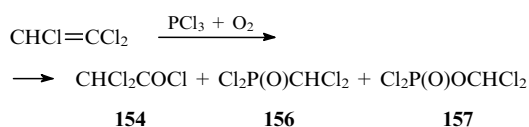
На основе полученных результатов с учетом литературных данных о кинетических закономерностях окисления олефинов^{252, 253} и галогеноолефинов^{250, 251} авторами²⁵⁵ предложена схема механизма окисления ТХЭ, в которой наряду с радикальным описывается и молекулярный путь образования эпоксидов **155**. При газофазном окислении ТХЭ главным продуктом реакции также является дихлорацетилхлорид.²⁵⁶ Различные модификации газофазных реакций окисления ТХЭ рассмотрены в работе²⁵⁷.

Интересные данные получены при совместном окислении некоторых органических соединений с ТХЭ. Сделано заключение,²⁵⁸ что соокисление циклогексана с ТХЭ, образующим очень реакционноспособные пероксирадикалы, может служить эффективным способом регулирования как скорости, так и селективности процесса окисления циклогексана в спирт, кетон и адипиновую кислоту. В работе²⁵⁹ изучено соокисление циклогексана с ТХЭ при температуре 75°C и показано, что циклогексанол и циклогексанон образуются параллельно в реакции обрыва цепей. Установлено, что с изменением концентрации ТХЭ от 0 до 50 об.% в смеси с циклогексаном отношение циклогексанол:циклогексанон можно изменять в пределах от 1.75 до 3.3.

Установлено,²⁶⁰ что наличие двух атомов хлора в концевом фрагменте $-\text{CCl}_2\text{OO}^\bullet$ пероксирадикалов приводит к значительному увеличению их электрофильности и реакционной способности в реакции дегидрирования органических соединений. Показано, что реакционная способность вторичных С—Н-связей *n*-парафинов не зависит от длины углеродного скелета молекулы.

Недавно изучено соокисление ТХЭ с алкилароматическими²⁶¹ и кислородсодержащими алифатическими соединениями²⁶² и дополнительно показано, что процессы переработки углеводородов, протекающие по радикальному механизму, можно интенсифицировать, применяя метод соокисления их с ТХЭ, который генерирует высокоактивные пероксирадикалы.

При взаимодействии ТХЭ с PCl_3 в присутствии кислорода основным продуктом реакции является ацетилхлорид **154** (выход 45%), среди побочных веществ найдены фосфорсодержащие соединения **156** и **157**, образующиеся за счет разрыва С = С-связи ТХЭ.²⁶³



2. Действие озона

Под действием озона ТХЭ подвергается окислительному расщеплению. Основными продуктами этой реакции являются фосген, хлористый водород и оксиды углерода.^{247, 264, 265} Кинетика озонирования в различных средах изучена в работах^{266, 267}. Среди продуктов газофазной реакции озона с ТХЭ обнаружена пероксимуравьиная кислота.²⁶⁸

3. Действие пероксидных реагентов

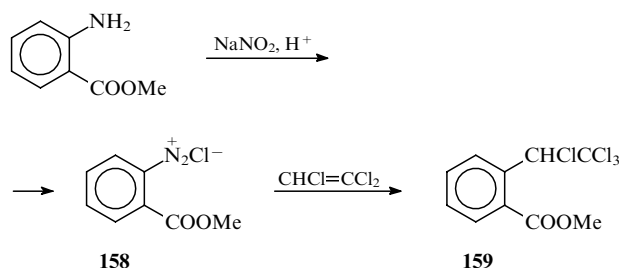
При взаимодействии ТХЭ с надуксусной кислотой основными продуктами реакции были дихлоруксусная кислота и пентахлорэтан. Изучены оптимальные условия этой реакции и предложены возможные пути образования основных и побочных продуктов.²⁶⁹

При взаимодействии ТХЭ с ПБ образуется окись ТХЭ (**155**), которая под действием катализаторов (например, Et_4NBr) легко изомеризуется в CHCl_2COCl .²⁷⁰

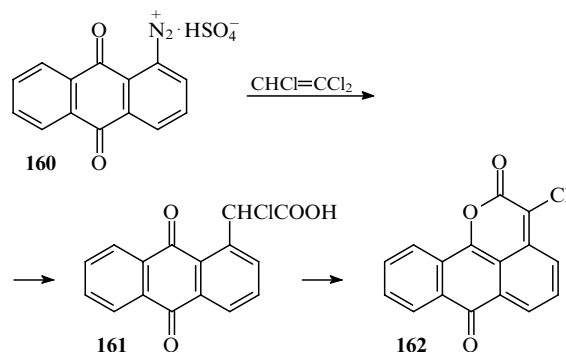
VI. Другие реакции

1. Взаимодействие с диазониевыми соединениями

Диазониевое производное метилового эфира антралиновой кислоты (**158**) при взаимодействии с ТХЭ образует метиловый эфир α -(α,β,β,β -тетрахлорэтил)бензойной кислоты (**159**).²⁷¹

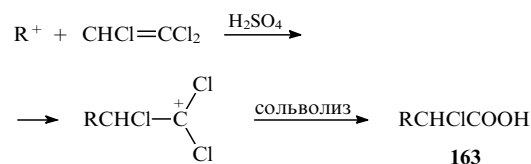


Реакция сульфата антрахиноилдиазония (**160**) с ТХЭ в уксусной кислоте приводит к высокореакционноспособному 3-хлор-2*H*,7*H*-добензо[*de,h*]хромен-2,7-диону (**162**), возможно, за счет циклизации и дегидратации первоначально образующейся антрахиноил-1-хлоруксусной кислоты (**161**).²⁷²



2. Реакция Ботта

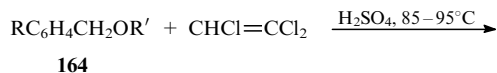
Ботт²⁷³⁻²⁷⁵ показал, что соединения ряда адамантана и норборнана, образующие в серной кислоте устойчивые карбониевые ионы, реагируют с ТХЭ, давая замещенные хлоруксусные кислоты **163**.



Таким путем осуществлен синтез большого числа адамантилхлоруксусных кислот с препаративными выходами. При наличии в образующихся кислотах атома водорода у узлового атома углерода мостиковой системы возникают

новые ионы карбония, в результате чего среди продуктов реакции появляются двухосновные адамантан-1,3-бис(хлоруксусные) кислоты.

Взаимодействие норборнена с ТХЭ приводит к 2-эксонорборнилхлоруксусной кислоте с 66%-ным выходом.²⁷³ Большое число замещенных бензиловых спиртов и их эфиров **164**, которые в серной кислоте при температуре выше 80°C образуют устойчивые бензилкатионы, реагирует с ТХЭ, давая производные α -хлоргидрокоричных кислот (**165**) с выходом 30–85% (см.^{274, 275}).



164



165

R = *p*-O₂N, *m*-O₂N, *p*-HOOC, *m*-HOOC, *p*-MeSO₂,

p-PhSO₂, *p*-Bz; R' = H или Ac

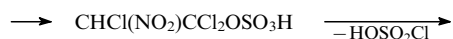
Побочными продуктами этой реакции являются замещенные 1,1,2-трихлоралкены $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$.

В последнее время реакция Ботта получила дальнейшее развитие. Так, взаимодействие гидроксиадамантанов с ТХЭ в концентрированной H₂SO₄ приводит к смеси соответствующих диадамантилхлоруксусной и диадамтанбисхлоруксусной кислот.²⁷⁶ Предложен способ получения различных производных 4,9-диадамтанбисхлоруксусной кислоты.²⁷⁷

Отметим, однако, что при взаимодействии адамантан-3-спиро-3'-диазирина с ТХЭ в условиях реакции Ботта соответствующие кислоты образуются лишь в следовых количествах, основными же продуктами были адамантан, адамантанон, 3-хлориадамтан, 1-хлориадамтан.²⁷⁸

3. Взаимодействие с азотной кислотой и ее оксидами

Взаимодействие азотной кислоты и ее оксидов с ТХЭ протекает сложно. Основным продуктом реакции ТХЭ с нитрующей смесью HNO₃ + H₂SO₄ является хлорангидрид хлорнитроуксусной кислоты (**166**), полученный с выходом 80–85% (см.²⁷⁹). Хлорангидрид **166**, по-видимому, образуется в результате первоначального присоединения нитроний-катиона по двойной связи ТХЭ и последующих превращений карбкатиона.²⁸⁰



166

Среди побочных продуктов этой реакции найдены дихлор-ацетилхлорид, пентахлорэтан и хлористый нитрил. Влияние состава и количества нитрующей смеси на процесс нитрования изучено в работе²⁸¹.

При взаимодействии ТХЭ с монооксидом азота протекают реакции нитрования, нитрозирования, окислительной деструкции и хлорирования, которые приводят к образованию 1,1,1,2-тетрахлор-2-нитроэтана (**167**), дихлоруксусной кислоты (**168**), пентахлорэтана (**1**), 1,1,3,3,4-пентахлор-4-нитробут-1-ена, а также диоксида и монооксида углерода. Такой же набор продуктов получен и при взаимодействии N₂O₃ с ТХЭ.

Хлористый нитрозил в темноте и при температуре выше 100°C является только хлорирующим агентом. При взаимодействии ТХЭ с хлористым нитрозилем на солнечном свете при комнатной температуре получены пентахлорэтан (**1**), 1,1,1,2-тетрахлор-2-нитроэтан, нитроалкан **167**, кислота

168 и пентахлорнитробутен неустойчивого строения. Следовательно, в условиях, способствующих образованию свободных радикалов, хлористый нитрозил обладает нитрозирующим, нитрующим и окисляющим действием.²⁸³

VII. Практическое использование трихлорэтилена и его производных

Трихлорэтилен, благодаря высокой растворяющей способности, негорючести и незначительной токсичности, является превосходным растворителем и широко используется в народном хозяйстве.¹ Он, кроме того, применяется в медицине в качестве сильного наркотического средства.^{284, 285} Добавки ТХЭ, по патентным данным^{286, 287}, улучшают свойства инсектицидных препаратов. Один из способов очистки гексахлорбутадиена от гексахлорэтана основан на фракционной перегонке смеси в присутствии ТХЭ.²⁸⁸ Использование этого соединения в качестве растворителя при пентафторбензилировании органических кислот значительно увеличивает выход бензиловых эфиров.²⁸⁹ При получении *m*-хлорпербензойной кислоты лучшим инертным растворителем также признан ТХЭ.²⁹⁰ Найдена новая реакция термической гетероциклизации арилхлорсиланов в газовой фазе, которая протекает в присутствии ТХЭ (и некоторых других галогенпроизводных).²⁹¹ Так, пиролиз дифенилдихлорсилана в смеси с ТХЭ (отношение 1:1) приводит к 9,9-дихлор-9-силафлуорену (выход 35%).^{292, 293}

Химические свойства и, в частности, полифункциональность ТХЭ открыли широкие возможности для использования его в органическом синтезе (см. настоящий обзор) и химической технологии²⁹⁴ в качестве ценнейшего полупродукта. На основе ТХЭ разработаны промышленные способы получения моноклоруксусной кислоты, являющейся промежуточным продуктом в синтезе красителей, пестицидных и лекарственных препаратов.²⁹⁵ Хлорангидрид дихлоруксусной кислоты, образующийся при окислении ТХЭ, является основным промежуточным продуктом в синтезе антибиотика левометицина.²⁹⁵

В последнее время найдены примеры практического использования и других производных ТХЭ. Так, 1,2-дихлор-1,1,2-трихлорэтан предложено применять в качестве анестезирующего средства.¹⁸ Продукт взаимодействия ТХЭ с HF — 1,1,1,2-тетрафторэтан — является потенциальным заменителем крови.³¹ Широким спектром физиологической активности, согласно патентным данным^{296, 297}, обладают синтезированные с участием ТХЭ стероиды, у которых в положении C(17) находится хлорэтильная группировка. Физиологически активными соединениями являются также другие производные ТХЭ — хлорсодержащие амины,⁷³ 1,1,1-трифтор-2-бром-2-хлорэтан,²⁹⁸ замещенные винилтио-ацетамидооксацефалоспорины.²⁹⁹

Многие из соединений, полученные с участием ТХЭ, предложены в качестве пестицидных препаратов. Гербицидной активностью обладают производные мочевины^{190, 300, 301} и хлорсодержащие ароматические соединения.⁷⁷ 4-(Дифенилакрилоил)морфолины используются в качестве фунгицидов,³⁰² 4-хлорбензил-2,2-дихлорэтилсульфид является нематоцидом.³⁰³ У хлорзамещенных норборненов выявлена инсектицидная активность. Широким спектром действия обладают трихлорнитроэтилен,²²⁸ бис(дихлорвинил)сульфид,^{304, 305} бис(дихлорвинил)дисульфид,³⁰⁶ 1,1-дихлор-4-метилпента-1,3-диен — продукт конденсации ТХЭ с изобутином (последний используется в синтезе пиретроидов^{56–58}).

Среди производных ТХЭ найдены огнезащитные агенты³⁰⁷ и пламягасители,³⁰⁸ а также регуляторы молекулярного веса в производстве силиконовых каучуков и масел.¹¹⁶ Полилактоны, полученные на основе ТХЭ и параформа, используются в производстве изоляционных материалов и детергентов.³⁰⁹

* * *

В литературе до сих пор можно встретить утверждение, что ТХЭ является малореакционным соединением. Например, в недавно вышедшей монографии³¹⁰ отмечается, что ТХЭ не вступает в реакции нуклеофильного замещения. Однако проведенный нами анализ показывает широкие синтетические возможности ТХЭ, в том числе и в процессах формального нуклеофильного замещения атомов хлора. На основе ТХЭ разработаны удобные пути получения полифункциональных соединений различных классов, синтезированы ранее недоступные вещества, обладающие полезными свойствами, обнаружены новые нетривиальные закономерности протекания некоторых химических процессов.

Литература

1. Промышленные хлорорганические продукты (Справочник). (Под ред. Л.А.Ошина). Химия, Москва, 1978
2. E.H.Huntress. *The preparation, properties, chemical behavior, and identification of organic chlorine compounds*. Wiley, New York; Chapman and Hall, London, 1948
3. *Methoden der organischen Chemie. B. V/3*. (Houben-Weyl). Georg Thieme, Stuttgart, 1962
4. Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения. (Под ред. А.Н.Несмеянова и К.А.Кочешкова). Наука, Москва, 1973
5. А.Н.Мирскова, Г.Н.Дроздова, Г.Г.Левковская, М.Г.Воронков. *Успехи химии*, **58**, 417 (1989)
6. Н.Н.Лабейш, А.А.Петров. *Успехи химии*, **58**, 1844 (1989)
7. M.G.Voronkov, A.V.Martynov, A.N.Mirskova. *Sulfur Rep.*, **6**, 77 (1986)
8. T.Manek, H.K.Wankhade, D.V.Parvate, A.N.Garg. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **58**, 373 (1983)
9. R.Atkinson, S.M.Aschmann. *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, 1097 (1987)
10. Пат. 2057604 Франция; *Chem. Abstr.*, **76**, 58943 (1972)
11. M.L.Poutsma, R.L.Hinman. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3807 (1964)
12. Н.Б.Мельникова, Е.Н.Кром, В.Р.Карташов, Л.А.Терновский. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **24**, 810 (1981)
13. Заявка 79-122206 Япония; *Chem. Abstr.*, **92**, 93880 (1980)
14. K.W.Field, P.Kovacic. *J. Org. Chem.*, **36**, 3566 (1971)
15. И.В.Вигалок, А.В.Островская. *Журн. общ. химии*, **41**, 1410 (1971)
16. В.Н.Параскевов, И.В.Пименов, Ю.Г.Трегер, Г.С.Дасаева. *Кинетика и катализ*, **24**, 1007 (1983)
17. Г.А.Сйдакова, А.С.Кзимов. *Сопряженное галогенирование олефинов и их производных с кислородсодержащими соединениями*. АЗИННЕФТЕХИМ, Баку, 1973
18. Пат. 3637874 США; *Chem. Abstr.*, **76**, 85375 (1972)
19. Заявка 219823 Европа; *Chem. Abstr.*, **107**, 58492 (1987)
20. L.Conte, G.P.Gambaretto, M.Napoli, C.Gervasutti. *J. Fluorine Chem.*, **38**, 319 (1988)
21. L.Marangoni, G.Rasia, C.Gervasutti, L.Colombo. *Chim. Ind.*, **64**, 135 (1982)
22. Заявка 60-12910 Япония; *Chem. Abstr.*, **104**, 5561 (1986)
23. G.P.Gambaretto, M.Napoli. *J. Fluorine Chem.*, **7**, 569 (1976)
24. Л.С.Богуславская, Н.Н.Чуваткин, И.Ю.Пантелеева. *Журн. орг. химии*, **18**, 2082 (1982)
25. Б.В.Куншенко, Нагиб Мухтар Мохамед, В.О.Омаров, Н.Н.Муратов, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **28**, 672 (1992)
26. Заявка 2647439 Франция; *РЖХим.*, 18Н17П (1991)
27. M.S.Kharasch, J.A.Norton, F.R.J.Mayo. *J. Org. Chem.*, **3**, 48 (1938)
28. Заявка 2108951 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 139405 (1972)
29. Заявка 73-72105 Япония; *Chem. Abstr.*, **80**, 59424 (1974)
30. Заявка 81-33039 Япония; *Chem. Abstr.*, **95**, 97010 (1981)
31. Заявка 295885 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 195124 (1989)
32. А.Е.Feiring. *J. Fluorine Chem.*, **14**, 7 (1979)
33. Пат. 4258225 США; *Chem. Abstr.*, **95**, 6482 (1981)
34. Заявка 2719021 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **90**, 54453 (1979)
35. Заявка 2739621 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **90**, 203466 (1979)
36. Заявка 2737950 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **90**, 168040 (1979)
37. Пат. 4374289 США; *Chem. Abstr.*, **98**, 197593 (1983)
38. Пат. 4766259 США; *Chem. Abstr.*, **110**, 97549 (1989)
39. N.S.Zefirov, A.S.Koz'min, V.D.Sorokin. *J. Org. Chem.*, **49**, 4086 (1984)
40. Н.С.Зефирова, А.С.Козьмин, В.Д.Сорокин, В.В.Жданкин. *Журн. орг. химии*, **22**, 898 (1986)
41. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.И.Рапкин, И.Н.Кротович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2374 (1981)
42. L.F.R.Cafferata, J.E.Sicre. *Inorg. Chem.*, **13**, 242 (1974)
43. Заявка 76-00091 Нидерланды; *Chem. Abstr.*, **86**, 16278 (1977)
44. Заявка 3282 Венгрия; *Chem. Abstr.*, **76**, 112689 (1972)
45. R.G.Guy, I.Pearson. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 541 (1977)
46. R.G.Guy, I.Pearson. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2310 (1976)
47. W.A.Kamil, F.Haspel-Hentrich, J.M.Shreeve. *Inorg. Chem.*, **25**, 376 (1986)
48. L.Schmerling, J.P.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2015 (1949)
49. Пат. 3799997 США; *Chem. Abstr.*, **80**, 132771 (1974)
50. Пат. 3810947 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 25323 (1974)
51. L.Schmerling. *J. Org. Chem.*, **40**, 2430 (1975)
52. Пат. 4005152 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 39007 (1977)
53. Пат. 3998895 США; *Chem. Abstr.*, **86**, 106155 (1977)
54. Заявка 2629868 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **86**, 155188 (1977)
55. Пат. 1532676 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **90**, 186329 (1979)
56. Пат. 1546804 Великобритания; *РЖХим.*, 230433 (1979)
57. Пат. 182860 Венгрия; *РЖХим.*, 4Н9 (1987)
58. W.Hewertson, D.Holland, D.L.Milner. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1062 (1978)
59. D.P.Johari, H.W.Sidegottom, J.M.Tedder, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., B*, 95 (1971)
60. A.Horowitz, G.Baruch. *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 883 (1980)
61. F.F.Rust, Ch.S.Bell. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5530 (1970)
62. Р.В.Кереселидзе, В.Г.Цицишвили, Е.Д.Лубуж, Д.Б.Размадзе. *Изв. АН ГССР. Сер. хим.*, **16**, 152 (1990)
63. Г.И.Никишин, Р.В.Кереселидзе, Д.Б.Размадзе, Е.Д.Лубуж, А.А.Дзамукашвили. *Сообщ. АН ГССР*, **134**, 325 (1989)
64. Ф.К.Величко, В.Ц.Кампель, В.И.Достовалова, В.Л.Антонович, В.И.Брегадзе. *Металлоорг. химия*, **4**, 39 (1991)
65. С.В.Комарова, Д.Э.Круглов, Е.В.Пастушенко. В кн. *V Все-союз. науч. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов»*. (Тез. докл.), Баку, 1991. С.122
66. J.-M.Chang, R.Profetto, J.Warkentin. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7189 (1981)
67. М.И.Дюсенов, Г.И.Никишин, Б.Т.Джетписов. В кн. *3 Республиканская науч.-техн. конф. по нефтехимии АН КазССР*. (Тез. докл.). Гурьев, 1974. Т.1. С.308
68. Заявка 53-2111 Япония; *РЖХим.*, 4Н28П (1979)
69. А.с. 694486 СССР; *Бюл. изобрет.*, **40**, 86 (1979)
70. А.с. 636222 СССР; *Бюл. изобрет.*, **45**, 79 (1978)
71. Заявка 58-140042 Япония; *РЖХим.*, 4Н12П (1985)
72. Г.И.Никишин, Ю.Н.Огибин, В.Н.Лебедев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1066 (1971)
73. А.с. 810670 СССР; *РЖХим.*, 40336П (1982)
74. А.с. 515732 СССР; *РЖХим.*, 70339П (1977)
75. М.М.Гусейнов, Т.А.Камбарова, З.К.Мехтиева, З.Г.Ярцева. *Докл. АН АзССР*, **22**(8), 38 (1966)
76. М.М.Гусейнов, Т.А.Камбарова, З.К.Мехтиева, М.Т.Джафарова. *Докл. АН АзССР*, **25**(8), 37 (1969)
77. Пат. 3957891 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 77845 (1977)
78. Заявка 2425991 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **84**, 121402 (1976)
79. M.Ballester, J.Castaner. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **66**, 487 (1970); *РЖХим.*, 23Ж70 (1972)
80. Заявка 2333650 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **83**, 43004 (1975)
81. Пат. 4139721 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 168275 (1979)
82. D.R.Adams, S.P.Bhatnagar. *Synthesis*, 661 (1977)
83. Заявка 2057057 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **77**, 87853 (1972)
84. Пат. 131012 Польша; *Chem. Abstr.*, **110**, 192251 (1989)
85. Пат. 2559479 Франция; *Chem. Abstr.*, **104**, 206723 (1986)
86. S.J.Cristol, V.B.Jarvis. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3095 (1966)
87. Пат. 93552 ГДР; *РЖХим.*, 13О34П (1975)
88. А.Н.Мирскова, А.В.Мартынов, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **16**, 2076 (1980)
89. А.с. 690013 СССР; *Бюл. изобрет.*, **37**, 89 (1979)

90. А.Н.Мирскова, А.В.Мартынов, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **18**, 1555 (1982)
91. А.В.Мартынов, А.Н.Мирскова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 23 (1984)
92. А.с. 899543 СССР; *Бюл. изобрет.*, **3**, 98 (1989)
93. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, Т.И.Дроздова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **18**, 452 (1982)
94. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **24**, 1240 (1988)
95. А.Н.Мирскова, И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 2235 (1984)
96. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **23**, 1119 (1987)
97. Я.Т.Бальон, В.Е.Паранюк. *Журн. орг. химии*, **19**, 1346 (1983)
98. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Т.Гогоберидзе, Т.И.Дроздова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **19**, 1110 (1983)
99. М.Б.Тарабан, В.И.Марьясова, Т.В.Лешина, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, Т.И.Дроздова, И.Т.Гогоберидзе, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **22**, 925 (1986)
100. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, И.Т.Гогоберидзе, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **21**, 269 (1985)
101. А.с. 803361 СССР; *Бюл. изобрет.*, **36**, 259 (1987)
102. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, С.А.Гусева, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **23**, 2184 (1987)
103. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, О.Б.Банникова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **18**, 1407 (1982)
104. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, А.А.Брюзгин, Т.И.Дроздова, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **26**, 140 (1990)
105. А.А.Брюзгин, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, И.Д.Калихман. *Журн. орг. химии*, **26**, 1296 (1990)
106. А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская, А.А.Брюзгин, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **22**, 2173 (1986)
107. Т.И.Дроздова, А.Н.Мирскова, Г.Г.Левковская. *Журн. орг. химии*, **26**, 1002 (1990)
108. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, Э.Э.Кузнецова, Г.С.Вавильченкова, Т.А.Пущечкина, Т.И.Малкова, С.К.Суслова, М.Г.Воронков. *Хим.-фармацевт. журн.*, **16**, 1479 (1982)
109. А.Н.Мирскова, Т.И.Дроздова, Г.Г.Левковская, И.Д.Калихман, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **22**, 763 (1986)
110. И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **20**, 1100 (1984)
111. И.Т.Гогоберидзе, Г.Г.Левковская, А.Н.Мирскова, И.Д.Калихман, О.Б.Банников, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **21**, 633 (1985)
112. R.Aloni, L.A.Raibenbach, A.Horowitz. *J. Organomet. Chem.*, **171**, 155 (1979)
113. R.West, L.C.Quass. *J. Organomet. Chem.*, **18**, 55 (1969)
114. В.Д.Шелудяков, В.И.Жунь, В.Г.Ляхтин, В.В.Щербинин, Е.А.Чернышев. *Журн. общ. химии*, **53**, 1192 (1983)
115. В.Д.Шелудяков, В.Г.Ляхтин, В.И.Жунь, В.В.Щербинин, Е.Е.Чернышев. *Журн. общ. химии*, **51**, 1829 (1981)
116. Заявка 76-19729 Япония; *Chem. Abstr.*, **85**, 108761 (1976)
117. Ч.Уоллинг. *Свободные радикалы в растворе*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1960
118. A.Roedig, R.Kloss. *Chem. Ber.*, **90**, 2902 (1957)
119. W.Miller, W.H.Stafford, W.H.Taylor, D.Leaver, A.H.McQuillan. *J. Chem. Soc.*, **4485** (1961)
120. Э.И.Бабкина. *Журн. общ. химии*, **44**, 953 (1974)
121. W.J.Howard, R.E.Gilbert. *J. Org. Chem.*, **27**, 2685 (1962)
122. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, Е.Е.Бусловская. *Журн. орг. химии*, **17**, 272 (1981)
123. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин. *Полихлор-1,3-бутадиены*. Наука и техника, Минск, 1991
124. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, Ю.А.Ольдекоп. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, 105 (1985)
125. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Е.Ю.Дубова, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **26**, 256 (1990)
126. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **12**, 2039 (1976)
127. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, Е.Е.Бусловская, И.А.Шингель. *Журн. орг. химии*, **15**, 691 (1979)
128. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **26**, 1560 (1990)
129. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **27**, 56 (1991)
130. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, Е.Ю.Дубова, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **24**, 1618 (1988)
131. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Журн. орг. химии*, **22**, 1389 (1986)
132. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **29**, 56 (1993)
133. В.И.Поткин, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, 57 (1992)
134. Заявка 2092817 Франция; *Chem. Abstr.*, **77**, 113785 (1972)
135. А.с. 626090 СССР; *Бюл. изобрет.*, **36**, 101 (1978)
136. В.И.Перевалова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **14**, 1557 (1978)
137. F.Kauffer. *Annalen*, **433**, 48 (1923)
138. А.Е.Куликова, Н.М.Пинчук, Е.Н.Зильберман. *Журн. орг. химии*, **3**, 1388 (1967)
139. А.Е.Куликова, Н.М.Пинчук, А.Я.Лазарис. *Журн. орг. химии*, **9**, 861 (1973)
140. M.Carrega. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4163 (1968)
141. W.Weber, I.Erden, A.De Meijere. *Angew. Chem.*, **92**, 387 (1980)
142. A.De Meijere, I.Erden, W.Weber, D.Kaufman. *J. Org. Chem.*, **53**, 152 (1988)
143. O.Abou-Teim, M.C.Goodland, J.F.W.McOmie. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2659 (1983)
144. D.N.Harpp, C.Heitner. *J. Org. Chem.*, **38**, 4184 (1973)
145. N.P.Hacker, J.F.W.McOmie. *Tetrahedron*, **40**, 5249 (1984)
146. Park Seung Ki, Shim Sang Chul. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8**, 27 (1987)
147. H.K.Al-Ekabi, G.A.W.Derwisch, G.Adam, K.Schreiber. *Tetrahedron*, **37**, 1741 (1981)
148. T.Shimo, K.Somekawa, Y.Wakikawa, H.Uemura, O.Tsuge, K.Imada, K.Natabe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 621 (1987)
149. K.Somekawa, R.Imai, R.Furukido, S.Kumamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1112 (1981)
150. S.Kumamoto, K.Somekawa, H.Uemura, T.Shimo. *Kenkyu Hokoku-Asahi Garasa Kogyo Gijutsu Shoreikai*, **41**, 185 (1982); *Chem. Abstr.*, **99**, 139892 (1983)
151. D.Bellus, H.Fischer, H.Greuter, P.Martin. *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1784 (1978)
152. M.Ballester, J.Castaner, J.Riera, I.Tabernoro. *J. Org. Chem.*, **51**, 1413 (1986)
153. G.Nagendrappa. *Org. Synth.*, **53**, 173 (1973)
154. Заявка 283719 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 115542 (1989)
155. E.Lewars, S.Siddiqi. *J. Org. Chem.*, **50**, 135 (1985)
156. T.Miettinen. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **32**, 359 (1978)
157. S.W.Tobey, R.West. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2478 (1966)
158. J.Sepiol, R.L.Soulen. *J. Org. Chem.*, **40**, 3791 (1975)
159. W.Weber, A.Meijere. *Chem. Ber.*, **118**, 2450 (1985)
160. D.Seyferth, C.K.Haas, D.Dagani. *J. Organomet. Chem.*, **104**, 9 (1976)
161. E.V.Dehmlow. *Tetrahedron Lett.*, 91 (1976)
162. S.K.Choi, W.K.Suk. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2**, 83 (1981)
163. C.Glueck, V.Poignee, H.Schwager. *Synthesis*, 260 (1987)
164. J.S.Cloves, W.Fliege, R.Huisgen. *Chem. Ber.*, **116**, 3062 (1983)
165. E.Ott. *Berichte*, **75**, 1517 (1942)
166. J.H.Wotiz, F.Huba, R.Vendley. *J. Org. Chem.*, **26**, 1626 (1961)
167. R.Reimschneider, K.Brendel. *Liebigs Ann. Chem.*, **640**, 1 (1961)
168. J.Siegel, R.A.Jones, L.Kurlansk. *J. Org. Chem.*, **35**, 3199 (1970)
169. E.Kloster-Jensen. *Tetrahedron*, **27**, 33 (1971)
170. A.S.Kende, P.Fludzinski. *Synthesis*, 455 (1982)
171. A.Jonczyk, A.Kwast, M.Makosza. *J. Org. Chem.*, **44**, 1192 (1979)
172. J.Pielichowski, R.Popielarz. *Synthesis*, 433 (1984)
173. J.N.Denis, A.Moyano, A.E.Greene. *J. Org. Chem.*, **52**, 3461 (1987)
174. A.Sudbo, P.A.Schulz, E.R.Grant, Y.R.Shen, Y.T.Lee. *J. Chem. Phys.*, **68**, 1306 (1978)
175. C.Reiser, E.M.Lussier, C.C.Jensen, J.I.Steinfeld. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 350 (1979)
176. K.Walzer, M.Tacke. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3045 (1980)
177. Пат. 4165269 США; *Chem. Abstr.*, **91**, 147811 (1979)

178. K.Y.Choo, T.J.Kang, Q.Won Choi. *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 321 (1983)
179. P.Kubat, J.Pola. *Z. Phys. Chem.*, **268**, 849 (1987)
180. A.E.Laird, J.K.Tyler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 335 (1978)
181. J.S.Uppal, R.H.Staley. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4144 (1980)
182. J.F.Caballero, C.Wittig. *J. Chem. Phys.*, **78**, 7169 (1983)
183. A.Oku, K.Kimura. *Chem. Express*, **5**, 181 (1990)
184. W.E.Trucce, M.M.Boudakian. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2748 (1956)
185. W.E.Trucce, M.M.Boudakian, R.F.Heine, R.J.McManimie. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2743 (1956)
186. A.Loffler, G.Himbert. *Synthesis*, 495 (1992)
187. Пат. 96979 Польша; *Chem. Abstr.*, **90**, 86709 (1979)
188. J.Normant. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1876 (1963)
189. S.Tanimoto, R.Taniyasu, T.Takahashi, T.Miyake, M.Okano. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1931 (1976)
190. Пат. 3937726 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 192415 (1976)
191. J.Pielichowski, D.Bogdal. *Pol. J. Chem.*, **62**, 483 (1988)
192. W.C.Kurula. *J. Org. Chem.*, **30**, 3926 (1965)
193. W.C.Kurula, D.G.Leis. *J. Org. Chem.*, **29**, 2773 (1964)
194. M.A.Kesselmayer, P.S.Sheridan. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5029 (1987)
195. A.Moyano, F.Charbonnier, A.Greene. *J. Org. Chem.*, **52**, 2919 (1987)
196. C.Almansa, A.Moyano, M.A.Pericas, F.Serratosa. *Synthesis*, 707 (1988)
197. Пат. 4405514 США; *Chem. Abstr.*, **99**, 196905 (1983)
198. W.E.Trucce, R.Kassinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1916 (1958)
199. M.Tiecco, L.Testaferri, M.Tingoli, D.Chianelli, M.Montanucci. *J. Org. Chem.*, **48**, 4795 (1983)
200. R.Van der Heiden, L.Brandsma. *Synthesis*, 76 (1987)
201. S.Y.Delavarenne, H.G.Viehe. *Chem. Ber.*, **103**, 1209 (1970)
202. J.Ficini. *Tetrahedron*, **32**, 1 (1976)
203. L.Rene, Z.Janousek, H.G.Viehe. *Synthesis*, 645 (1983)
204. J.Pielichowski, D.Bogdal. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **37**, 123 (1989)
205. J.Pielichowski, D.Bogdal. *Liebigs Ann. Chem.*, 595 (1988)
206. J.Pielichowski, R.Popielarz. *Tetrahedron*, **40**, 2671 (1984)
207. J.Pielichowski, R.Popielarz. *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)*, **18**, 225 (1984)
208. J.Pielichowski, D.Bogdal. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **100**, 561 (1991)
209. M.Inoue, S.Enomoto. *Chem. Lett.*, 1231 (1978)
210. M.Inoue, S.Enomoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 33 (1982)
211. Заявка 82-95952 Япония; *Chem. Abstr.*, **97**, 162405 (1982)
212. A.Collet, J.Jacques. *Synthesis*, 38 (1972)
213. V.Ratovelomanana, G.Linstrumelle, J.F.Normant. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2575 (1985)
214. A.Minato, K.Suzuki, K.Tamao. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1257 (1987)
215. G.Kobrich, K.Flory. *Chem. Ber.*, **99**, 1773 (1966)
216. A.S.Kende, M.Benech, D.P.Curran, P.Fludzinski, W.Swenson, J.Clardy. *Tetrahedron Lett.*, 4513 (1979)
217. A.S.Kende, P.Fludzinski. *Tetrahedron Lett.*, 2369 (1982)
218. A.S.Kende, P.Fludzinski, J.H.Hill, W.Swenson, J.Clardy. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3551 (1984)
219. А.В.Мартынов, А.Н.Мирскова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **21**, 2467 (1985)
220. А.В.Мартынов, А.Н.Мирскова, И.Д.Калихман, М.Д.Воронков. *Журн. орг. химии*, **24**, 509 (1988)
221. А.В.Мартынов, А.Н.Мирскова, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **25**, 1773 (1989)
222. Заявка 3111152 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **98**, 126378 (1983)
223. Патент 58033 Румыния; *Chem. Abstr.*, **85**, 123353 (1976)
224. Заявка 4496 Европа; *Chem. Abstr.*, **92**, 58239 (1980)
225. Заявка 2420521 Франция; *Изобрет. за рубежом*, **7**, 48 (1980)
226. V.Sarca, A.Magyari, A.Buzasiu, V.Szebeni, M.Paska. *Rev. Chim.*, **36**, 862 (1985)
227. Пат 3054828 США; *Chem. Abstr.*, **58**, 3315 (1963)
228. Пат. 14002 Япония; *РЖХим.*, 4Н599П (1967)
229. Пат. 2094444 Франция; *РЖХим.*, 8Н504П (1973)
230. E.Erdman. *J. Prakt. Chem.*, **85**, 78 (1911)
231. В.В.Сараева. *Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений*. Изд-во МГУ, Москва, 1991
232. Пат. 106693 Польша; *Chem. Abstr.*, **95**, 6527 (1981)
233. Заявка 2533181 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **84**, 164189 (1976)
234. Пат. 78153 Румыния; *Chem. Abstr.*, **99**, 121837 (1983)
235. Пат. 75601 Румыния; *Chem. Abstr.*, **99**, 121832 (1983)
236. Пат. 78095 Румыния; *Chem. Abstr.*, **99**, 121836 (1983)
237. Пат. 77963 Румыния; *Chem. Abstr.*, **99**, 121834 (1983)
238. Заявка 59-48435 Япония; *Chem. Abstr.*, **101**, 9093 (1984)
239. Заявка 63-51352 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 169876 (1988)
240. Пат. 3959367 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 108280 (1976)
241. Заявка 31631 Венгрия; *Chem. Abstr.*, **101**, 229996 (1984)
242. L.L.Mc Kinney, E.H.Uhing, J.L.White. *Agric. Food Chem.*, **3**, 413 (1955)
243. S.A.Kline, B.L.van Duuren. *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 455 (1977)
244. В.А.Полужтов, И.В.Добров, А.В.Чертоторжский, Ю.Я.Мехрюшев. *Хим. пром-сть*, 197 (1976)
245. И.П.Шевчук, О.И.Макогон, Т.М.Томашевский. В кн. 6 Всесоюз. науч. конф. по окислению органических соединений в жидкой фазе (Тез. докл.). Львов, 1986. С.27
246. В.А.Полужтов, Ю.Я.Мехрюшев. *Журн. физ. химии*, **45**, 2338 (1971)
247. E.Sanhueza, I.C.Hisatsune, J.Heicklen. *Chem. Rev.*, **76**, 801 (1976)
248. A.C.Razus, A.M.Glatz, Zs.Arway, F.Iordache, F.Baded. *Rev. Roum. Chim.*, **25**, 547 (1980)
249. А.Л.Шевченко, А.Ю.Иванов, Г.М.Островский, В.С.Левшанов, И.В.Добров. *Журн. прикл. химии*, **53**, 382 (1980)
250. В.А.Полужтов, А.И.Чернявский. *Нефтехимия*, **18**, 558 (1978)
251. В.А.Полужтов, И.В.Добров, Ю.Я.Мехрюшев. *Теория и практика жидкофазного окисления*. Наука, Москва, 1974
252. Р.В.Кучер, В.И.Тимохин, И.П.Шевчук, Я.М.Васютин. *Жидкофазное окисление непредельных соединений в окиси олефинов*. Наукова думка, Киев, 1986
253. Э.А.Блюмберг, Т.В.Филиппова, В.Г.Дрюк. В кн. *Кинетика и катализ. Т.18. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1988
254. Р.В.Кучер, Р.И.Флонт, В.И.Тимохин. *Кинетика и катализ*, **28**, 979 (1987)
255. Р.В.Кучер, Р.И.Флонт, Ю.А.Паздерский, В.И.Тимохин, И.П.Шевчук, О.И.Макогон, Ар.А.Берлин. *Докл. АН СССР*, **309**, 875 (1989)
256. G.Hyubrechts, L.Meyers. *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2191 (1966)
257. E.Sanhueza, I.C.Hisatsune, J.Heicklen. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **8**, 155 (1977)
258. Р.В.Кучер, В.И.Тимохин, Н.А.Кравчук, А.П.Покуца, Р.И.Флонт, Д.С.Луцык. *Нефтехимия*, **27**, 661 (1987)
259. Р.В.Кучер, В.И.Тимохин, А.П.Покуца, Р.И.Флонт. *Нефтехимия*, **28**, 701 (1988)
260. Р.В.Кучер, В.И.Тимохин, Р.И.Флонт. *Докл. АН СССР*, **305**, 134 (1989)
261. Р.И.Флонт, О.И.Макогон. В кн. 2 Конф. молодых ученых-химиков. (Тез. докл.). Ин-т физико-орг. химии и углехимии АН УССР, Донецк, 1990. С.196
262. О.И.Макогон, А.П.Покуца. В кн. *Материалы науч. конф. молодых ученых хим. факультета Ужгородского университета*. Ужгород, ун-т, Ужгород, 1990. С.18
263. C.B.C.Boyce, S.B.Webb, L.Phillips. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1650 (1974)
264. E.Mathias, E.Sanhueza, I.C.Hisatsune, J.Heicklen. *Can. J. Chem.*, **52**, 3852 (1974)
265. L.A.Hull, I.C.Hisatsune, J.Heicklen. *Can. J. Chem.*, **51**, 1504 (1973)
266. Б.И.Тарунин, Ю.А.Александров, В.Н.Переплетчикова, Н.В.Бакланов. *Кинетика и катализ*, **18**, 1329 (1977)
267. W.A.Pryor, D.Giamalva, D.F.Church. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6858 (1983)
268. H.Niki, P.D.Maker, C.M.Savage, L.P.Breltenbach, R.I.Martinez, J.T.Herron. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1858 (1982)
269. Г.М.Шахназарян. *Арм. хим. журн.*, **27**, 111 (1974)
270. Пат. 122341 Польша; *Chem. Abstr.*, **102**, 184732 (1985)
271. Л.М.Ягупольский, В.Б.Милевская, Г.И.Матюшечева. *Журн. орг. химии*, **11**, 2580 (1975)
272. М.В.Горелик, М.В.Казанков, М.И.Бернадский. *Журн. орг. химии*, **12**, 2041 (1976)
273. K.Bott. *Angew. Chem.*, **79**, 943 (1967)
274. K.Bott. *Tetrahedron Lett.*, 4979 (1968)
275. K.Bott. *Chem. Ber.*, **103**, 3850 (1970)
276. L.Vodička, J.Burkhard, J.Janku. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 1086 (1986)

277. А.с. 240246 Чехословакия; *Chem. Abstr.*, **109**, 169923 (1988)
278. Л.Водичка, И.Буркхард, П.Захарж, С.Д.Исаев, С.И.Сайченко, А.Г.Юрченко, И.Янку. *Журн. орг. химии*, **21**, 2569 (1985)
279. И.В.Мартынов, Ю.Л.Кругляк, С.П.Макаров. *Журн. общ. химии*, **33**, 3382 (1963)
280. З.Г.Овсянникова, М.К.Баранаев, В.К.Куручкин, Т.А.Василевская, И.В.Мартынов, Ю.Л.Кругляк. *Журн. орг. химии*, **4**, 1209 (1968)
281. В.И.Ануфриев, И.В.Мартынов. *Журн. прикл. химии*, **63**, 1889 (1990)
282. J.Tuaillon, R.Perrot. *Helv. Chim. Acta*, **59**, 171 (1976)
283. Y.Calvez, J.Tuaillon, R.Perrot. *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1433 (1974)
284. М.Д.Машковский. *Лекарственные средства. Т.1.* Беларусь, Минск, 1987
285. D.L.Hewer. *Cah. Anesthesiol*, **24**, 163 (1976); *Chem. Abstr.*, **85**, 13548 (1976)
286. Заявка 76-48436 Япония; *Chem. Abstr.*, **85**, 88539 (1976)
287. Заявка 76-48439 Япония; *Chem. Abstr.*, **85**, 138606 (1976)
288. Пат. 48-42615 Япония; *РЖХим.*, 16Н50П (1974)
289. J.M.Rosenfeld, S.Veroushalmi, E.Y.Osei-Twum. *Anal. Chem.*, **58**, 3044 (1986)
290. Заявка 211565 Япония; *РЖХим.*, 6Н92П (1991)
291. Е.А.Чернышев, Н.Г.Комаленкова, Л.Н.Шамшин, И.А.Шашков. *Журн. орг. химии*, **55**, 2317 (1985)
292. А.с. 571486 СССР; *Бюл. изобрет.*, **33**, 68 (1979)
293. А.с. 649720 СССР; *Бюл. изобрет.*, **8**, 87 (1979)
294. W.C.Mc Neill. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. V.5.* (Eds M.Grayson, D.Eckroth). Wiley, New York, 1979. P.745
295. *Краткая химическая энциклопедия. Т.5* (Отв. ред. И.Л.Кнунянц). Советская энциклопедия, Москва, 1967
296. Пат. 4447424 США; *Chem. Abstr.*, **101**, 130975 (1984)
297. Пат. 1199907 Канада; *Chem. Abstr.*, **105**, 79225 (1986)
298. М.-Н.Yang, Н.-Е.Wang, Т.-Y.Ou, Н.-Ch.Wu. *K'o Hsuch Fa Chan Yueh K'an*, **9**, 251 (1981); *Chem. Abstr.*, **95**, 61359 (1981)
299. Заявка 2121825 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **101**, 151677 (1984)
300. G.Hoerlein, H.Schoenowsky, A.Studeneer, P.Langelueddeke. *Z. Naturforsch., C*, **28**, 653 (1973)
301. Пат. 4013452 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 5675 (1977)
302. Пат. 21975 Европа; *Chem. Abstr.*, **107**, 134314 (1987)
303. Пат. 73-03368 Япония; *Chem. Abstr.*, **80**, 824 (1974)
304. Пат. 627096 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **60**, 11899 (1964)
305. Пат. 3790683 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 46373 (1974)
306. Пат. 3109032 США; *Chem. Abstr.*, **60**, 2769 (1964)
307. Заявка 2354001 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **83**, 98494 (1975)
308. Пат. 74-02108 Япония; *Chem. Abstr.*, **81**, 151781 (1974)
309. Заявка 62-72707 Япония; *Chem. Abstr.*, **107**, 237573 (1987)
310. Н.Фримантл. *Химия в действии. Ч.2.* Мир, Москва, 1991

TRICHLOROETHYLENE IN ORGANIC SYNTHESIS

R.V.Kaberdin, V.I.Potkin

*Institute of Physical Organic Chemistry, Academy of Sciences of Belarus
13, Ul. Surganova, 220072 Minsk, Belarus, Fax +7(0172)39-4679*

Literature data on trichloroethylene chemistry have been summarized. Addition reactions of inorganic and organic reagents to trichloroethylene have been considered, cycloaddition reactions with trichloroethylene participation have been classified. Trichloroethylene reactions with different nucleophiles resulting in substitution of 1 to 3 chlorine atoms by nucleophilic residues have been systematized. Reactions of elimination and oxidation of trichloroethylene as well as aspects of practical application of its derivatives have been considered. The analysis carried out shows wide synthetic opportunities for polyfunctional organic substances of different classes to be prepared based on trichloroethylene.

Bibliography — 310 references.

Received 10th May 1994