

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

V. ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИ-, ТРИХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА ПРИ ЭПОКСИДИРОВАНИИ НАДКИСЛОТАМИ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, В. А. ГАРИБЯН и М. Т. ДАНГЯН

Изучено окисление некоторых ди- и трихлорвиниловых соединений, а также тетрахлорэтилена надкислотами (надуксусная, надбензойная). Установлено, что при взаимодействии ди- и трихлорвиниловых соединений с надуксусной кислотой в зависимости от молярного соотношения реагирующих веществ (хлорвинилового соединения и надуксусной кислоты) получают продукты перегруппировки промежуточных хлорэпоксидных соединений — α -хлор-, α,α -дихлоркарбоновые кислоты и продукты присоединения хлора по двойной связи в различных пропорциях

1,1,3-Трихлорпропен-1 при стоянии более двух лет превращается в α,β -дихлорпропионовую кислоту; при этом не обнаружены продукты присоединения хлора по двойной связи. При эпексидировании надбензойной кислотой из ди-, трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена получается смесь, состоящая главным образом из хлорангидридов α -хлор- и α,α -дихлоркарбоновых кислот, ди- и трихлорэпоксидов и продуктов присоединения хлора по двойной связи. В случае *транс*-дихлорэтилена кроме перечисленных продуктов получен дихлоруксусный альдегид.

В предыдущих сообщениях было показано, что при окислении ди- и трихлорвиниловых соединений перекисью водорода в уксусном ангидриде образуются α -хлор- и α,α -дихлоркарбоновые кислоты с хорошими выходами [1—4].

Наши работы последних лет, а также неопубликованные данные показали, что перегруппировка при эпексидировании галогенвиниловых соединений носит общий характер, является универсальной для моно-, ди- и трихлорвиниловых соединений и может служить общим способом приготовления α -хлоральдегидов, -кетонров и -карбоновых кислот. Этим методом нами синтезирован ряд α -хлор-, α,α -дихлоркарбоновых кислот алифатического и ароматического рядов, а также α -хлордикарбоновых кислот и их моноэтиловых эфиров, получение которых другими путями весьма трудно, причем выходы, как правило, высокие.

Накопление атомов галогена в эпоксидах приводит к увеличению склонности галоидэпоксида к перегруппировке. Количественно это увеличение пока не определено, однако можно утверждать, что оно зависит от нуклеофильности и поляризуемости галогена, а также от энергии связи C—Г. Первые два фактора для галогенов, как известно, располагаются в ряду $F < Cl < Br < I$ в то время как энергия связи увеличивается в обратном порядке. Следовательно, из галогенокисей наиболее стабильными должны быть фторокиси, что и подтверждают литературные данные [5, 6, 7].

В настоящей работе рассматриваются результаты, полученные нами при изучении факторов, влияющих на направленность реакции перегруппировки моно-, ди- и трихлоридов винилового типа при

эпоксидировании надкислотами (надуксусная, надбензойная), в различных молярных соотношениях.

Надуксусная кислота нами готовилась смешением пергидроля и уксусного ангидрида. Определение концентраций надуксусной кислоты, перекиси водорода и перекиси ацетила недавно разработанным способом [8] показало, что количества перекиси водорода и перекиси ацетила в использованной нами смеси ничтожны (см. табл. 1).

Таблица 1

Изменение состава смеси 35%-ной перекиси водорода и уксусного ангидрида (68 мл H_2O_2 , 188 мл укс. анг.) в зависимости от температуры

| Время нагревания, часы | Т-ра, °С | Сравнительное уменьшение в смеси колич. надуксусной к-ты, % | Сравнительное уменьшение в смеси колич. H_2O_2 , % | Количество перекиси ацетила в смеси |
|------------------------|----------|---|--|-------------------------------------|
| 0 | 20 | 92 | 8 | следы |
| 70 | 20 | 85,7 | 4,92 | " |
| 10 | 60 | 42,9 | 1,54 | " |
| 20 | 60 | 16 | 0,615 | " |
| 49 | 60 | 6,4 | 0,308 | " |
| 71 | 60 | 0,53 | — | " |

В большинстве опытов после завершения окисления реакционная смесь без дальнейшей обработки подвергалась фракционной перегонке. При проведении окисления надуксусной кислотой реакция контролировалась найденным нами методом, заключающимся в обесцвечивании каплей индикаторного раствора (метилрот, метилоранж) пробой реакционной смеси [3а]. Результаты, полученные этим и йодометрическим методом, иногда не совпадают; особенно это наблюдается в тех случаях, когда надуксусная кислота берется в большом избытке. Как только в реакционной смеси исчезает хлор (галоген), что означает полное вступление в реакцию ди- или трихлорвиниловых соединений, обесцвечивание прекращается, несмотря на то, что в реакционной среде еще имеется надкислота. Таким образом, преимущество этого контроля за ходом реакции над йодометрическим, очевидно.

Окисление ди- и трихлорвиниловых соединений протекает очень медленно: в случае надуксусной кислоты реакция длится до недели, а надбензойной кислоты—даже месяца. Установлено, что при окислении ди-, трихлорвиниловых соединений и тетрахлорэтилена получают продукты эпоксидирования—перегруппировки; при этом миграция атома хлора происходит от того атома углерода, у которого число атомов хлора больше. Найдено, что при окислении кроме основных продуктов α -хлор- и α, α -дихлоркарбоновых кислот получают продукты присоединения хлора по двойной связи. Состав продуктов

реакции сильно зависит от молярного соотношения исходное вещество: надуксусная кислота. При изменении соотношения надуксусная кислота: 1,1,3-трихлорпропен-1 до 4 образуется смесь α,β -дихлорпропионовой кислоты и 1,1,1,2,3-пентахлорпропана в различных пропорциях. По мере увеличения соотношения надкислота: трихлорпропен убывают продукты присоединения хлора и возрастают продукты перегруппировки (см. табл. 2). Эти данные в равной мере относятся и к другим [1—4] дихлорвиниловым соединениям, а также к трихлорвиниловым и тетрахлорэтилену, что видно из таблиц 3 и 4.

Таблица 2

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции 1,1,3-трихлорпропена-1 с надуксусной кислотой

| Исходные вещества, моли | | | Продолжительность реакции по метрлоту, часы | Продукты реакции, моли | | | Выход α,β -дихлорпропионовой к-ты (пентахлорпропана), % |
|--------------------------|---------------------|--------------------------------------|---|--|--------------------------------|--|--|
| 1,1,3-трихлорпропен, (г) | надуксусная кислота | 1,1,3-трихлорпропен надуксусная к-та | | α,β -дихлорпропионовая кислота, (г) | 1,1,1,2,3-пентахлорпропан, (г) | α,β -дихлорпропионовая к-та пентахлорпропан | |
| 0,1 (14,5) | 0,05 | 1:0,5 | 30 | 0,0434 (6,2) | 0,0222 (4,8) | 1,95 | 43,5 (2,2) |
| 0,1 (14,5) | 0,1 | 1:1 | 43 | 0,0455 (6,5) | 0,0148 (3,2) | 3,035 | 45,4 (1,48) |
| 0,1 (14,5) | 0,2 | 1:2 | 61,5 | 0,049 (7,0) | 0,00925 (2,0) | 5,2 | 49,1 (0,9) |
| 0,1 (14,5) | 0,3 | 1:3 | 61,5 | 0,068 (9,7) | 0,0051 (1,1) | 13,3 | 68 (0,51) |
| 0,1 (14,5) | 0,4 | 1:4 | 130 | 0,074 (10,6) | 0,00277 (0,6) | 26,7 | 74,2 (0,27) |

Таблица 3

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции трихлорэтилена с надуксусной кислотой

| Исходные вещества, моли | | | Продолжительность реакции по метрлоту, часы | Продукты реакции, моли | | | Выход дихлоруксусной кислоты (пентахлорэтана), % |
|-------------------------|---------------------|----------------|---|----------------------------|--------------------|-----------------------------------|--|
| трихлорэтилен, (г) | надуксусная кислота | ТХЭ надкислота | | дихлоруксусная кислота (г) | пентахлорэтан, (г) | дихлоруксусная к-та пентахлорэтан | |
| 0,6 (80) | 0,6 | 1:1 | 76 | 0,1565 (20,2) | 0,13 (28,1) | 1,2 | 25,8 (22,7) |
| 0,6 (80) | 1,8 | 1:3 | — | 0,28 (36,2) | 0,089 (18,0) | 3,14 | 46,1 (14,6) |
| 0,6 (80) | 2,4 | 1:4 | 112 | 0,297 (38,3) | 0,0812 (16,4) | 3,66 | 48,8 (13,3) |
| 0,6 (80) | 3,0 | 1:5 | 50,5 | 0,325 (41,9) | 0,0495 (10,0) | 6,56 | 53 (8,1) |

При соотношении более 1:5 выход основных продуктов уменьшается и образуются высококипящие гигроскопичные вещества. Это наблюдение исследуется.

При окислении надбензойной кислотой из ди-, три- и тетрахлорвиниловых соединений, как показано на примерах 1,1,3-трихлорпропена, трихлорэтилена и тетрахлорэтилена, получается смесь, состоящая из хлорэпоксидов и изомерных им хлорангидридов α -хлор- и

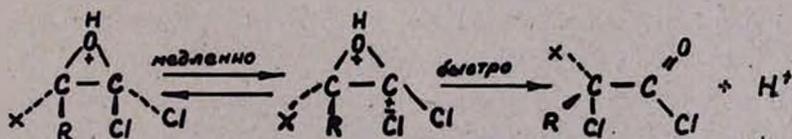
α,α -дихлоркислот, структура которых подтверждена их превращением в соответствующие кислоты и ИК спектрами поглощения, а также продукты присоединения хлора по двойной связи. При окислении *транс*-дихлорэтилена ($\text{CHCl}=\text{CHCl}$) кроме перечисленных веществ образуется дихлоруксусный альдегид. В случае трихлорэтилена наличие окиси контролировалось еще титрованием (алкалометрическим и аргентометрическим) продуктов реакции [9], основанным на выделении разных количеств H^+ и Cl^- ионов при гидролизе водой хлорангидрида дихлоруксусной кислоты и окиси трихлорэтилена. Эти опыты показали наличие только хлорангидрида. Таким образом, имеется противоречие между данными спектрального анализа и титрования, но оба метода подтверждают присутствие карбонильного соединения и ставят под вопрос присутствие окиси. Этот вопрос будет рассмотрен в дальнейших работах.

Таблица 4

Влияние соотношения реагентов на выходы конечных продуктов в реакции тетрахлорэтилена с надуксусной кислотой

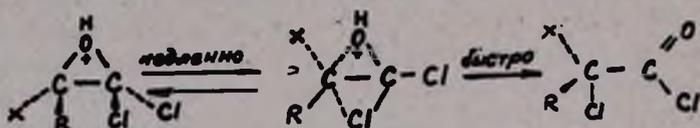
| Исходные вещества, моли | | | Продолжительность реакции по метриргу, часы | Продукты реакции, моли | | | Выход трихлоруксусной кислоты (гексахлорэтана), % |
|-------------------------|---------------------|---------------------|---|------------------------------|--------------------|-------------------------|---|
| тетрахлорэтилен, (г) | надуксусная кислота | тетрахлорэтилен | | трихлоруксусная кислота, (г) | гексахлорэтан, (г) | трихлоруксусная кислота | |
| | | надуксусная кислота | пентахлорэтан | | | | |
| 0,3 (50) | 0,3 | 1:1 | 132 | 0,098 (16,0) | 0,036 (8,5) | 2,72 | 32,6 (11,9) |
| 0,3 (50) | 0,6 | 1:2 | — | 0,11 (18,6) | 0,0252 (6,0) | 4,36 | 37,8 (8,4) |
| 0,3 (50) | 0,9 | 1:3 | 140 | 0,147 (24,0) | 0,0055 (1,3) | 26,9 | 48,7 (1,825) |
| 0,3 (50) | 1,2 | 1:4 | — | 0,177 (28,95) | 0,0051 (1,2) | 34,7 | 58,8 (1,685) |

На основании состава и строения полученных продуктов, а также их количественного соотношения в зависимости от соотношения надкислота: исходное вещество, однозначной миграции хлора и особенно того, что присутствие ацетата натрия не влияет на миграцию хлора, сделано заключение, что перегруппировку лишь условно можно рассматривать как миграцию автономных хлор ионов (поскольку по данным [10] эпоксиды под действием хлор ионов раскрываются с обеих сторон окиси), а в действительности нужно говорить о наличии в них ионной пары; естественно, мигрировать будет та группа, которая легче образует анион. В данном случае таким является хлор. Этот механизм легко объясняет предпочтительность миграции хлора.

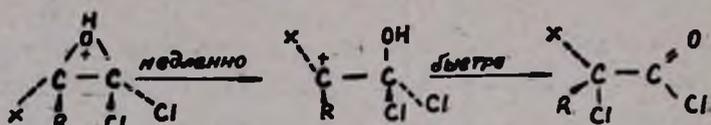


Такая трактовка механизма перегруппировки была выдвинута для монохлорэпоксидов [11, 12].

Однако, принимая этот механизм, не исключаем альтернативные механизмы. Так перегруппировка может протекать одностадийно с образованием энергетически невыгодного бикиклического переходного состояния эпоксилхлорониевого типа



Такая структура обладала бы высокой степенью напряженности и стремилась бы к стабилизации путем быстрой миграции хлора. Подобный механизм под названием модифицированного $\text{S}_{\text{N}}2$ механизма [13] в настоящее время очень часто привлекают для объяснения размыкания α -оксидов. Согласно другому механизму перегруппировка может протекать через образование иона карбония с последующей миграцией хлора; миграция хлора происходит столь быстро, что ион карбония не успевает стабилизироваться ацетат ионом.



Решающих оснований для выбора между этими предположениями пока нет. Хотя сейчас отдают предпочтение механизму, включающему образование промежуточных ионных пар, механизм перегруппировки может быть различным в зависимости от строения хлорэпоксидов.

Следует отметить, что 1,1,3-трихлорпропен, в течение приблизительно двух лет превращается в α, β -дихлорпропионовую кислоту, причем не обнаружены продукты присоединения хлора по двойной связи, что противоречит данным [9, 14, 15], согласно которым при окислении три- и тетрагалогенидов этилена молекулярным кислородом образуются также продукты присоединения галогена по двойной связи. Присоединение хлора наблюдалось также при реакции с гипохлорной кислотой [16].

Экспериментальная часть

Дихлоруксусная кислота. К смеси трихлорэтилена и уксусного ангидрида медленно при перемешивании и охлаждении прибавляют смесь перекиси водорода и уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревают при $50-60^\circ$ пока капля метилрота не обесцвечивается пробой реакционной смеси. Затем перегонкой с ёлочным дефлегматором удаляют уксусную кислоту, причем сначала перегоняется нерастворимое в уксусной кислоте вещество. Остаток (дихлоруксусную кислоту) перегоняют при $107-108^\circ/21 \text{ мм}$, $n_{\text{D}}^{20} 1,4660$. Литературные данные [17]: т. кип. $102^\circ/20 \text{ мм}$, $n_{\text{D}}^{20} 1,4659$.

Пентахлорэтан, перегонявшийся с уксусной кислотой, отделяют, высушивают хлористым кальцием и перегоняют при $101-103^\circ/91 \text{ мм}$, $n_{\text{D}}^{20} 1,5035$. Литературные данные [18]: т. кип. 161° , $n_{\text{D}}^{20} 1,5040$. Количественные данные приведены в таблице 3.

Трихлоруксусная кислота. Опыт проведен аналогично предыдущему с тетрахлорэтиленом. После завершения реакции перегонкой с ёлочным дефлегматором удаляют уксусную кислоту, из которой при разбавлении водой выпадает кристаллический, легко возгоняющийся гексахлорэтан с т. пл. 185—186° (запаянный капилляр). Литературные данные [19]: т. пл. 186,8—187,4°. Найдено %: Cl 89,1. C₂Cl₆. Вычислено %: Cl 88,9. Остаток перегоняют под уменьшенным давлением и собирают кристаллическую трихлоруксусную кислоту; т. кип. 139—141°/25 мм. Литературные данные: [20] т. кип. 141—142°/25 мм. Количественные данные приведены в таблице 4.

α,β-Дихлорпропионовая кислота. Опыт проведен аналогично предыдущим с 1,1,3-трихлорпропеном-1. После завершения реакции уксусную кислоту удаляют в вакууме водоструйного насоса. Остаток (α,β-дихлорпропионовую кислоту) перегоняют при 83—84°/3 мм; т. пл. 51° (из петролейного эфира). Литературные данные: [21] т. кип. 75°/1,5 мм, т. пл. 52°. При разбавлении уксусной кислоты водой выделяется 1,1,1,2,3-пентахлорпропан; т. кип. 61—64°/8 мм, n_D^{20} 1,5105. Литературные данные: [22] т. кип. 63—64°/8 мм, n_D^{20} 1,5100. Количественные данные приведены в таблице 2.

α,β-Дихлорпропионовая кислота. 15,6 г 1,1,3-трихлорпропена-1 при стоянии в колбе закрытой резиновой пробкой в течение приблизительно двух лет постепенно превращаются в кристаллическую массу. Отфильтровывают 7,2 г кристаллической α,β-дихлорпропионовой кислоты и фильтрат обрабатывают насыщенным раствором бикарбоната натрия и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют, экстрагируют эфиром и перегонкой при 83—84°/2 мм выделяют дополнительно 2,5 г α,β-дихлорпропионовой кислоты. Выход 9,7 г (63,1%), т. пл. 50°. Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления. При перегонке нейтральных продуктов выделено 3 г 1,1,3-трихлорпропена-1, n_D^{20} 1,4958 [36].

Эпоксидирование транс-дихлорэтилена. К хлороформному раствору 17 г (0,12 моля) надбензойной кислоты добавляют 10,67 г (0,11 моля) транс-дихлорэтилена и оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре (52 дня, йодометрически). Затем перегонкой с ёлочным дефлегматором выделяют фракции, перегоняющиеся при 89—94°/680 мм (1,5 г) и 100—110°/680 мм (1,8 г), n_D^{20} 1,4190. В ИК спектрах обеих фракций имеются те же полосы поглощения, характерные для СОС (930, 1200—1300 см⁻¹), С=О (1680—1750 см⁻¹), С—Н_{альд.} (2690 см⁻¹), причем в низкокипящей фракции из СОСI и СНО преобладает СНО, а в вышекипящей—наоборот. Литературные данные для дихлоруксусного альдегида [23]: т. кип. 90—91°, для хлорангидрида хлоруксусной кислоты [24] т. кип. 108—110°.

Эпоксидирование трихлорэтилена. К хлороформному раствору 43,3 г (0,314 моля) надбензойной кислоты добавляют 34,5 г (0,3 моля) трихлорэтилена и оставляют в закрытой колбе при комнатной темпе-

ратуре до окончания реакции (52 дня, йодометрически). После отгонки хлороформа, остаток перегнан с елочным дефлегматором; получены следующие фракции: I т. кип. 79—81° (2,8 г), n_D^{20} 1,4580. II т. кип. 95—103°/680 мм (3,2 г), n_D^{20} 1,4480. Литературные данные для хлорангидрида дихлоруксусной кислоты [25]: т. кип. 108—111°.

В ИК спектрах обе фракции содержат одни и те же полосы поглощения, характерные для СОС (1215—1290 $см^{-1}$, 920—950 $см^{-1}$), С=О (1725 $см^{-1}$).

При 150—155°/680 мм перегоняется 8,5 г пентахлорэтана, n_D^{20} 1,5020. Литературные данные [18], т. кип. 162°, n_D^{20} 1,5040. К 1,35070 г II фракции в 100 мл мерной колбе добавляют дистиллированной воды до метки. Алкалиметрически и методом Фольгарда устанавливают наличие $1,7 \cdot 10^{-4}$ грамм-ионов водорода (А) и $0,75 \cdot 10^{-4}$ грамм-ионов хлора (В) в смеси. Соотношение $\frac{A}{B} = \frac{1,7 \cdot 10^{-4}}{0,75 \cdot 10^{-4}} \approx 2$ соответствует существованию только хлорангидрида [9]. В смеси обнаружено 0,5 г непрореагировавшего трихлорэтилена.

Эпоксидирование 1,1,3-трихлорпропена-1. К хлороформному раствору 19,25 г (0,14 моля) надбензойной кислоты добавляют 18,9 г (0,13 моля) 1,1,3-трихлорпропена-1 и оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре (1,5 месяца, йодометрически). Затем перегонкой с елочным дефлегматором выделяют фракцию перегоняющуюся при 42—45°/16 мм, 4,2 г, являющуюся смесью окиси трихлорпропена с хлорангидридом α,β -дихлорпропионовой кислоты. В ИК спектре имеются полосы поглощения характерные для СОС (1255, 1290, 950 $см^{-1}$), С=С (1625 $см^{-1}$), С=О (1750 $см^{-1}$). Литературные данные для хлорангидрида дихлорпропионовой [26] кислоты: 52—54°/16 мм. Выделено также 3,6 г 1,1,1,2,3-пентахлорпропана, перегоняющегося при 69—71°/8 мм, n_D^{20} 1,5080. Литературные данные [22]: 63—64°/8 мм, n_D^{20} 1,5100.

Эпоксидирование тетрахлорэтилена. К хлороформному раствору 20 г (0,145 моля) надбензойной кислоты добавляют 23,24 г (0,14 моля) тетрахлорэтилена и оставляют в закрытой колбе при комнатной температуре (38 дней, йодометрически). Перегонкой с елочным дефлегматором отделен хлороформ, а затем собрана фракция, перегоняющаяся при 115—116°/680 мм, 9,5 г. Литературные данные для хлорангидрида трихлоруксусной кислоты [27]; т. кип. 118°. В ИК спектре имеются полосы поглощения, характерные для СОС (925, 1225, 1300 $см^{-1}$) и С=О (1725, 1790 $см^{-1}$). Через три дня после перегонки содержимое колбы закристаллизовалось. При нагревании остатка возгоняется гексахлорэтан.

ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

V. ԴԻ., ՏՐԻՔԼՈՐՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՔԼՈՐԹԻԼԵՆԻ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄԸ ՊԵՐԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ԷՊՕՔՍԻՄԱՑՆԵԼԻՍ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՂԱՐԻՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆՂՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մի շարք դի- և տրիքլորվինիլալին միացությունների, ինչպես նաև տետրաքլորէթիլենի օքսիդացումը պերթթուներով (պերքացախաթթու, պերբենզոական թթու); Հաստատված է, որ դի- և տրիքլորվինիլալին միացությունների փոխադրեցությունից պերքացախաթթվի հետ կախված ռեակցող նյութերի քանակական փոխհարաբերությունից ստացվում են միջանկյալ քլորէպօքսիդների վերախմբավորման արդյունքները՝ α-քլոր-α,α-դիքլորկարբոնաթթուները, և կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտները, տարբեր հարաբերություններով. պերքացախաթթվի քանակի մեծացումը մինչև 5 : 1 հարաբերության բերում է կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտների քանակի նվազման և վերախմբավորման նյութերի քանակի մեծացման:

1,1,3-Տրիքլորպրոպեն-1-ը 2 տարվա ընթացքում վեր է ածվում α,β-դիքլորպրոպիոնաթթվի, ընդ որում կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտներ չեն հայտնաբերվել:

Յուլց է տրված, որ դի-, տրի-, և տետրաքլորէթիլենի էպօքսիդացումից պերբենզոական թթվով ստացվում է նյութերի խառնուրդ, որը կազմված է α-քլոր-, α,α-դիքլորկարբոնաթթուների քլորանհիդրիդներից և դի-, տրիքլորէպօքսիդներից, ինչպես նաև՝ կրկնակի կապին քլորի միացման պրոդուկտներից: Նշված նյութերի առկայությունը հիմնականում հաստատված է սպեկտրալ անալիզով: Արաքս-7ի քլորէթիլենի դեպքում նշված նյութերից բացի ստացվում է նաև դիքլորքացախալղեհիդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Гарибян, Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 815 (1966).
2. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 4, 771 (1968).
- 3а) Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 965 (1968).
- б) Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Авт. свид. 197571 (1967).
4. Г. М. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 195 (1967); там же, 20 893 (1967); (в печати).
5. И. А. Кнунянц, В. А. Шокина, И. В. Галахов, ХГС, 1966, № 6, 87.
6. Англ. пат. 928315 (1963); [С. А., 59, 11169F (1963)].
7. В. А. Гинсбург, М. Н. Васильева, ЖОХ, 37, 2493 (1967).
8. М. Maciejewska, Chem. analit., 11, 187 (1966).
9. Б. Г. Ясницкий, Г. И. Коваленко, Е. Б. Дольберг, ЖОрХ, 3, 470 (1967).
10. J. K. Addy, R. E. Parker, J. Chem. Soc., 1965, 644.
11. R. N. McDonald, P. D. Schwab, J. Am. Chem. Soc., 85, 820 (1963).
12. R. N. McDonald, P. D. Schwab, J. Am. Chem. Soc., 85, 4004 (1963).

13. Э. Илнелъ, в сборнике Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, Москва, 1960, стр. 105.
14. Б. Г. Ясницкий, ЖОрХ, 3, 800 (1967).
15. E. Detole, Ber., 11, 1302 (1878); Ber., 12, 2247 (1879).
16. L. Henry, J. Chem. Soc., 42, 1039 (1882).
17. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 731.
18. R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, „The systematic identification of Organic Compounds“, N. Y., 1965, p. 355.
19. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. II, стр. 162.
20. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 812.
21. А. Н. Несмеянов, Избр. тр., т. III, Москва, 1959, стр. 496.
22. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 505.
23. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 731.
24. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 423.
25. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, т. I, стр. 732.
26. Словарь орг. соед., ИЛ, Москва, 1949, т. I, стр. 778.
27. Словарь орг. соед.; ИЛ, Москва, 1949, т. III, стр. 813.