

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.12+547.233+547.298+547.333.4+547.466+547.562

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТ-Н КИСЛОТ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ
 СОЛЯМИ АММОНИЯ

А. Т. БАБАЯН и Г. Г. ГЕКЧЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 II 1981

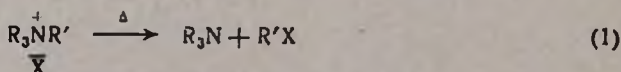
Статья посвящена краткому обзору литературных данных по алкилированию солями аммония.

В обзоре не рассматриваются исключительно интересные внутри-молекулярные реакции С-алкилирования, известные под названием перегруппировок Стивенса и Соммеле, которым посвящен ряд обстоятельных обзоров. Не рассматриваются и исследования по алкилированию оснований Манниха и их солями, протекающему по механизму отщепления с последующим присоединением по Михаэлю.

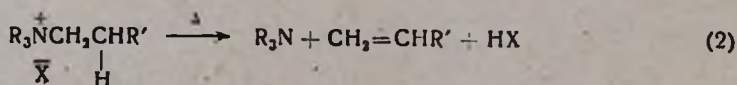
В в е д е н и е

Термическое алкилирование солями аммония имеет наряду с теоретическим и практический интерес. Метод этот полезен как в тех случаях, когда алкиламмониевая соль доступнее, чем галогидпроизводное, так и в тех, когда алкилируемое соединение неустойчиво в условиях алкилирования алкилгалогенидами.

Алкилирующая способность соединений четырехзамещенного аммония известна давно. Открытые Гофманом реакции расщепления солей [1] и гидроокисей [2] четырехзамещенного аммония по существу представляют собой реакции элемент-алкилирования (схемы 1, 2).



X = NaI, анион кислоты, OH, OR

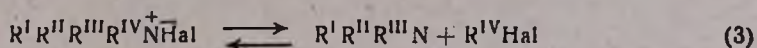


Как по первой, так и по второй схеме имеет место алкилирование в результате нуклеофильного замещения у одной из групп аммониевого катиона с той лишь разницей, что в первом случае алкилируется анион четвертичного аммониевого соединения, во втором—благодаря наличию в аммониевом катионе протоноподвижного водородного атома анион протонируется и образовавшийся карбанион атакует соседний α -углеродный атом. В результате происходит С-алкилирование с образованием неспределённого соединения и третичного амина.

Исходя из этого можно ожидать, что закономерности термического расщепления аммониевых солей и алкилирования этими солями будут сходными.

С этой точки зрения изучение влияния состава алкильных групп в аммониевом катионе, природы аниона, условий реакции на ход термического расщепления в различной степени алкилированных аммониевых солей может дать ценную информацию при выборе состава аммониевой соли и условий реакции алкилирования этими солями.

Много интересного имеется в обширных систематических исследованиях Ведекинда в области ЧАС с асимметричным атомом азота. Им показано, что рацемизация оптически активных ЧАС, имеющая место в определенных растворителях, вызывается их спонтанным распадом, являющимся обратимым процессом [3, 4].



При этом скорость распада выше всего у йодидов.

Растворителями, способствующими расщеплению ЧАС, кроме хлороформа и бромформа, являются бензол, сероуглерод, дибромэтан, четыреххлористый углерод [5]. Для того, чтобы в заметной степени происходило расщепление, требуется наличие в аммониевом катионе наряду с арильной группы бензильного или аллильного типа [6]. При этом бензильная группа отщепляется в 20 раз быстрее аллильной.

Относительная стабильность ЧАС, содержащих арильную и одну из вышеуказанных групп, зависит от двух остальных групп. Две метильные группы способствуют стабильности. Замена одной из них на группу с нормальной углеродной цепью примерно в 2 раза увеличивает скорость распада. Замена второй метильной группы оказывает примерно такое же влияние, как и замена первой. В случае разветвленной углеродной цепи скорость распада еще больше увеличивается.

Фишером было найдено, что в то время как хлорид оптически активного эфира α -триметиламмонийпропионовой кислоты под действием триметилamina быстро теряет активность, гидрохлорид эфира оптически активного аланина не изменяется. Вывод: сполна алкилированная аммониевая группа увеличивает склонность к рацемизации [7]. Иными словами, нуклеофильное замещение у группы четырехзамещенного аммониевого катиона происходит легче, чем у менее замещенного.

Есть сравнительно большой материал по определению прочности связи различных групп с азотом в аммониевом комплексе. Найдено, что

наличие арильной группы в аммониевом катионе облегчает нуклеофильное замещение у сравнительно менее прочно связанной группы данного катиона. Аналогичное действие оказывает и наличие у азота α -непрерывной алкильной группы [8].

Многие ЧАС образуют молекулярные соединения с ароматическими аминами, фенолами, кислотами, галогенидами [9, 10]. В большинстве случаев это окрашенные соединения, но встречаются и бесцветные как, например, молекулярное соединение хлористого диметилдбензиламмония с анилином [11].

Надо полагать, что знание движущих сил в образовании этих молекулярных соединений, строения этих соединений, природы связей в них, также может помочь в познании механизма алкилирования ЧАС, а также в раскрытии механизма катализа ЧАС всевозможных реакций в щелочной среде (межфазный катализ).

Для реакций алкилирования ЧАС нет единого механизма. Об этом свидетельствуют и литературные данные, правда немногочисленные, но достоверно указывающие на существование одно- и двустадийного (через образование карбониевого иона) механизмов алкилирования [12—15].

При алкилировании как по первому, так и по второму механизму требуется наличие электрофильного и нуклеофильного центров.

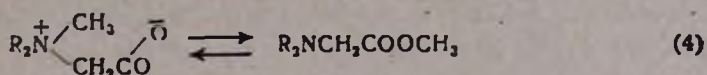
В ЧАС электрофильными центрами являются α -углеродные атомы групп, входящих в состав аммониевого катиона. Естественно, что замещение произойдет у наиболее электрофильного углеродного атома. При наличии в аммониевом катионе групп с соизмеримой электрофильностью и отсутствии стерических препятствий следует ожидать образования смеси продуктов алкилирования [16].

В качестве нуклеофильных агентов используются элемент-Н кислоты—спирты, фенолы, амины, амиды, кислоты, простые и сложные эфиры, ароматические углеводороды с повышенной нуклеофильной активностью, соединения с активным метиленовым или метиновым водородным атомом, дианистое кали, кали роданат, сульфиты, сульфиды и т. д.

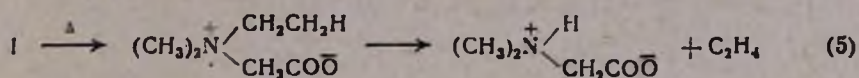
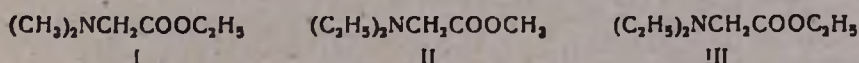
Термическая устойчивость ЧАС зависит от природы аниона и групп, входящих в состав катиона. Отсюда, алкилирующая способность ЧАС зависит не только от наличия сравнительно легко отщепимой группы, но и от природы остальных групп, связанных с азотом. Наиболее подвижной является легко поляризуемая группа, содержащая заместители, снижающие плотность электронного облака, непосредственно связанная с азотом углеродного атома.

К и с л о р о д - а л к и л и р о в а н и е

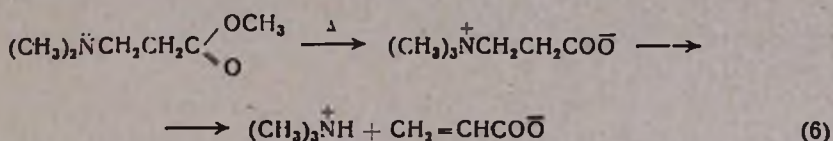
Еще в 1876 г. Лосен [17] при нагревании бетаинов наблюдал внутримолекулярное О-алкилирование, приводящее к образованию эфиров α -диалкиламинокислот. Впоследствии Вильштетером [18] было показано, что реакция эта обратима.



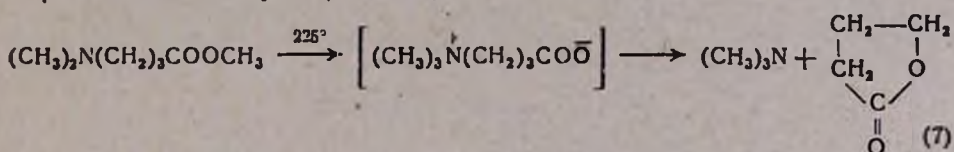
В случае эфиров типа I—III реакция осложняется отщеплением, которое может происходить лишь через стадию бетайна.



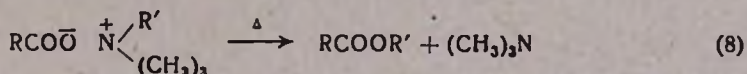
Для бетайнов β- и γ-диалкиламинокислот обратный переход в эфир не осуществим вследствие их расщепления при высокой температуре с образованием α-непредельных кислот, в первом случае (схема 6)



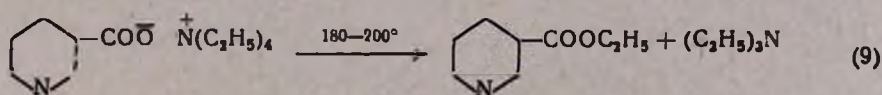
и γ-лактона, во втором (схема 7)



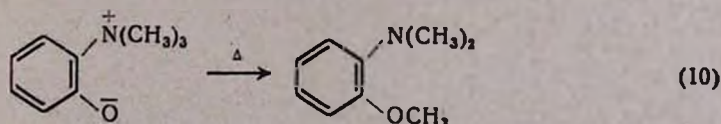
Межмолекулярным аналогом этих реакций является образование эфиров, наблюдавшееся Лавсоном и Коли [19] при нагревании четвертичных аммониевых солей карбоновых кислот (схема 8), и



этилового эфира никотиновой кислоты при нагревании тетраэтиламмонийникотината [20].

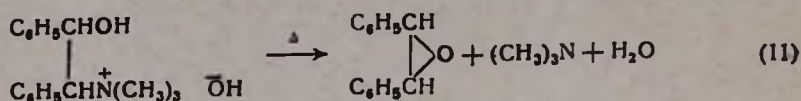


Ранними примерами внутримолекулярного алкилирования фенольного кислорода является образование диметиламиноанизолов при сухой перегонке *o*- и *p*-триметиламмонийфенолятов, наблюдаемое Грисом в 1880 г. [21].

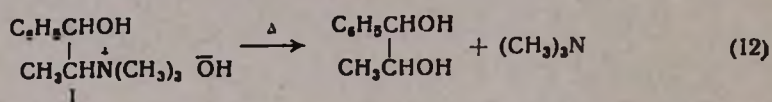


В качестве ранних примеров внутримолекулярного алкилирования спиртового кислорода можно привести [22—24] образование окиси эти-

лена при кипячении водного раствора гидроокиси триметил(α,β -дифенил- β -окснэтил)аммония [22]

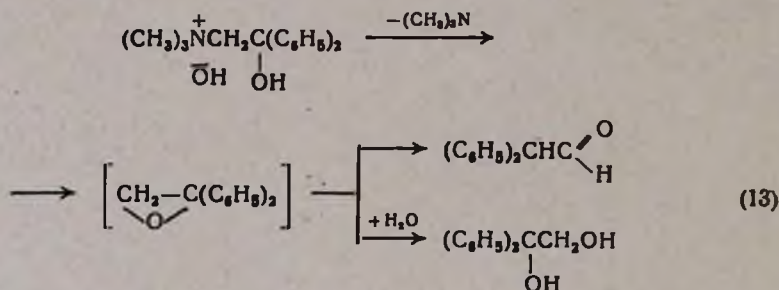


Из аналогично построенной гидроокиси аммония (I) Эмде и Рупе [23] получили соответствующий гликоль

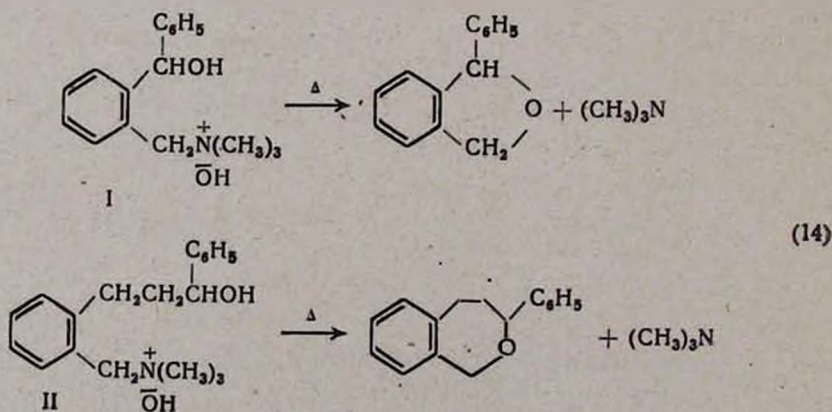


и предположили, что и в случае [22] сначала образуется гликоль, а затем из него окись. Однако авторы [22] повторили опыт Эмде и показали [24], что и в этом случае сначала образуется окись этилена, переходящая затем в гликоль.

В случае триметил- β,β -дифенил- β -оксиэтиламмония [22] в основном образуются дифенилацетальдегид и немного α,α -дифенилгликоля. Весьма возможно, что и в этом случае реакция идет через промежуточный этиленоксид с последующей изомеризацией и гидратацией, соответственно.

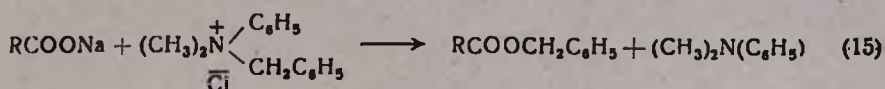


Из более поздних отметим работы [25, 26] по образованию 5- и 7-членных кислородсодержащих колец при расщеплении гидроокисей I и II

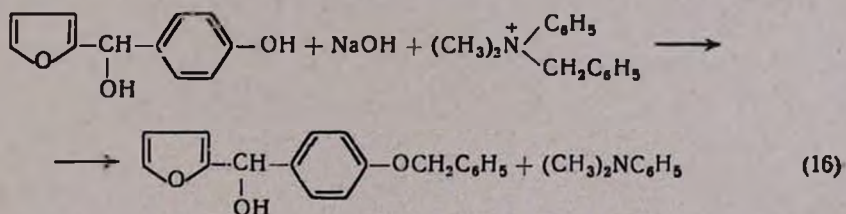


В 1911 г. на заседании Русского физико-химического общества Порай-Кошицем от своего и от имени Максимова было сделано сообщение [27], которое гласило: «Бензиловые эфиры фенолов просто и удобно получаются при перегонке с водяным паром водного раствора соответствующего фенолята натрия и хлористого диметилфенилбензиламмония, взятых в молярных количествах».

Бензилирующая способность лейкотропа была широко использована Порай-Кошицем в реакциях O-, S-, N- и C-алкилирования [27, 28]. По этому способу были получены бензиловые эфиры α - и β -нафтолов, фенола, салициловой и тиосалициловой кислот (простые эфиры). Были испробованы ксантогеновые соли, лейкосоединения красящих веществ индиговой группы. С солями карбоновых кислот реакция в водном растворе шла очень медленно. Поэтому эфиры кислот (уксусной, масляной, бензойной и др.) получали нагреванием на масляной или водяной бане смеси сухих натриевой соли кислоты и лейкотропа.



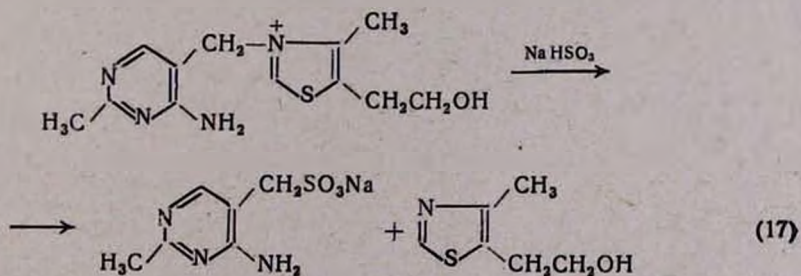
При наличии в молекуле спиртового и фенольного гидроксила бензилируется фенольный. Так, в водной среде оксифенилфурфурилкарбинол в присутствии двойного мольного количества лейкотропа и едкого натра образует бензиловый эфир фенола.



Взаимодействием лейкотропа с роданистым калием был выделен устойчивый кристаллический продукт—роданат диметилбензилфениламмония, который при 100° распадался на бензилтиоцианат и диметиламин.

С помощью лейкотропа Чугаев и Хлопин [29] алкилировали в водном растворе натрийтелурид в бензилтелурид.

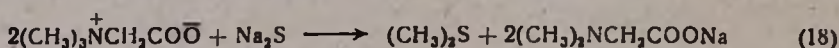
S-алкилирование осуществлялось и взаимодействием тиамин (витамин B₁) с бисульфитом натрия [30].



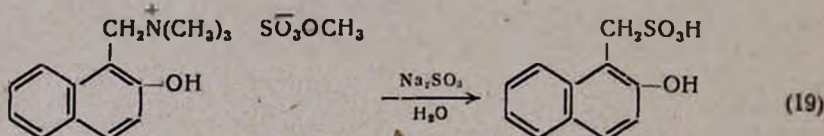
Снайдер и Спик [31] лейкотропом бензилировали бисульфит, сульфит, гидросульфид, сульфид, тиосульфат натрия.

В [32] было показано, что бромистый диметилаллилфениламмоний является таким же хорошим алкилирующим агентом, как и лейкотроп бензилирующим. Было установлено влияние природы остальных групп, связанных с азотом, на легкость алкилирования. Так, например, в условиях, при которых лейкотроп и хлористый диметилаллилфениламмоний легко алкилируют, хлористый триметилбензиламмоний не изменяется [32]. Аналогично ведут себя йодистый триметилфениламмоний и бромистый *n*-тетрабутиламмоний. Алкилирующая способность последних проявляется при более высоких температурах в диэтиленгликоле.

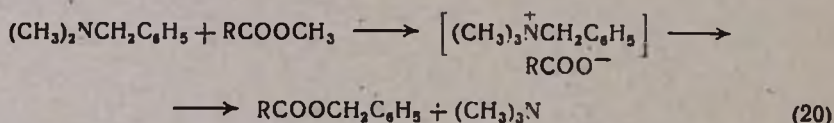
S-алкилирование осуществлено и взаимодействием бетайна с органическими сульфидами, сульфидом натрия [33]



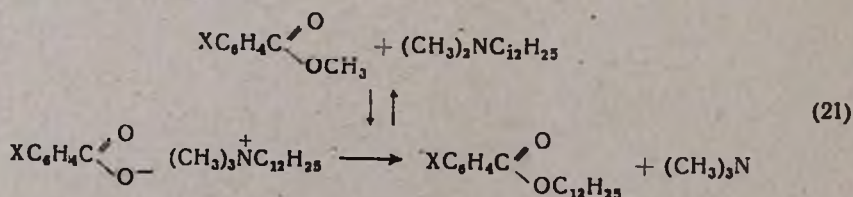
и метилсульфометилатом 1-диметиламинометил-2-оксинафталина [34].



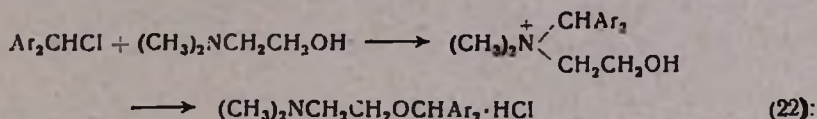
Переалкилирование эфиров третичными аминами [35—37] происходит через предварительное образование четвертичного аммониевого катиона и аниона кислоты с последующим нуклеофильным замещением.



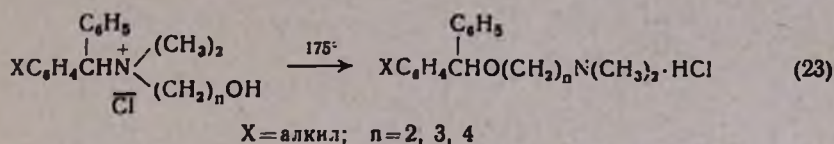
С целью изучения этой реакции, особенно ее второй стадии—нуклеофильного замещения, и установления влияния различных заместителей в ядре, изучалось взаимодействие метиловых эфиров *n*-нитробензойной и *o*-хлорбензойной кислот с различными третичными аминами [37]. С диметил-*n*-метил-, *n*-хлор-, -*n*-метокс-, *o,n*-дихлорбензиламинами были получены бензиловые эфиры с высокими выходами. Диметил-*n*-нитробензиламин дал только следы бензилового эфира. Диметилдодециламин образовал додециловый эфир, хотя до этого считалось, что алкилирование осуществляется группами типа бензил и метил. Таким образом, авторами было показано, что у высших алкильных групп может происходить нуклеофильное замещение. Образование додецилового эфира авторы объясняют обратимостью реакции и сдвигом равновесия вследствие летучести триметиламина.



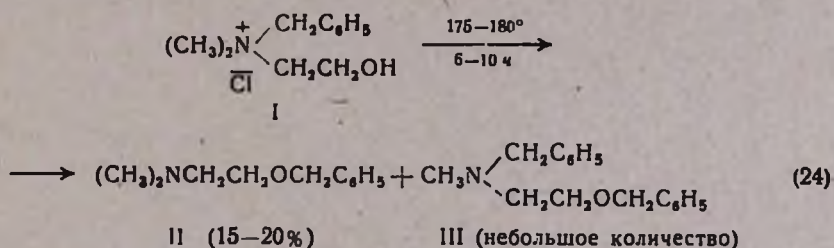
Внутримолекулярное О-алкилирование имеет место не только при нагревании гидроокисей аммония, но и солей. Так, например, нагревание солей, образующихся в результате взаимодействия диметилэтанол-аминна и бензгидрилхлоридов, выше температуры их плавления или в растворителе [38, 39] приводит к образованию бензгидриловых эфиров диметилэтанол-аминна.



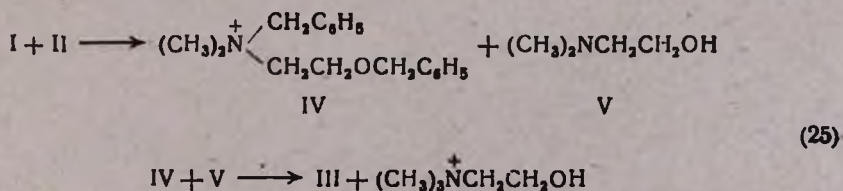
Миджояном и сотрудниками были синтезированы диалкиламино-алкиловые эфиры *о*-, *м*-, *п*-замещенных бензгидрилов [40—43] нагреванием соответствующих четвертичных аммониевых солей.



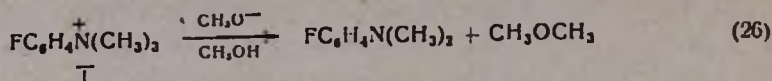
Кузнецов и Чигарева [44] внутримолекулярным О-алкилированием получали бензиловый эфир диметилэтанол-аминна



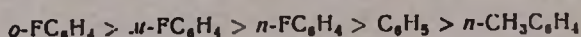
Увеличение продолжительности нагревания до 40 ч приводит к повышению выхода III до 25—30% и понижению II до 5%, что указывает на участие II в образовании III, согласно схеме 25.



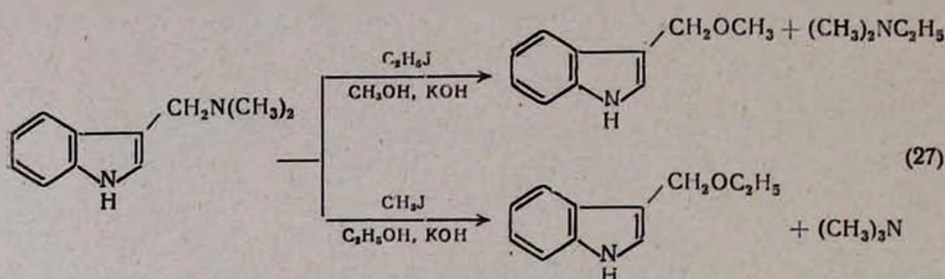
К сожалению, в статье нет сведений о составе реакционного остатка. Родионов [45] в качестве О- и N-метилирующего агента предложил метил-*п*-толуолсульфонат диметиланилина, сходный по строению с хлористым триметилфениламмонием. Судя по нижеприведенным данным, еще более удобным метилирующим агентом может быть триметилфторфениламмоний. Беван и Бик [46] изучали кинетику реакции деметилирования некоторых триметил(фторфенил)аммоний йодидов с метоксидом натрия в абсолютном метаноле.



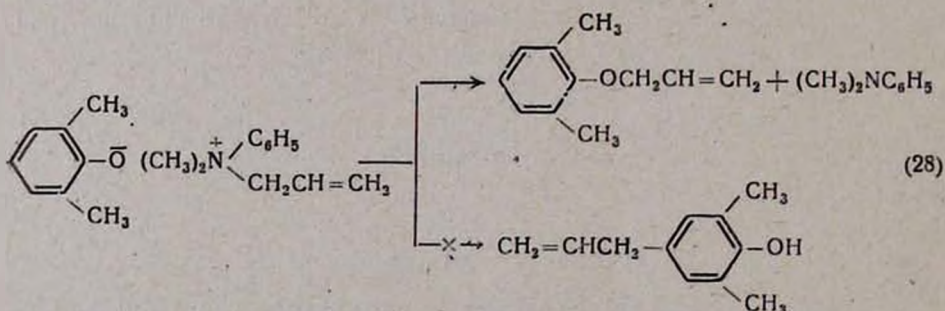
Было показано, что метильный заместитель в фенильной группе затрудняет, а электрооттягивающий фтор облегчает замещение, причем константа скорости реакции падает при переходе от *о*- к *м* и *п*-изомеру



Гейсман и Арди-Армен [47] убедительно показали, что алкилирование метанола грамином в присутствии едкого кали и йодистого метила происходит через стадию йодаalkилата грамина, который и алкилирует метанол (схема 27), а не через гидролитическое расщепление грамина на β -оксиметилиндола с последующим алкилированием йодистым метилом, как предполагали авторы этой реакции [48].



Тарбел и Воган [49] взаимодействием 2,6-диметилфенолята калия с бромистым диметилаллилфениламмонием в абсолютном пропаноле выделили бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы фенолята диметилаллилфениламмония и показали, что последний при нагревании до 65° расщепляется на диметиланилин и эфир фенола.

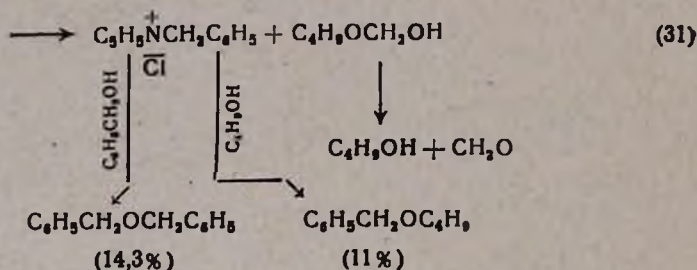
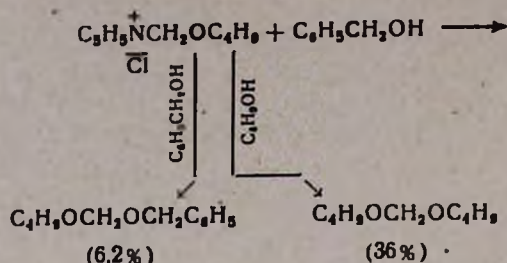


Отсутствие продукта С-алкилирования авторы рассматривали как свидетельство против ионного механизма клеазеновской перегруппировки. Позднее Виттиг взаимодействием β -нафтолята натрия с хлористым тетраметиламмонием в абсолютном метаноле выделил некристаллизующуюся вязкую массу, расщепляющуюся при 110° на триметиламин и β -метоксинафталин (неролин) [50]. Систематическими исследованиями

מ
ב
ד
ח
ו

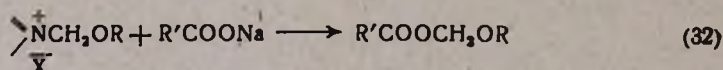
3



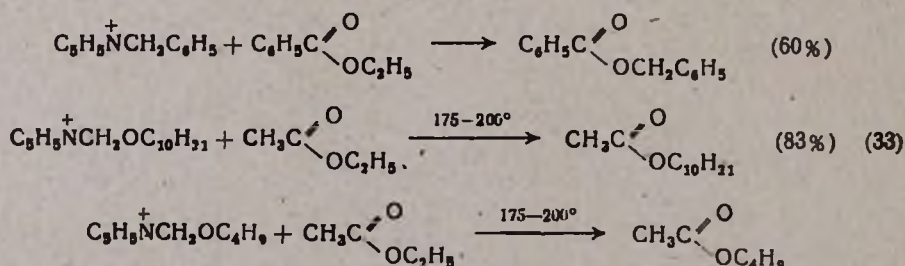


Представления эти, естественно, привели к мысли о родстве этих реакций с реакциями дегидратации спиртов [56]. Отсюда вывод: замена в этих реакциях алкилпиридиния галондводородной солью пиридина должна привести к продуктам дегидратации.

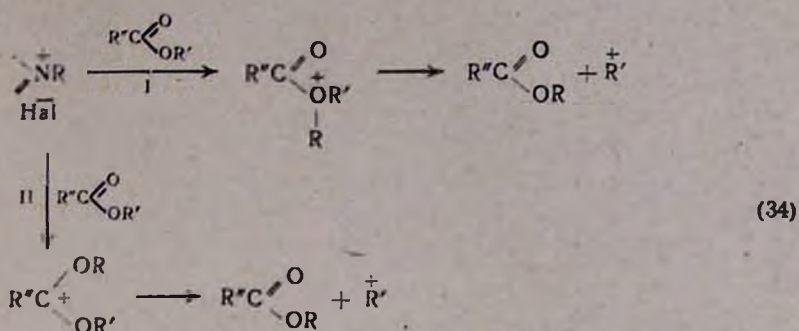
Указанные соли использовались и для алкилирования кислот.



Таким образом, был разработан и предложен метод синтеза ряда алкоксиметилловых эфиров алифатических, ароматических, жирно-ароматических карбоновых кислот [52]. Было показано, что алкоксиметилловые эфиры при нагревании со свободной карбоновой кислотой отщепляют формальдегид и переходят в алкиловые эфиры. Изучалось также взаимодействие с эфирами карбоновых кислот.



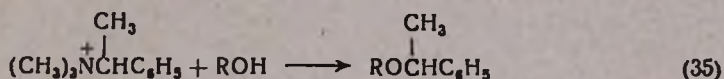
Отщепление CH_2O в данном случае авторы объясняют высокой температурой реакции, ссылаясь на данные Измайльского и Богословского [60], показавших, что метилоксиметилловый эфир салициловой кислоты отщепляет CH_2O уже при $140-150^\circ$. Предлагаются [52] следующие схемы реакции:



Аналогия с реакцией спиртов заставляет авторов отдать предпочтение схеме I.

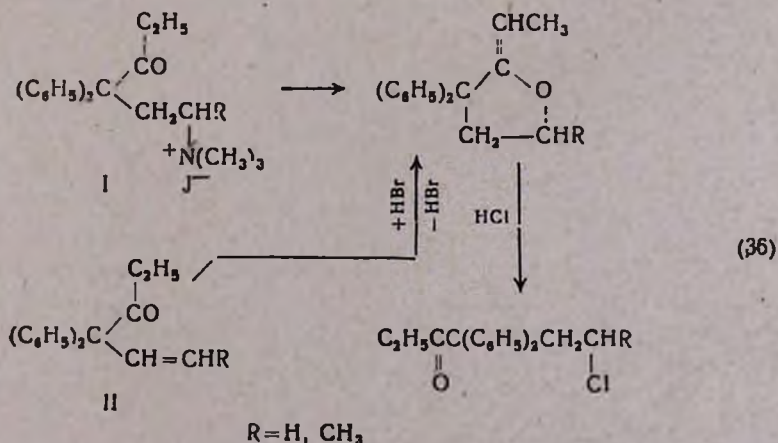
Солями алкоксиметилпиридиния была алкилирована и целлюлоза [61]. При этом выяснилось, что легкость алкилирования целлюлозы сильно зависит от величины алкильной группы в алкоксиметильной. Так, например, октадецилоксиметилпиридиний алкилирует уже при 100°, в этих условиях *n*-бутоксиметилпиридиний в реакцию не вступает.

Механизм алкилирования спиртов и фенолов изучался Курсановым и Виттом. В результате взаимодействия метанола, этанола и *n*-бутанола с оптически активной солью триметил- α -фенилэтиламмония при 135—155° были получены неактивные эфиры указанных спиртов.

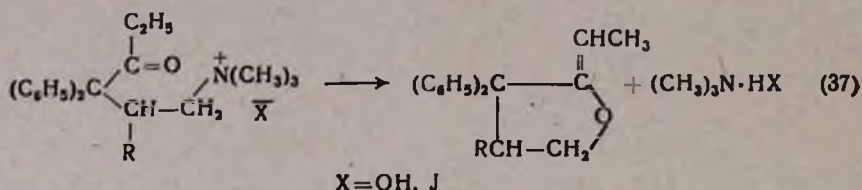


Непрореагировавшая часть соли почти полностью сохранила оптическую активность. Был сделан вывод, что в этих условиях реакция имеет асинхронный механизм—через промежуточное образование иона карбония [13].

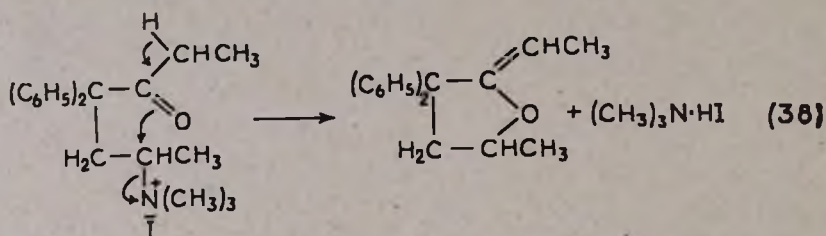
Механизму O-алкилирования, наблюдаемому при нагревании йодметилата γ -дialкиламинокетонов типа I, посвящен ряд работ Еастона и сотр. [15, 62—64]. Продукты этой реакции—этилидентетрагидрофураны, можно получить и из II присоединением HBr и его удалением в вакууме.



Для выяснения, происходит ли реакция через образование II, проводили исследование в изометадоновой серии. Сначала было установлено, что йодметилат *dl*-изометадона расщепляется с образованием этилиден-тетрагидрофурана [63]. Далее на примере оптически активных форм было установлено отсутствие рацемизации, что одновременно свидетельствует против промежуточного образования II и о согласованном механизме реакции. Было показано также, что расщепление гидроокиси изометадона приводит к тому же нейтральному продукту, что расщепление йодита.



Оптически активные формы йодметилата метадона [15] также образуют оптически активные тетрагидрофураны,

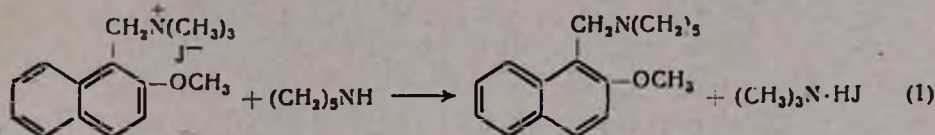


что указывает на согласованную реакцию без образования иона карбония. Предполагается тыловая атака кислорода по углероду, связанному с азотом, и разрыв C—N связи с последующим или предшествующим отрывом протона. Йодметилаты *d*-метадона образуют *l*-изомер тетрагидрофурана. Внутримолекулярному O-алкилированию подвергается и метадол.

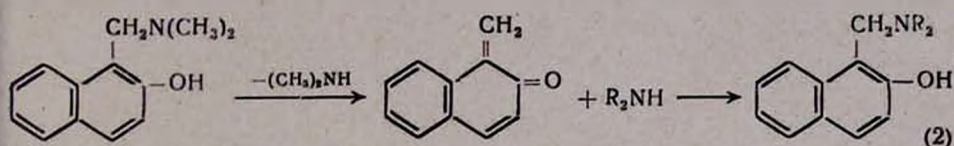
Азот-алкилирование

Первыми примерами N-алкилирования, по-видимому, являются разложение солей четырехзамещенного аммония водным раствором аммиака, осуществленное Пиновым еще в 1897 г. [65, 66], и раскрытие изоиндолиниевое кольца при нагревании в запаянной ампуле со вторичными аминами, найденное Шольцем в 1898 г. [67, 68]. В качестве N-метилирующего средства, особенно для алкилирования алкалоидов, Родионов предлагал использовать метил-*p*-толуолсульфонат диметиланилина [45], а в качестве бензилирующего—лейкотроп [69], алкилирующая способность которого ранее была установлена Порай-Кошицем [27, 28]. В качестве N-алкилирующих средств использовались и соли пиридиния [70].

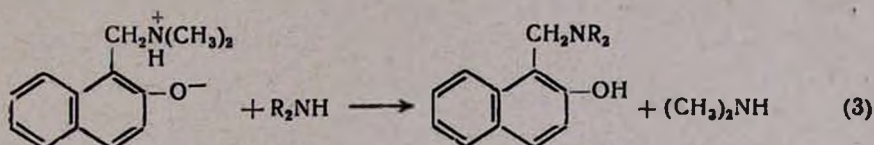
Снайдером было показано [71], что йодметилат α -диметиламино-метил- β -метоксинафталина своей активностью в реакциях алкилирования напоминает соли бензиламина.



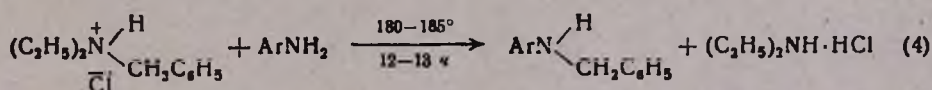
α -Диметиламинометил- β -оксинафталин способен к алкилированию и в свободном виде. Факт этот рассматривался как свидетельство участия фенольного водорода в реакциях алкилирования фенольными основаниями Манниха, делающего возможным отщепление амина с образованием непердельного соединения, осуществляющего алкилирование.



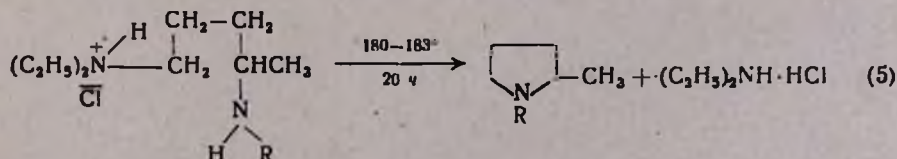
Однако не исключена возможность, что *o*-диалкиламинометилфенолы образуют внутренний аммонийфенолят, который и алкилирует.



В пользу такого представления говорят и исследования Ставровской [72], показавшие способность хлористоводородной соли диэтилбензиламина, не способного к отщеплению, алкилировать ароматические амины,

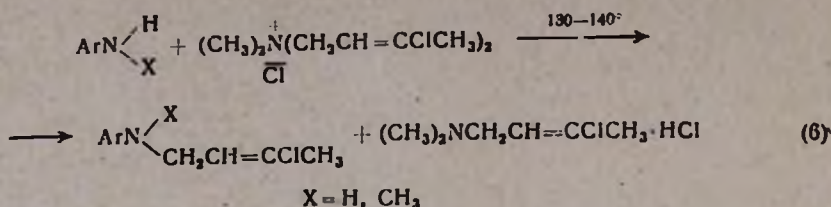


а также образование α -метилпирролидина из моногидрохлорида 1-диэтиламино-4-алкиламинопентана

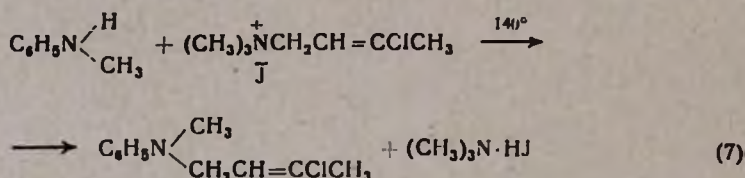


Для получения моногидрохлорида в трубку загружают мольные количества свободного диамина и его дигидрохлорида.

Удобным N-алкилирующим агентом является и хлористый диметилди(3-хлор-2-бутил)аммоний. Этой солью алкилировались анилин, метиланилин, *o*-, *p*-толуидины, *p*-анизидин [73], *m*-толуидин [74], α - и β -нафтиламины [75].

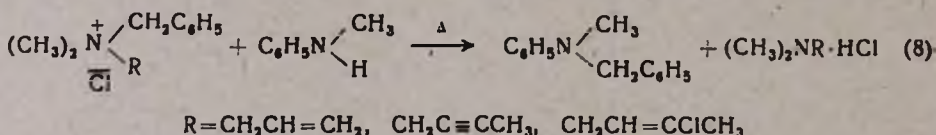


Продукты алкилирования получаются чистыми и с высокими выходами (85—95%). При непосредственном взаимодействии анилина с 1,3-дихлор-2-бутеном выходы ниже и трудно избежать образования продукта диалкилирования даже при значительном избытке анилина. Метиланилин алкилировался и йодистым триметил(3-хлор-2-бутенил)аммонием [76].



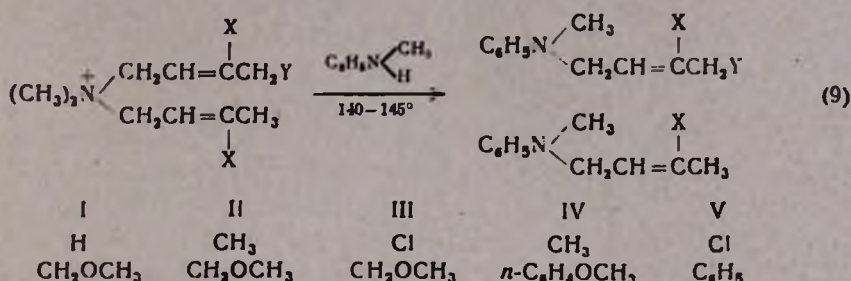
Алкилирующая способность ЧАС использовалась не только в синтетических целях. В своих обширных исследованиях, посвященных выяснению сравнительной прочности связи с азотом различных групп, входящих в аммониевый комплекс, Браун, наряду с другими методами, использовал и реакцию N-алкилирования аминов солями четырехзамещенного аммония и показал ряд преимуществ этого метода [77].

Позднее также пользовались этим методом. Так, например, для уточнения вопроса о том, какова сравнительная прочность связи бензильной и некоторых аллильного типа групп с азотом в аммониевом катионе нагревали смесь метиланилина и четвертичной аммониевой соли, содержащей бензильную и аллильного типа группу [78, 79]. Во всех испытанных случаях был получен метилбензиланилин.



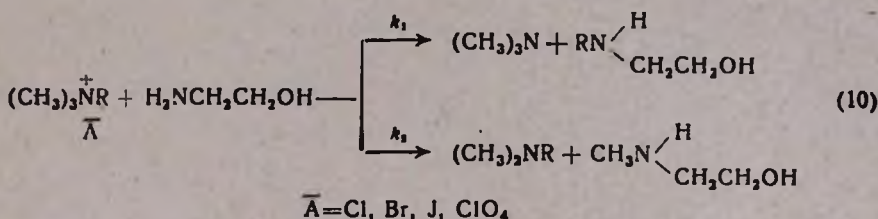
В результате нагревания смеси эквимольных количеств метиланилина и йодистых солей триметилбензил- и триметилаллиламмония также был получен метилбензиланилин. Аналогичные данные были получены алкилированием метиланилина йодистым метилаллилдibenзиламмонием и *o*-толуидина бромистым метилаллилбензилфениламмонием [79]. В обоих случаях были получены продукты бензилирования—метилбензиланилин и метилбензил-*o*-толуидин. Таким образом, вопреки данным [80, 81] и в соответствии с данными Ведекинда [6], было установлено, что бензильная группа подвижнее аллильной. Было показано также, что бензильная группа подвижнее 2-бутильной и 3-хлор-2-бутенильной

групп. Изучалось взаимодействие нескольких четвертичных аммониевых солей, содержащих заместитель в σ -положении β,γ -непредельной группы с метиланилином [16].



Во всех случаях образуется смесь обоих возможных продуктов алкилирования практически почти в равных количествах с небольшим преобладанием продукта, содержащего фенильный заместитель (в случае солей IV и V).

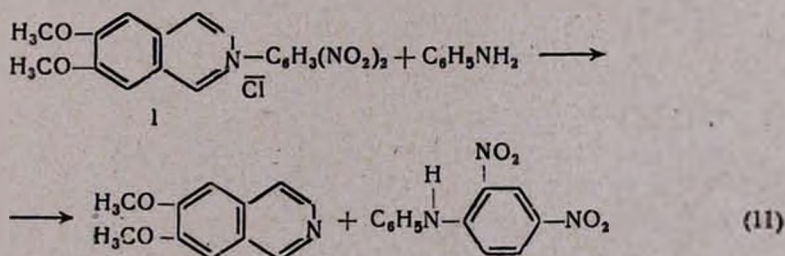
Изучалась кинетика алкилирования этаноламина солями триметилалкиламмония при 154°.



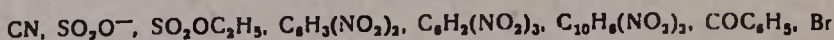
При этом было установлено, что природа аниона не оказывает влияния на скорость реакции [82]. Как и следовало ожидать, аллильная группа оказалась подвижнее метильной, а последняя—изопропильной, этильной, пропильной, бутильной и изобутильной.

В случае йодистых триметил- и триэтиланилиния алкилирование происходит особенно легко из-за пониженной основности ароматических аминов.

Интересный пример N-алкилирования наблюдали Кабачник и Зигер [78]. Им было установлено, что в результате взаимодействия хлор-(2,4-динитрофенилата)-6,7-диметоксинизохинолина с анилином имеет место не размыкание изохинолинового кольца, как в случае взаимодействия хлор(2,4-динитрофенилата) изохинолиния с фенолгидразином [79], а N-алкилирование анилина по схеме 11.

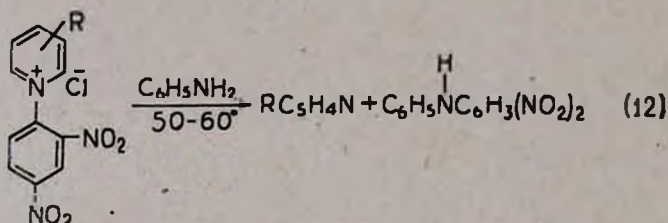


Аналогично протекает реакция с толудином и пиперидином. Авторы объясняют это диссоциацией I на 6,7-диметоксинизохинолин и 2,4-динитрохлорбензол; последний и реагирует с анилином. Приводится ряд радикалов R, в котором падает способность солей пиридиния к размыканию пиридинового кольца и повышается легкость к диссоциации на RX и пиридин (соответственно изохинолин и т. д.).

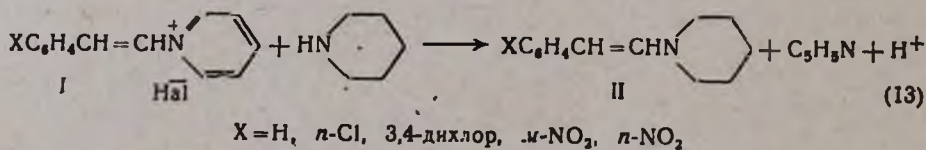


Более вероятно синхронное алкилирование указанными солями, а не через предварительную диссоциацию на амин и RX. С этой точки зрения положение бензоильной группы в этом ряду ясно свидетельствует о том, что в реакциях ацилирования галондангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина последний играет не просто роль связывающего галондоводород. Ацилирующим является непрочный промежуточный комплекс пиридина с хлорангидридом кислоты [85, 86]. Вомпе и Турицина показали [87], что хлор(2,4-динитрофенил)пиридин в спиртовом растворе как на холоду, так и при нагревании почти количественно расщепляется анилином с образованием гидрохлорида дианила глутаконного альдегида.

При наличии в β -, γ -положении пиридинового кольца электроположительных заместителей ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NHC}_6\text{H}_5$) кольцо пиридина стабилизируется и имеет место алкилирование анилина с образованием 2,4-динитродифениламина.



В результате взаимодействия пиперидина со стирилпиридиниевыми солями I, как показали Кронке и Фогт [88], образуются стирилпиперидины II.

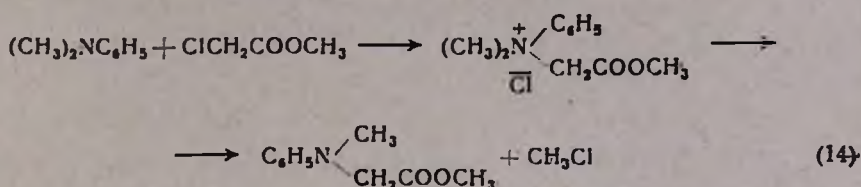


В этих примерах заслуживает особого внимания тот факт, что алкилирующими являются арильные [83, 87] и стирильные [88] группы, т. е. α -ненасыщенные группы.

Имеются интересные примеры переалкилирования третичного амина через промежуточное образование ЧАС. Еще в 1884 г. Зильберштейном было показано, что в результате взаимодействия диметиланилина с

метиловым эфиром хлоруксусной кислоты образуется метиловый эфир N-метил-N-фенилгликоколя и выделяется хлористый метил [89].

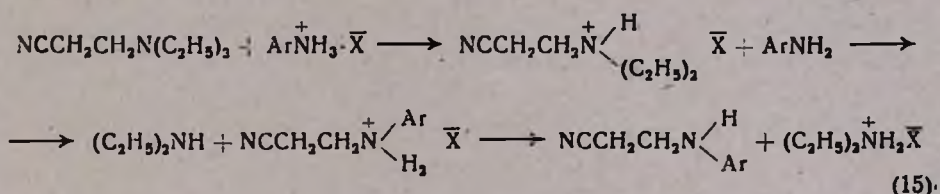
Реакция эта, безусловно, происходит через стадию образования ЧАС.



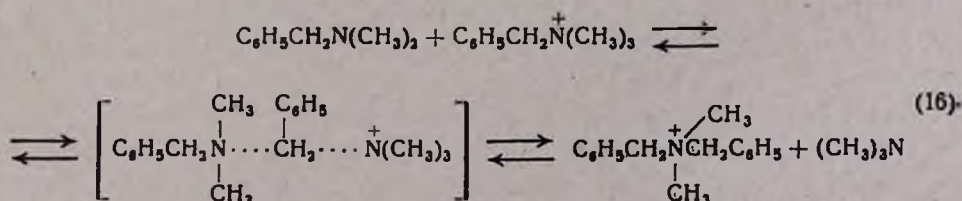
Позднее Ведскинд [90] в результате расщепления четвертичной аммониевой соли из диметиланилина и метилового эфира йодуксусной кислоты при 125—140° получил метиловый эфир N-метил-N-фенилгликоколя и йодистый триметилфениламмоний.

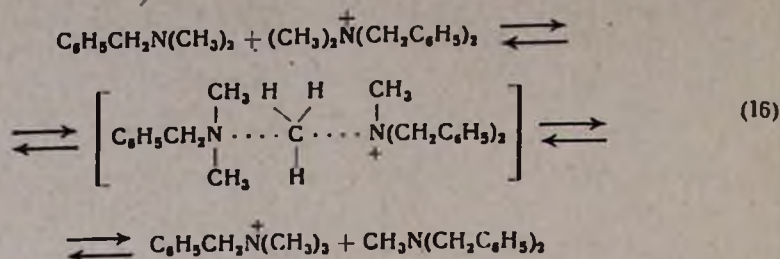
Продукты переалкилирования были получены Брауном при взаимодействии диметиланилина с бром- или йодацетофеноном при 100° [91]

Бехли [92], затем и Бауер с сотр. [93] независимо друг от друга показали способность переалкилирования в ряду β-диалкиламинопропионитрила. В данном случае алкилирование может происходить как по механизму отщепления-присоединения, так и непосредственно. Бехли [94]—сторонник механизма отщепления-присоединения. В отличие от него Бауер считает, что имеет место непосредственное алкилирование, т. е. предлагает механизм нуклеофильного замещения.



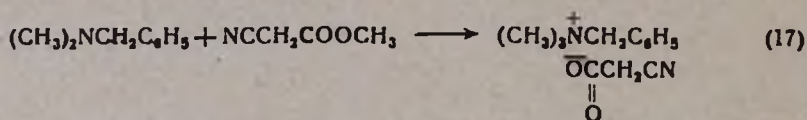
Скэйдер с сотр. [95] наблюдал образование метилдибензиламина при взаимодействии диметилбензиламина с хлористым триметилбензиламмонием. Далее было показано [96], что реакция диспропорционирования диметилбензиламина с образованием метилдибензиламина и триметиламина имеет место и при продолжительном нагревании (200°) диметилбензиламина в присутствии каталитического количества своего йодметилата.





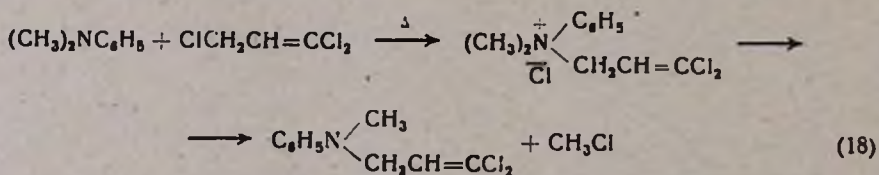
Аналогично диметилтениламин превращается в метилдитениламин, а диметилфурфурил—в метилдифурфуриламин. При применении в реакции смеси аминов, наряду с нормальным продуктом, образуются и смешанные, например, метилбензил- α -фурфуриламин и метилбензил- α -тениламин.

Образование метилдибензиламина побочно наблюдалось и при алкилировании метилового эфира циануксусной кислоты диметилбензиламинном [97], которое представляется через промежуточное образование соли триметилбензиламмония.

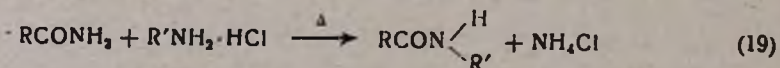


Таким образом, катион аммония играет как бы роль катализатора. Отмечают, что третичные амины, не содержащие групп типа бензильной, в реакцию не вступают.

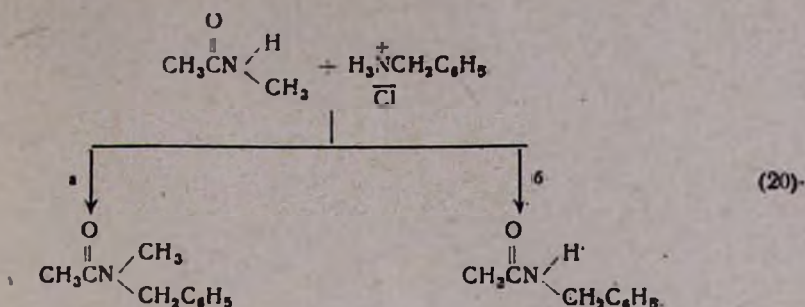
Фрейдлина и Семенов в результате нагревания 1,1,3-трихлор-2-пропена с диметиланилином получили метилфенил (3,3-дихлор-2-пропенил)-амин [98]. Образование последнего представляется через стадию четвертичной аммониевой соли с последующим отщеплением хлористого метила.



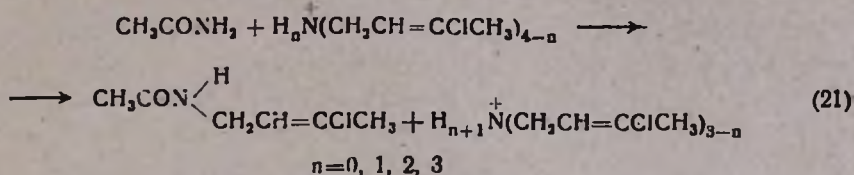
Аммониевыми солями алкилируются и амиды карбоновых кислот. Реакция Гейлета-Илиона [99], хотя и рассматривается как ацилирование



солей аминов, на самом деле представляет собой алкилирование амидов, о чем свидетельствует образование N-метил-N-бензилацетамида (схема 20, путь а), а не N-бензилацетамида (путь б) при взаимодействии N-метилацетамида с гидрохлоридом бензиламина [100].



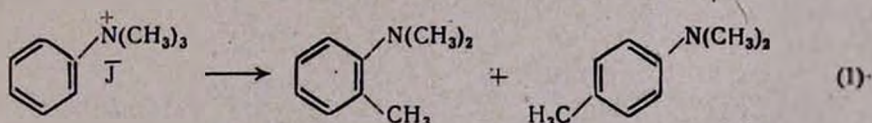
Алкилирование солями аммония особенно важно в тех случаях, когда из-за легкой гидролизуемости амида исключается возможность его алкилирования в водно-щелочной среде, как, например, в случае ацетамидов [100].



Наилучшие выходы получаются при $n=3$ (85%), т. е. в случае соли первичного амина, и при $n=0$, т. е. ЧАС (62%).

Углерод-алкилирование

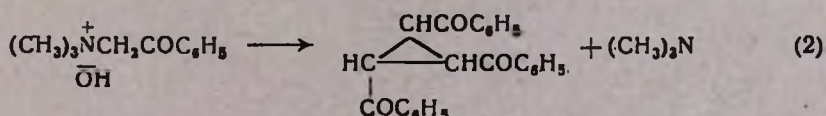
Ранними примерами С-алкилирования солями четырехзамещенного аммония могут служить наблюдаемое Гоффманом [101] образование N,N-диметилтолуидинов при термическом расщеплении расплавленного йодистого триметилфенилammония



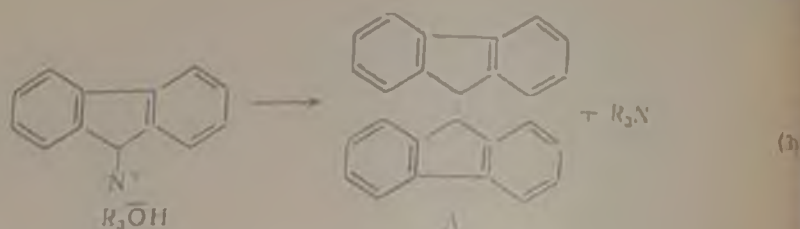
а также исследования Ладенбурга [102—104] и Ланге [105] по синтезу пиридиновых оснований нагреванием (270—290°) йодаalkилатов пиридина в запаянной ампуле.

Впоследствии Чичибабин и Рюшмина [106] показали, что в присутствии порошка меди или полухлористой меди можно достичь аналогичных результатов и в открытой системе в менее жестких условиях.

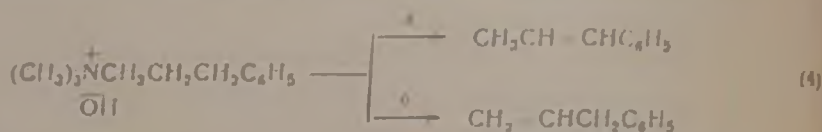
Интересный пример С-алкилирования наблюдал Браун [107] при расщеплении гидроокиси триметилфенацетилammония, приведшего к образованию 1,2,3-трибензоилциклопропана.



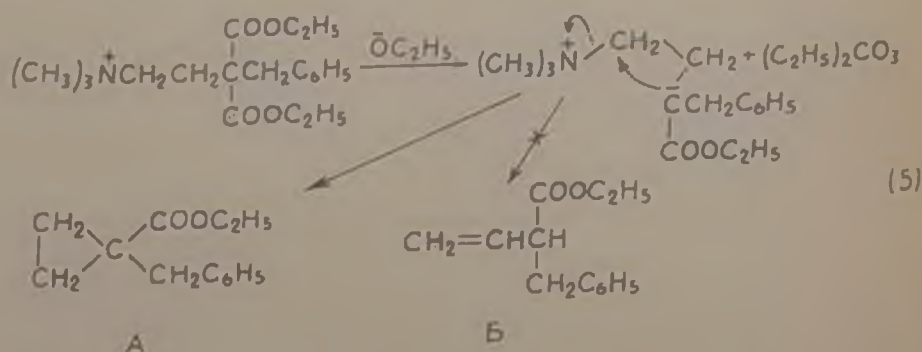
При расщеплении гидроокисей триметил- и триэтилфлуоренил-аммония Мигольд с сотр. [108] наблюдали образование 1,1-бифлуоренила (А)



Следует отметить, что не исключена возможность образования А в результате межмолекулярного С-алкилирования с последующим β-отщеплением. Авторы рассматривали образование А как результат α-отщепления и предсказали возможность γ-отщепления с образованием производного циклопропана при наличии в γ-положении активирующей группы. Такой группой может служить фенильная С. С этой точки зрения образование вместо 3-фенилпропана 1-фенилпропена при расщеплении гидроокиси триметил(3-фенилпропил)аммония [109] можно было рассматривать как указание на γ-отщепление с перегруппировкой Вагнера. Однако образование этого соединения могло иметь место и в результате β-отщепления с последующей миграцией водородного атома.

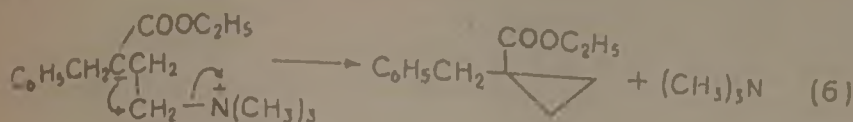


Поэтому Мигольд и Роджерс [110] объектом исследования избрали этот оксид триметил(3,3-дикарбэтоксип-1-фенилбутил)аммония, в котором водородные атомы замещены группами, способными отщепляться под действием нуклеофильного аниона.

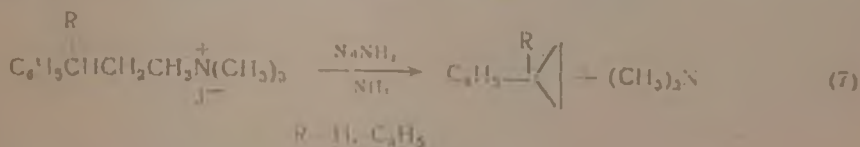


К сожалению, как это было установлено впоследствии Вейнстоком [111], этиловый эфир 1-бензилциклопропанкарбоновой кислоты (А) авторы приняли ошибочно за этиловый эфир α-бензилэнокротоновой кислоты (Б) и поэтому считали, что произошло γ-отщепление с перегруппировкой

Бумгарднер. Образование циклопропанового кольца Вейнсток рассматривал как замещение триметиламина стабильным карбанионом, генерированным в γ -положении к азоту в результате декарбоксилирования.



Роджерс [112] признал правоту Вейнстока относительно строения продукта реакции, но предпочел объяснить процесс как внутримолекулярное замыкание кольца, происходящее синхронно с декарбоксилированием, и приписывая специальную роль карбоксильной группе для объяснения, почему в данном случае образуется циклопропановое кольцо, а в случае гофмановского расщепления гидроксили триметил(3-фенилпропил)аммония не образуется. В связи с этим уместно привести результаты исследований Бумгарднера, посвященных реакциям отщепления. Им показано, что в результате расщепления гидроксили триметил(3,3-дифенилпропил)аммония наряду с олефином образуется и существенное количество циклопропанового производного [113]. Кроме того, соли триметил(3-фенилпропил)- и -(3,3-дифенилпропил)аммония под действием амида натрия в жидком аммиаке образуют фенилциклопропан (80%) и 1,1-дифенилциклопропан (78%) [114].



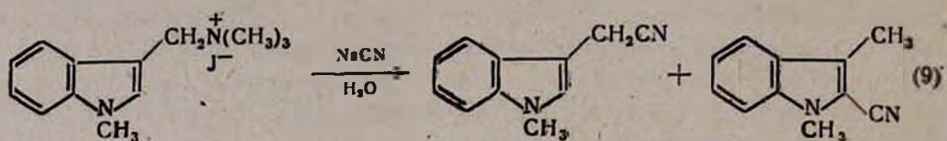
Таким образом, декарбоксилирование не играет существенной роли, важно образование карбанионного центра в γ -положении к азоту. Будет ли это через декарбоксилирование или отрыв протона — не имеет особого значения.

Слободкин и Селезнева [115] наблюдали образование производного циклопропана в результате нечерпывающего метилирования 1-диметиламино-4-пентанола.

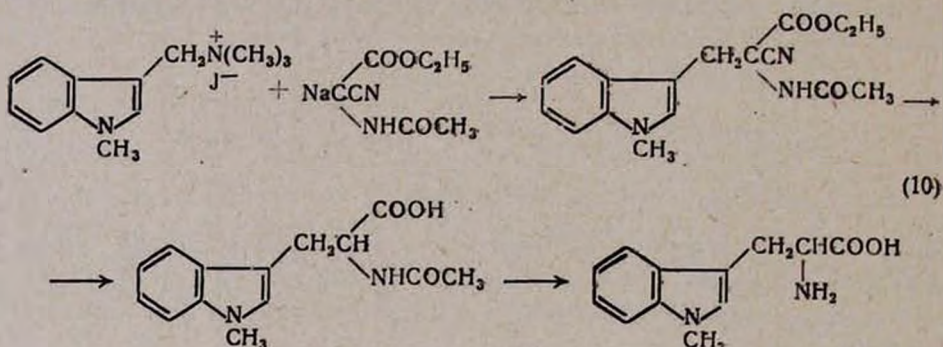


Систематические исследования по C-алкилированию солями четырехзамещенного аммония проводились Снайдером и его сотрудниками. Успешно проводимые до этого маннинговскими основаниями и их четвертичными солями реакции C-алкилирования соединений, имеющих активную метиленовую группу, интерпретировались не как непосредственное алкилирование, а как отщепление с последующей конденсацией по Михаэлю.

Снайдером было показано, что хлористым диметилфенилбензиламонием, широко применяющимся для О-, S-, N-алкилирования, можно осуществить алкилирование натриймалонового и ацетоуксусного эфиров [116]. В данном примере исключается механизм отщепления-присоединения. Далее было показано, что С-алкилирование можно осуществить не только грамином и его йодметилатом [117], для которых не исключается механизм отщепления-присоединения, но и йодметилатом 1-метилграмина [118]. В результате взаимодействия с цианистым натрием в водной среде [119] образуется, наряду с 1-метил-3-индолацетонитрилом, также и его изомер—1,3-диметил-2-цианиндо́л.



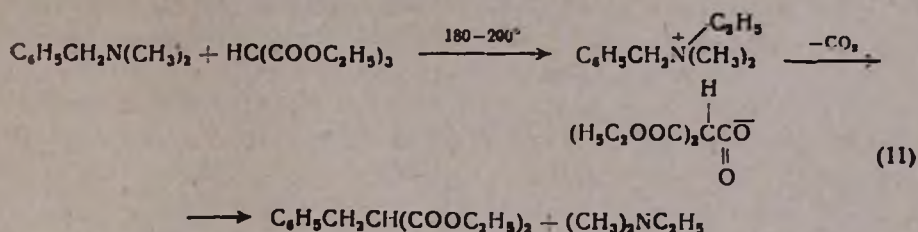
Образование последнего можно рассматривать и как результат нуклеофильного замещения, но с переносом реакционного центра, приводящим к аллильной изомеризации. Алкилированием натриевого производного этилового эфира ацетиноцпануксусной кислоты [120] был осуществлен синтез 1-метилтриптофана.



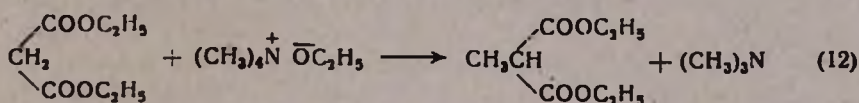
Авторы указывают, что синтез интересен и как пример легкого алкилирования четвертичной аммониевой солью в случае, когда механизм промежуточного отщепления не может иметь места.

Снайдером с сотр. была установлена возможность алкилирования циануксусного эфира и других эфиров, содержащих метиленовую или метиновую группу, и такими третичными аминами как 1-метилграмин, диметилбензиламин [95, 121].

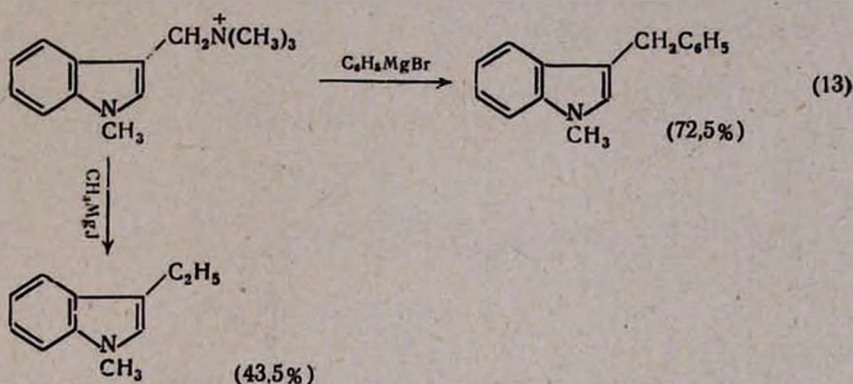
При этом было установлено, что в результате алкилирования отщепляется не диалкиламин, а триалкиламин [95], что ясно указывает на то, что первой стадией является образование четырехзамещенного аммониевого соединения, катион которого и является активным алкилирующим агентом.



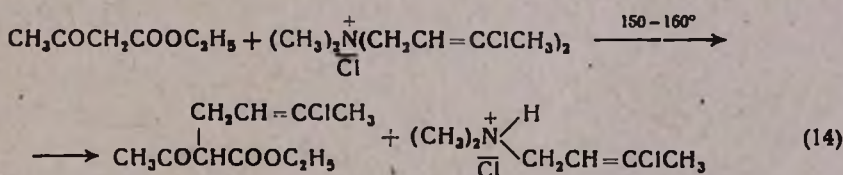
Интересный пример С-алкилирования имеется у Виттига [50]. Малоновый эфир был монометилирован этоксидом тетраметиламмония.



ЧАС алкилировали и Гриньяровские реактивы [122].



Далее показано, что можно осуществить термическое алкилирование фенилацетилена, малонового и ацетоуксусного эфиров [123].



Сеткина и Курсанов в своих исследованиях по алкилированию фенолов и нафтолов хлористым диметилфенилбензиламмонием и бензилпиридинием [59] отмечают, что в отличие от фенолов, у которых происходит как О-, так и С-алкилирование, в случае нафтолов образуются лишь продукты бензилирования в ядро в *орто*- и *пара*-положениях к гидроксильной группе. Механизм алкилирования фенолов изучали Курсанов и Витт [13, 14]. На основании результатов взаимодействия оптически активного йодистого триметил- α -фенилэтиламмония с резорцином и флороглюцином, взятых в избытке, приведшего к образованию α -фенилэтилфенолов, не обладающих оптической активностью, был сделан

ния резорцина карбониевым ионом $C_6H_5^+CHCH_3$.

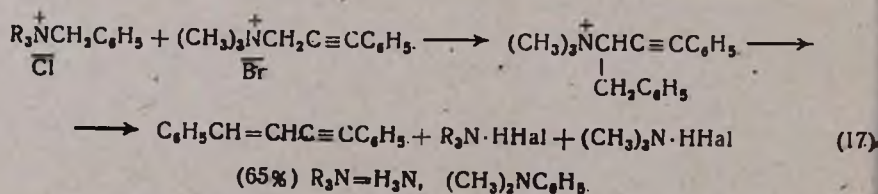
$$\text{Ph-N}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{ } \bar{\text{C}}\text{l}^- + \text{H} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \rightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+\text{Ph} \right] \left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \right]^- + \text{Li}^+\text{Cl}^-$$

$$\downarrow$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \xleftarrow{-2\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{H} \text{H}$$

(15)

В качестве алкилирующих использованы хлористые соли диметилфенилбензил-, диметилфенил(3-хлор-2-бутенил)- и бензиламмония. Алкилированию были подвергнуты бромистые соли триметилфенил- (I) -ацетонил- II и -3-фенилпропартиламмония III.

$$\begin{array}{c} \text{R}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{R}' \\ \text{Cl}^- \end{array} + \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COR}'' \\ \text{Br}^- \end{array} \longrightarrow \text{R}'\text{CH}=\text{CHCOR}'' + \text{R}_3\text{N} \cdot \text{HBr} + \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl} \end{array} \quad (16)$$


Таким образом, первичный продукт реакции в условиях термического алкилирования подвергается β -отщеплению.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hofmann, Ber., 14, 494, 659 (1881).
2. A. Hofmann, Lieb. Ann., 78, 253 (1851).
3. E. Wedekind, Z. Electrochem., 12, 330, 515 (1906).
4. E. Wedekind, O. Wedekind, F. Paschke, Ber., 41, 1029 (1908).
5. E. Wedekind, F. Paschke, Ber., 41, 2659 (1908).
6. E. Wedekind, F. Paschke, Ber., 43, 1303 (1910).
7. E. Fischer, Ber., 40, 5000 (1907).
8. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
9. B. Emmert, N. Roh, Ber., 58, 503 (1925).
10. А. Ф. Вомпе, ДАН СССР, 60, 803 (1948).
11. М. Г. Инджикян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 411 (1957).
12. H. R. Snyder, I. H. Brenster, J. Am. Chem. Soc., 71, 291 (1949).
13. Д. Н. Курсанов, С. В. Витт, ДАН СССР, 113, 607 (1957).
14. Д. Н. Курсанов, С. В. Витт, ДАН СССР, 113, 1066 (1957).
15. N. R. Easton, S. I. Nelson, V. B. Fish, J. Org. Chem., 25, 847 (1960).
16. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, А. А. Григорян, ДАН АрмССР, 36, 67 (1962).
17. W. Lossen, Ann. Chlm., 181, 377 (1876).
18. R. Willstätter, Ber., 35, 584 (1902).
19. Lawson, Collie, J. Chem. Soc., 53, 624 (1888).
20. Н. Б. Симон, Сб. статей по общей химии, 1, 672 (1953).
21. P. Grtless, Ber., 13, 246 (1880).
22. P. Rabe, I. Hallensleben, Ber., 43, 884 (1910).
23. H. Emde, E. Runne, Ber., 43, 1727 (1910).
24. P. Rabe, I. Hallensleben, Ber., 43, 2622 (1910).
25. H. W. Bersch, Angew. Chem., 64, 596 (1952).
26. H. W. Bersch, Angew. Chem., 65, 328 (1953).
27. А. Е. Порай-Кошиц, ЖРФХО, 43, 673 (1911).
28. А. Е. Порай-Кошиц, Тр. Левингр. хим. техн. инст., 1, 7 (1934).
29. L. A. Tshugaeff, U. G. Chlopin, Ber., 47, 1272 (1914).
30. Robert R. Williams, R. E. Waterman, S. C. Keresztesy, E. R. Buchman, Am. Chem. Soc., 57, 536 (1935).
31. H. R. Snyder, I. C. Speck, Am. Chem. Soc., 61, 668 (1939).
32. H. R. Snyder, I. C. Speck, Am. Chem. Soc., 61, 2895 (1939).
33. F. Challenger, P. Taylor, B. Taylor, J. Chem. Soc., 1942, 48.
34. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Н. А. Дзбановский, С. В. Марочко, Сб. статей по общей химии, 1, 610 (1953).
35. E. L. Ellel, R. P. Andersen, J. Am. Chem. Soc., 74, 547 (1952).
36. Newman, Lloyd, J. Am. Chem. Soc., 74, 2672 (1952).
37. E. L. Ellel, T. N. Ferdinand, M. C. Herrman, J. Org. Chem., 19, 1963 (1954).
38. A. F. Harms, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., 71, 431 (1952); [C. A., 46, 11161. (1952)].
39. A. F. Harms, W. Th. Nauta, C. A., 54, 18429 (1960).
40. О. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 563 (1962).
41. А. А. Гамбуриян, Н. А. Бабалян, Н. М. Морозова, Н. Е. Акопян, К. М. Чаушян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 24, 900 (1971).
42. Н. А. Бабалян, А. А. Гамбуриян, Д. Х. Шапуни, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 26, 164 (1973).

43. А. А. Гамбурян, Н. А. Бабаян, Л. М. Саркисян, О. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 28, 112 (1975).
44. С. Г. Кузнецов, С. М. Чигарева, ЖОрХ, 6, 881, (1970).
45. V. M. Rodionov, Bull. soc. chim. France, [4], 39, 305 (1926).
46. C. W. L. Bevan, G. C. Bys, J. Chem. Soc., 1957, 3194.
47. T. A. Geissman, Ardy Arman, J. Am. Chem. Soc., 74, 3916 (1952).
48. J. Madinaveitina, J. Chem. Soc., 1937, 1927.
49. D. S. Tarbel, J. K. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., 65, 231 (1943).
50. G. Wittig, M. Heintzeler, M. H. Watterling, Анн., 557, 201 (1947).
51. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, В. М. Родионов, Изв. АН СССР, ОХН, 2, 228 (1948).
52. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 190.
53. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 274.
54. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 314.
55. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН СССР, 65, 847 (1949).
56. В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 216.
57. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, 1950, 386.
58. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 654.
59. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 81.
60. В. А. Измаильский, Б. М. Богословский, ЖОХ, 6, 1193 (1936).
61. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, ЖПХ, 16, 36 (1943).
62. S. J. Nelson, V. B. Fish, P. N. Graig, J. Am. Chem. Soc., 75, 3751 (1953).
63. N. R. Easton, V. B. Fish, J. Am. Chem. Soc., 76, 2836 (1954).
64. N. R. Easton, V. B. Fish, J. Am. Chem. Soc., 77, 2547 (1955).
65. Joh. Plnov, E. Koch, Ber., 30, 2850 (1897).
66. Joh. Plnov, M. Wegner, Ber., 30, 3110 (1897).
67. M. Scholtz, Ber., 31, 414 (1898).
68. M. Scholtz, Ber., 31, 1700 (1898).
69. V. M. Rodionov, Bull. soc. chim. France, [4], 45, 109 (1929).
70. M. E. Hultquist, E. Kuh, O. B. Cosulich, J. Am. Chem. Soc., 70, 23 (1948).
71. H. R. Snyder, J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc., 71, 1058 (1949).
72. В. И. Ставровская, ЖОХ, 25, 148 (1955); 24, 1038 (1954).
73. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ.-мат. ест. науки, 3, 563 (1950).
74. А. Т. Бабаян, Нина П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ.-мат. ест. науки, 2, 73 (1953).
75. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, Сб. статей, 1, 666 (1953).
76. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Вартанян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 30, 2263 (1960).
77. I. V. Braun, M. Kahn, O. Goll, Ber., 59, 2330 (1926).
78. М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 3, 213 (1957).
79. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, С. А. Сурманян, ДАН Арм ССР, 26, 235 (1958).
80. I. V. Braun, Ber., 40, 3933 (1907).
81. C. K. Ingold, L. Hey, J. Chem. Soc., 1933, 66.
82. S. Hunt, W. Baron, Ber., 90, 395 (1957).
83. М. И. Кабачник, А. И. Зицер, ЖОХ, 7, 162 (1937).
84. Lince, Krollpfelffer, Анн., 408, 285 (1915).
85. И. Шеттле, Н. Ключкин, М. Фукс, ЖПХ, 12, 1143 (1939).
86. С. И. Лурье, ЖОХ, 18, 1517 (1948).
87. А. Ф. Вомпе, Н. Ф. Турицина, ДАН СССР, 64, 341 (1949).
88. F. Krönke, I. Vogt, Ann., 589, 52 (1954).
89. G. H. Silberstein, Ber., 17, 2660 (1884).
90. B. Wedekind, Ber., 35, 766 (1902).
91. I. V. Braun, Ber., 41, 2134 (1908).
92. А. Ф. Бехли, ЖОХ, 21, 86 (1951).

93. *L. Bauer, J. Cymerman, M. I. Scholdon*, J. Chem. Soc., 1951, 3311.
94. *А. Ф. Бехли*, ЖОХ, 28, 204 (1958).
95. *H. R. Snyder, E. L. Ellel, R. E. Carnahan*, J. Am. Chem. Soc., 72, 2958 (1950).
96. *H. R. Snyder, R. E. Carnahan, F. R. Lovejog*, J. Am. Chem. Soc., 76, 1301 (1954).
97. *А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Нина П. Гамбарян*, ДАН Арм. ССР, 17, 39 (1953).
98. *Р. Х. Фрейдлина, Н. А. Семенов*, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 466.
99. *A. Galat, G. Ellon*, J. Am. Chem. Soc., 65, 1566 (1943).
100. *Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. ж., 34, (1981).
101. *A. W. Hoffman, C. A. Martins*, Ber., 4, 742 (1871).
102. *A. Ladenburg*, Ber., 16, 1410 (1883).
103. *A. Ladenburg*, Ber., 17, 772 (1884).
104. *A. Ladenburg*, Ber., 18, 1589, 2961 (1885).
105. *O. Lange*, Ber., 18, 3436 (1885).
106. *А. Е. Чичобабин, П. Ф. Рюмина*, ЖРФХО, 47, 1297 (1915).
107. *I. V. Braun*, Lieb. Ann., 382, 19 (1911).
108. *C. K. Ingold, I. A. Jessop*, Chem. Soc., 1929, 2357.
109. *L. Senfter, I. Tafel*, Ber., 27, 2309 (1894).
110. *C. K. Ingold, M. Rogers*, Chem. Soc., 1935, 722.
111. *I. Weinstock*, J. Org. Chem., 21, 540 (1956).
112. *M. A. T. Rogers*, J. Org. Chem., 22, 350 (1957).
113. *C. L. Bumgardner*, Am. Soc., 83, 4423 (1961).
114. *C. L. Bumgardner*, Am. Soc., 83, 4420 (1961).
115. *Я. М. Сабодик, И. А. Селезнева*, ЖОХ, 23, 886 (1953).
116. *H. R. Snyder, S. W. Smith, I. M. Stewart*, J. Am. Chem. Soc., 66, 200 (1944).
117. *H. R. Snyder, S. W. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 66, 350 (1944).
118. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1703 (1948).
119. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1857 (1948).
120. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem. Soc., 70, 3155 (1948).
121. *H. R. Snyder, E. L. Ellel*, J. Am. Chem., 71, 663 (1949).
122. *H. R. Snyder, E. L. Ellel, R. E. Carnahan*, J. Am. Chem. Soc., 73, 970 (1951).
123. *А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Нина П. Гамбарян*, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
124. *Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая, В. Н. Сеткина*, ДАН СССР, 113, 116 (1957).
125. *А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Г. Г. Гекчян*, ДАН АрмССР, 70, 179 (1980).