

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.31+547.361.3+547.32+547.33

РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (I)*

Н. М. МОРЛЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 I 1985

И. В в е д е н и е

В химии аллильных соединений не редки факты, противоречащие имеющимся представлениям, тем самым создающие определенные предпосылки для неослабевающего интереса к этим системам. С другой стороны, аллильные соединения находят большое применение в препаративной органической химии. Они используются в синтезе эфирных масел, витаминов, простагландинов, ряда медицинских препаратов и многих других ценных соединений, ибо аллильная группа входит в структуру многочисленных природных соединений: алкалоидов, стероидов и т. д.

Известно, что в реакциях замещения аллильные соединения несравненно более активны, чем их предельные аналоги [1, 2]. Наряду с этим они во многих реакциях замещения проявляют определенные аномалии [1—3]. Именно сказанным, по-видимому, объясняется то обстоятельство, что из года в год растет число публикаций, посвященных аллильным системам. Между тем накопившиеся за последние двадцать лет многочисленные, изменившие наши представления, данные об аллильных системах не были обобщены и систематизированы. Исключением явилась вышедшая недавно работа [4], в которой рассмотрены лишь некоторые строго ограниченные вопросы. Естественно созрела необходимость более детального и полного рассмотрения химии аллильных систем, в особенности реакций их перегруппировок, протекающих и при замещении. Среди реакций аллильных систем определенный интерес представляют также довольно хорошо изученные сигматропные перегруппировки с участием аллильной двойной связи, обобщенные в работах [5—7], поэтому данные реакции в настоящем обзоре рассматриваться не будут. В нем не рассмотрены также алкилирование ароматического ядра аллильными соединениями, ставшее предметом ряда обзорных статей [8—16], перегруппировки аллильных карбанионов, например, в реакциях Стивенса, Соммеле и Витига [17], а также протропные изомеризации в аллильных системах. Не обсуждаются также детально проанализированные реакции магнийорганических комплексов на основе аллильных соединений [18] и превращения последних под действием реагентов Гриньяра [19].

* Реакции изомеризации-перегруппировки.

Известные реакции аллильных перегруппировок можно подразделить на подклассы:

1. Реакции изомеризации-перегруппировки, где уходящие и входящие группы идентичны.

2. Реакции замещения-перегруппировки, когда замещающая группа отличается от уходящей группы.

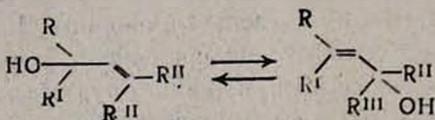
Для обоих направлений характерно изменение местоположения кратных связей, несмотря на то, что первые в основном являются внутримолекулярным, а вторые—межмолекулярным процессами.

II. Реакции изомеризации-перегруппировки

Эти превращения аллильных систем, в процессе которых имеет место перемещение атомов или атомных групп, особенно интересны. Изомеризации аллильных систем могут протекать самостоятельно, предшествовать реакциям замещения или сопровождать их, причем мигрирующие группы за некоторыми исключениями почти не претерпевают структурных изменений.

1. Изомеризация аллиловых спиртов (оксотропия)

Оксотропия аллиловых спиртов обычно катализируется кислотными агентами: кислотами Бренстеда [20, 21] или Льюиса [22], синтетическими смолами, в частности, типа Dowex-a [23].



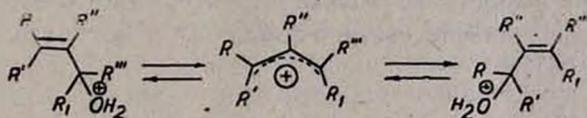
Брауде и сотр. [24, 25], а также Бантон и Поккер [26], показали, что в разбавленных растворах минеральных кислот эти реакции первого порядка, в то время как в более концентрированных растворах скорость изомеризации пропорциональна функции кислотности Гаммета.

Для изомеризации монозамещенных аллиловых спиртов наряду с минеральной кислотой необходимы высокие температуры [27, 29], двухзамещенные же (α, α - или γ, γ -) спирты изомеризуются даже при комнатной температуре и в более разбавленных растворах кислот [30], что объясняется понижением энергии активации реакции [31—34]. В одной из работ [35] приводятся данные о том, что наличие фенильной группы в α -положении (α -фенилаллиловый спирт) облегчает изомеризацию. Установлено, что такое воздействие арильной группы тождественно влиянию двух метильных групп, в то время как действие α -винильной, тем более этилильной группы, намного слабее [21, 23, 36, 37]. Аналогично заместители облегчают изомеризацию α -арил- γ -металлиловых спиртов [21, 38, 39], установлено, что ее скорость также пропорциональна функции кислотности Гаммета [40, 41].

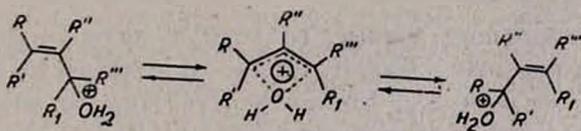
Активирующее действие непердельных функций в α -положении объясняется участием p -орбиталей в переходном состоянии [32]. Часто при изомеризации устанавливается равновесие [42—43], количество

того или иного изомера определяется его термодинамической устойчивостью. Иногда равновесие смещается в сторону образования изомеров, претерпевающих изменения в условиях реакции. Таким примером может служить изомеризация γ -галоген- или γ -алкоксиаллиловых спиртов, которые количественно превращаются в карбонильные соединения [44, 45].

Общепризнано, что аллильные изомеризации, катализируемые кислотами, протекают через промежуточно образующиеся сопряженные кислоты $R-\overset{+}{O}H_2$, превращающиеся по S_N2 -, S_N2' - или S_N1 -механизмам в конечные продукты. Было установлено, что аналогично S_N1 -реакциям сольволиза бензилгалогенидов электронодонорные заместители значительно повышают скорость изомеризации аллиловых спиртов. Специфическое влияние растворителей [24, 38, 46], а также ряд кинетических данных [40, 46] позволяют думать, что переходное состояние имеет полярную природу, а промежуточный продукт—карбокатионный характер. Эти факты противоречат представлениям о протекании реакций по механизму S_N2 (несмотря на ряд фактов, говорящих в его пользу [47]) и указывают на возможность осуществления процесса по S_N1 - или S_N1' -механизмам. Обычно S_N1 переходное состояние представляет собой сольватированный карбокатион,



а при S_N1' оно является ионной парой, где мигрирующая молекула воды жестко связана с аллильной системой.



Так, например, было показано, что скорость кислотно-катализируемой изомеризации *цис*- и *транс*-5-метил-2-циклогексенолов ниже скорости рацемизации. Установлено, что в обоих случаях реакция внутримолекулярна [48]. Во многих случаях при возможности одновременного протекания внутримолекулярной пропаргильной или аллильной изомеризации превалирует аллильная [33, 34, 52—70]. Следует отметить и интересный вид изомеризации аллиловых спиртов в предельные альдегиды [71—77].

2. Изомеризация аллиловых эфиров (ацилотропия)

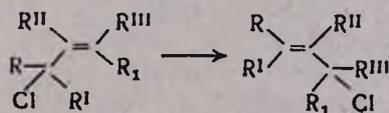
Досконально изученная Бартоном и Ингольдом [78—83] изомеризация аллиловых сложных эфиров является одной из разновидностей ацилотропных перегруппировок.

Робинсон [99] не считают однозначным доказательством S_N1' -механизма факт превращения карбоксильного кислорода в эфирный при изомеризации α -фенилаллилового эфира нитробензойной кислоты [100, 101] и α -фенил- γ -металлилового эфира *p*-нитробензойной кислоты [102], т. к., по их мнению, это может в равной мере явиться и результатом образования внутренней ионной пары, где конечные продукты получаются вследствие вращения ионов. Об этом говорят и данные об изомеризации α, γ -диметилаллилового эфира *p*-нитробензойной кислоты с меченым кислородом [93]. Что касается механизма кислотно-катализируемой изомеризации аллиловых эфиров, то предполагается, что образование конечного продукта происходит путем предварительного гетеролиза протонированного сложного эфира [98].

Интересно, что если в нейтральной среде аллиловые сложные эфиры изомеризуются легче, чем соответствующие спирты, то добавление кислоты приводит к выравниванию скоростей этих реакций [25, 85]. По всей вероятности, при кислотном катализе изомеризация аллиловых спиртов и эфиров протекает через одно и то же промежуточное состояние— сольватированный карбониевый ион [98, 103], в противном случае карбонильный кислород должен был облегчить реакцию вследствие увеличения аниотропной подвижности мигрирующей группы. Сообщается, что аллиловые ацетаты подвергаются термической изомеризации в газовой фазе, приводя к образованию изомерных ацетатов. При этом установлено, что переходное состояние носит карбокатионный характер [95]. Установлено, что аллиловые простые эфиры в присутствии серной кислоты также подвергаются изомеризации, приводя к равновесной смеси структурно изомерных соединений [104].

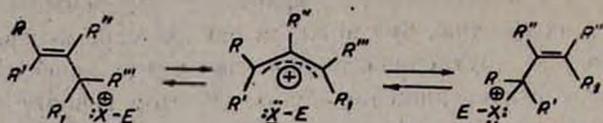
3. Изомеризация аллилгалогенидов (галлотропия)

Не менее интересной и распространенной областью аллильных изомеризаций являются хорошо протекающие в полярных средах изомеризации аллилгалогенидов, катализируемые в основном кислотами типа Льюиса. Так, известно, что протонные кислоты [105—110], соли ряда металлов, в частности, железа [111—113], алюминия [113—118], цинка [119—121], олова [118] и сурьмы [114] успешно катализируют изомеризацию аллилхлоридов.

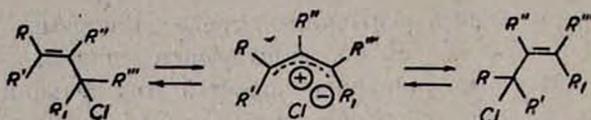


Имеются данные о возможности применения в качестве катализатора серебра и его окиси [22], бромиды кальция и этилата натрия [23]. Было установлено, что изомеризация третичных аллилхлоридов протекает и без катализатора при нагревании [124—127], и даже при комнатной температуре [128—132]. Замечено также, что скорость указанной реакции повышается с увеличением ионизирующей способности растворителя, что заставляет думать об ионном механизме [126]. Катализирующее действие кислот Бренстеда и Льюиса объясняется воз-

возможностью комплексообразования между галогенпроизводными и кислотным агентом [133], которое способствует гетеролизу галоген-углеродной связи.

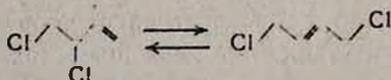


Предполагается, что внутримолекулярные некаталитические изомеризации осуществляются через промежуточное образование ионных пар [1, 2].



Выяснено, что аллилбромиды намного быстрее изомеризуются, чем хлориды. Процесс протекает даже при комнатной температуре, а нагревание, естественно, ускоряет его [134—137]. Подобно хлоридам, изомеризация бромидов катализируется как кислотами [138], так и их смесью с перекисями [139, 140]. Считают, что в последнем случае процесс носит радикальный характер [141—143].

Хорошими катализаторами изомеризации аллилбромидов являются соли одновалентной меди [144—149]. Особый интерес представляет взаимопревращение дихлорбутенов, применяемое в промышленности при синтезе хлоропрена. Так, показано, что 3,4-дихлор-1-бутен в присутствии катализатора Ньюланда с 70—85% выходом превращается в 1,4-дихлор-2-бутен [147].

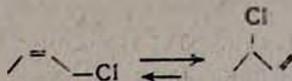


Согласно [148], взаимопревращение дихлорбутенов легко можно осуществить в ректификационных колонках в присутствии хлорной меди, причем количество 3,4-дихлор-1-бутена в смеси можно довести до 99%. Эта реакция катализируется также хлоридами алюминия, цинка и железа; процесс, как правило, экзотермичен [149].

Сообщается о целесообразности проведения изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен в присутствии комплексов хлористой меди или палладия с PhCN [151, 152]. Часто наряду с хлористой медью используется фосфат циркония или синтетический цеолит, при этом выход конечного продукта близок к количественному. Интересное взаимное превращение *цис*- и *транс*-аллиловых хлоридов осуществлено в присутствии бром-аниона [153].

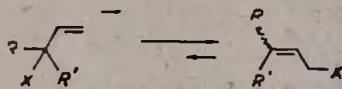
Относительно недавно показано, что в присутствии алюмоопликатов или *gumbrin*-а изомеризация γ -метилаллилхлорида в α -метилаллилхлорид является обратимым процессом первого порядка, при этом по-

вышение температуры приводит к уменьшению количества второго изомера [154].



Перспективен фотохимический метод изомеризации аллилгалогенидов [155, 156].

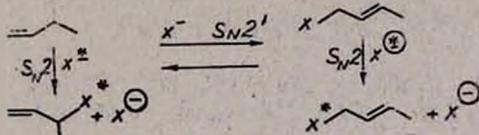
Устанавливаемое при изомеризации аллилгалогенидов равновесие смещено в сторону термодинамически более устойчивого алкена. Поэтому в первично-вторичных или первично-третичных аллилхлоридах [133, 157], а также бромидов [42, 45, 135] равновесие всегда смещено в сторону первичного изомера.



В случае вторично-третичных аллилгалогенидов преобладающим также является изомер с наиболее замещенной двойной связью [158].

Любопытно, что температурный фактор незначительно влияет на равновесие, причем повышение температуры приводит к увеличению количества изомера с незамещенной винильной группой [32]. Если в функционально замещенных аллилгалогенидах функциональная группа является непредельной или ароматической [159] или же атомом галогена [46], то образуется изомер, в котором для функций создается возможность сопряжения с двойной связью.

Хемингсоном и Ингланом [160] сообщается, что катализируемая ионами хлора или брома изомеризация α - и γ -металлилхлоридов в ацетонитриле протекает по $S_N 2'$ -механизму, в то время как реакция обмена меченым хлором — по $S_N 2$.



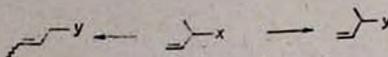
4. Реакции обмена

Несмотря на то, что реакции галогидного обмена являются фактически реакциями замещения-перегруппировки, из-за их формального сходства с реакциями галлотропии они рассматриваются в этом разделе.

Обычно в качестве реакций обмена рассматриваются те превращения, в которых замещающие и замещаемые группы идентичны. В общем, являясь составной частью реакций замещения в аллильных системах, подобные взаимодействия интересны в аспекте изучения механизма и хода аномальных бимолекулярных замещений. Так, де ла Мар, Ингольд и Хьюз [158], используя изотопный метод, создали возмож-

ность для измерения наряду со скоростью изомеризации галоидных аллилов, протекающей по $S_N 2'$ -механизму, скорости реакции обмена, которая осуществляется по $S_N 2$ -механизму. Однако здесь определенные затруднения связаны с сопутствующими $S_N 1$ - и $S_N i'$ -реакциями. Тем не менее, ряд авторов показал, что скорость реакции обмена с литий бромидом (меченый), протекающей по $S_N 2'$ -механизму, в случае γ -металлилбромида в три раза выше, чем в случае α -металлилбромида [135, 161, 162].

В последние годы установлено, что хлориды меди катализируют галоидный обмен в аллилгалогенидах [163—165], причем в случае α -замещенных аллильных галогенидов наблюдается и аномальное замещение.



Исследование влияния различных заместителей на ход реакции показало, что электроакцепторные заместители препятствуют обмену, а электродонорные способствуют. Увеличение числа заместителей оказывает благоприятное влияние на реакцию. Кинетические и термодинамические исследования реакций каталитического обмена показали, что они имеют первый порядок как по реагентам, так и по катализатору [166, 167].

Брауде с сотр. [86], изучая реакции обмена и изомеризации α -фенилаллилового эфира *n*-нитробензойной кислоты в хлорбензоле под действием радиоактивной *n*-нитробензойной кислоты, показали, что при малых концентрациях последняя скорость реакции обмена всегда меньше скорости изомеризации, при повышении же концентрации наблюдается увеличение скорости первой реакции. Авторы рассматривают эту реакцию как бимолекулярную, протекающую через циклическое переходное состояние.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. H. Dewolfe, W. G. Young, Chem. Rev., 56, 753 (1956).
2. Химия алкенов, под ред. Патая, Изд. «Химия», 1969, стр. 207, 755.
3. Методы элементоорганической химии. Хлороорганические соединения, под общ. ред. Несмеянова и Кочеткова, Изд. «Наука», М., 1973.
4. R. M. Magid, Tetrah., 36, 1901 (1980).
5. A. Jefferson, F. Schelmann, Quart. Rev., 1968, 391.
6. H. J. Hausen, R. Schmid, Chem. in Brit., 5, 111 (1969).
7. P. B. D. De La Mare, Molecular Rearrangements (Edited by P. De Mayo) Chap. 2. Interscience. N. Y., 1963.
8. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова, Усп. хим., 29, 1229 (1960).
9. G. Egloff, G. Hulla, Chem. Rev., 37, 323 (1945).
10. F. Tibor, Erdöl und Kohle, 19, 647 (1966); РЖХим, 1967, ЗН126.
11. A. F. Lyle, S. R. Norris, Ind. Eng. Chem., 52, 533 (1960).
12. И. П. Цукерваник, Усп. хим., 26, 1036 (1957).
13. О. Н. Цветков, К. Д. Корнев, Н. М. Карабаев, С. А. Дмитриев, Хим. пром., 1966, 243, 322.
14. R. M. Roberts, Chem. Eng. News., 43, 96 (1965).
15. С. К. Вардапетян, Канд. дисс., Ереван, 1970, стр. 152.

16. И. П. Цукерваник, в сб. «Химия в Узбекистане», Изд. «Наука» Узб. ССР, 1965, 8.
17. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», М., 1967.
18. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Арм. хим. ж., 33, 38 (1980).
19. Ш. О. Баданян, М. С., Саргсян, С. К. Вардалегян, Арм. хим. ж., 33, 130 (1980).
20. E. A. Braude, Ann. Rep. Chem. Soc., 46, 414 (1949).
21. E. A. Braude, Quart. Rev., 1950, 404.
22. E. A. Braude, P. H. Gore, Nature, 173, 1091 (1954).
23. Пат. США 3355505 (1967); С. А., 88, 49041 (1968).
24. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1948, 1982.
25. E. A. Braude. Ind. (London), 1953, 239.
26. G. A. Brenton, J. A. Parker. Chem. Ind. (London), 1958, 1516.
27. Пат. США 2373956 (1945); С. А. 42, 4195 (1945).
28. Пат. США 2435078 (1948); С. А. 42, 4195 (1948).
29. W. G. Young, K. Nozaki, R. Warner, J. Am. Chem. Soc., 61, 2564 (1939).
30. И. Н. Назаров, И. Н. Азербиев, В. Н. Ракчеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 419.
31. J. D. Roberts, W. G. Young, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 64, 2157 (1942).
32. E. A. Braude, J. A. Coles, E. A. Evans, C. Y. Timmons, Nature, 177, 1167 (1956).
33. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1946, 122.
34. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1946, 128.
35. A. Valeur, H. Luce, Bull. Soc. Chim. France, 1920, 611.
36. К. К. Ингольд. Механизмы реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
37. E. A. Braude, C. J. Timmons, J. Chem. Soc., 1953, 3138.
38. E. A. Braude, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1947, 1096.
39. E. A. Braude, E. R. H. Jones, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1946, 396.
40. H. C. Brown, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 80, 4979 (1958).
41. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1940.
42. E. A. Braude, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1953, 419.
43. E. A. Braude, P. H. Gore, J. Chem. Soc., 1959, 41.
44. M. Julla, Bull. Soc. Chim. France, 1951, 13.
45. J. F. Arens, D. A. van Dorp, Rec. Trav. Chim., 67, 973 (1948).
46. B. Gutbezahl, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., 75, 565 (1953).
47. J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc., 83, 4956 (1961).
48. H. L. Goering, R. R. Josepson, Ibid., J. Am. Chem. Soc., 84, 2779 (1962).
49. E. R. H. Jones, J. T. McComble, J. Chem. Soc., 1943, 261.
50. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1943, 264.
51. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1943, 268.
52. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, J. J. Melombie, J. Chem. Soc., 1944, 134.
53. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, I. Chem. Soc., 1944, 140.
54. J. Cymerman, I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1945, 90.
55. J. Cymerman, I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 500.
56. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, D. G. Lewis, R. W. Richardson, B. D. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 742.
57. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, D. G. Lewis, R. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 2023.
58. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. V. Richardson, J. Chem. Soc., 1949, 287.
59. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, P. Smith, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 54.
60. E. A. Braude, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1944, 436.
61. E. A. Braude, J. Chem. Soc., 1944, 443.
62. I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1944, 136.
63. J. B. Toogood, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 3123.
64. T. Bruun, I. M. Hellbron, B. C. L. Weedon, R. J. Woods, J. Chem. Soc., 1950, 633.
65. M. M. Lesplau, Lombard, Bull. Soc., Chim. France, 1935, 369.
66. J. Attenburrow, A. F. B. Comer, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jonson, T. Walver, J. Chem. Soc., 1052, 1094.
67. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, ЖОХ, 20, 1107 (1950).

68. E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 937.
69. Б. М. Гаврилов, Е. Н. Зюлкова, Р. П. Евстигнеева, ЖОХ, 7, 1783 (1971).
70. Т. П. Черныш, Е. Г. Корешкови, А. Л. Мельникова, Г. Н. Самохвалов, Хим.-фарм. ж., 8, 37 (1974).
71. Пат. Франции 2072544 (1973); С. А., 75, 48432 (1971).
72. Пат. ФРГ 1959776 (1971); С. А. 75, 48432 (1971).
73. Пат. ФРГ 1959780 (1971); С. А. 75, 88119 (1971).
74. R. Paul, Bull. Soc. Chim. France, 1941, 507.
75. Н. М. Морзян, А. Г. Мурадян, Г. А. Егиазарян, А. К. Товмасын, Авт. свид. СССР № 533586 (1976), Бюлл. изобр. № 40 (1976).
76. В. М. Поляков, С. М. Данов, И. В. Бодриков, Хим. пром., 1972, 743.
77. J. U. Strauss, P. W. Ford, Tetrah. Lett., 1975, 2317.
78. H. Burton, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1928, 904.
79. H. Burton, J. Chem. Soc., 1928, 1650.
80. H. Burton, J. Chem. Soc., 1929, 455.
81. H. Burton, J. Chem. Soc., 1930, 249.
82. H. Burton, J. Chem. Soc., 1931, 759.
83. H. Burton, J. Chem. Soc., 1934, 1268.
84. E. A. Braude, D. W. Turner, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1958, 2396.
85. E. A. Braude, J. Chem. Soc., 1948, 794.
86. E. A. Braude, D. W. Turner, E. S. Waight, Nature, 173, 863 (1954).
87. J. Melsenheimer, W. Schmidt, G. Schäfer, Ann., 501, 131 (1953).
88. Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1958, 4318.
89. H. L. Goering, J. P. Blanchard, E. F. Silversmith, J. Am. Chem. Soc., 76, 5409 (1954).
90. C. S. Marvel, N. O. Brace, J. Am. Chem. Soc., 70, 1775 (1948).
91. W. G. Young, I. D. Webb, J. Am. Chem. Soc., 73, 780 (1951).
92. R. A. Sneen, J. Am. Chem. Soc., 82, 4261 (1960).
93. H. L. Goering, M. M. Pombo, J. Am. Chem. Soc., 82, 2515 (1960).
94. Y. Pocker, J. Chem. Soc., 1958, 4323.
95. H. L. Goering, R. W. Greiner, J. Am. Chem. Soc., 79, 3464 (1957).
96. H. L. Goering, E. F. Silversmith, J. Am. Chem. Soc., 77, 1129 (1955).
97. R. A. Sneen, J. Am. Chem. Soc., 82, 4261 (1960).
98. H. L. Goering, E. F. Silversmith, J. Am. Chem. Soc., 77, 6249 (1955).
99. S. Winsteln, G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 80, 169 (1958).
100. E. A. Braude, D. W. Turner, J. Chem. Soc., 1958, 2404.
101. E. A. Braude, D. W. Turner, Chem. Ind., 1955, 1223.
102. H. L. Goering, Record Chem. Progr., 21, 209 (1960).
103. J. Pocker, Proc. Chem. Soc., 1959, 226.
104. I. Elphinstoff-Felkin, J. Huet, Tetrah. Lett., 1936, 1933.
105. Ch. C. Prince, H. D. Marshall, J. Org. Chem., 8, 532 (1943).
106. G. Valkanas, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1959, 2720.
107. W. H. Cerothers, G. I. Berchet, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932).
108. J. R. Shelton, L. H. Lee, J. Org. Chem., 23, 1876 (1958).
109. M. P. van Romburgh, Bull. Soc. Chim. France, 1981, 549.
110. R. Rambaud, Bull. Soc. Chim., 1934, 1317.
111. L. F. Hatch, S. S. Nesbitt, J. Am. Chem. Soc., 72, 727 (1950).
112. M. G. Ettlinger, J. E. Hodgkins, J. Am. Chem. Soc., 77, 1831 (1953).
113. Пат. Англии 569719 (1945); С. А., 41, 6273 (1947).
114. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН СССР, 113, 828 (1957).
115. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Tetrah. Lett., 1957, 241.
116. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН СССР, 78, 717 (1951).
117. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1953, 3371.
118. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 427.
119. W. S. Emerson, G. F. Deebel, R. J. Longley, J. Org. Chem., 14, 696 (1949).
120. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 19, 1179 (1949).
121. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 773 (1952).

122. A. Kirmann, Pacaud et Dosque, Bull. Soc. Chim. France, 1934, 860.
123. R. Y. Mixer, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 78, 3379 (1956).
124. A. J. Ultee, J. Chem. Soc., 1948, 530.
125. L. F. Hatch, G. F. Journeay, J. Am. Chem. Soc., 75, 3712 (1953).
126. D. Barnard, L. Bateman, A. J. Harding, H. P. Koch, N. Sheppard, G. B. R. M. Sutherland, J. Chem. Soc., 1950, 915.
127. К. В. Лэзтс, ЖОХ, 28, 3096 (1958).
128. А. Н. Пудовик, Н. А. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
129. И. Н. Назаров, И. Н. Азербайев, В. Н. Ракчеева, ЖОХ, 18, 656 (1948).
130. И. Н. Назаров, И. Н. Азербайев, ЖОХ, 18, 414 (1948).
131. G. Valkanas, E. S. Walght, J. Chem. Soc., 1959, 2720.
132. E. S. Walght, M. Weinstock, Proc. Chem. Soc., 1961, 334.
133. M. S. Kharasch, J. Kritchewsky, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 2, 489 (1937).
134. J. K. Muskat, H. E. Northrup, J. Am. Chem. Soc., 52, 4043 (1930).
135. S. Winsteln, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 58, 104 (1936).
136. H. van Risseghem, B. Gredy, Compt. rend., 202, 489 (1936).
137. E. H. Farmer, C. D. Lawrence, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., 1928, 729.
138. W. G. Young, J. F. Lane, J. Am. Chem. Soc., 59, 2051 (1937).
139. M. S. Kharasch, E. T. Margolls, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 1, 393 (1936).
140. W. G. Young, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 62, 311 (1940).
141. Ю. А. Трегер, Р. М. Флид, Л. В. Антонова, С. С. Спектор, ЖФХ, 39, 2831 (1965).
142. T. J. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 86, 2235 (1964).
143. C. Prevost, P. Miglinac, M. Francels, Compt. rend., 262C, 488 (1966).
144. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).
145. А. А. Петроля, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, 27, 1805 (1957).
146. J. Lecocq, Виш-Нол, Compt. rend., 224, 658 (1947).
147. С. В. Антшулер, Р. М. Флид, А. А. Энглин, Нефтехим., 11, 440 (1971).
148. Пат. Германии 1802385 (1969); С. А., 72, 42726 (1970).
149. Пат. Германии 1108206 (1958); С. А., 56, 326 (1962).
150. Пат. Германии 1918067 (1968); С. А., 72, 12058 (1970).
151. Пат. Франции 1512817 (1968); С. А., 16, 71290 (1969).
152. Пат. Японии 7108281 (1971); С. А., 75, 5210 (1971).
153. J. W. Crump, J. Org. Chem., 28, 953 (1963).
154. В. М. Поляков, С. М. Данов, И. В. Бодриков, Химия и химическая технология, 1969, 208.
155. P. J. Abell, P. K. Adolf, J. Chim. Kinet., 1, 499 (1969).
156. E. B. Whipple, J. Chem. Phys., 35, 1039 (1961).
157. А. Н. Пудович, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 321.
158. P. B. D. De lu Mare, B. D. England, L. Fowden, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chim. Phys., 45, 232 (1948).
159. G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc., 75, 4119 (1953).
160. J. A. Hemingson, B. D. England, J. Chem. Soc., 1771B, 1347.
161. B. D. England, E. D. Hughes, Nature, 168, 1002 (1951).
162. B. D. England, J. Chem. Soc., 1955, 1615.
163. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, С. М. Габриелян, Ш. О. Бадиян, ЖОрХ, 10, 1122 (1974).
164. А. Г. Мурадян, С. М. Габриелян, Н. М. Морлян, М. К. Мардоян, Ш. О. Бадиян, Промышленность Армении, № 11, 21 (1973).
165. А. Г. Мурадян, С. М. Габриелян, Н. М. Морлян, Авт. свид. СССР № 350777 (1972); Бюлл. изобр. № 27 (1972).
166. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, Н. М. Бейлерян, Ш. О. Бадиян, Арм. хим. ж., 28, 772 (1975).
167. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, Н. М. Бейлерян, Ш. О. Бадиян, Арм. хим. ж., 28, 883 (1975).