

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ
бис-АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и Т. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 IX 1985

В в е д е н и е

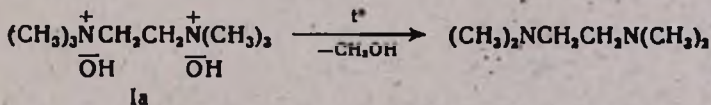
С начала XX века расщепление бис-аммониевых солей стало предметом многочисленных исследований и служило препаративным методом синтеза олефинов, диенов, циклических соединений, диаминов и т. д. Несмотря на оказанное в отечественной и зарубежной литературе отсутствие обзоров по этой теме.

При изучении щелочного расщепления бис-аммониевых солей были открыты реакции «перепруппировки-расщепления» и «циклизации-расщепления», которые освещены в монографии [1] и в этом обзоре подробно рассматриваться не будут.

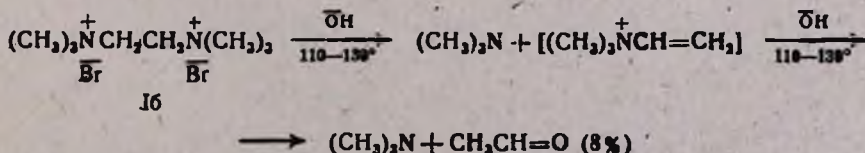
Следует отметить, что простейшие представители бис-аммониевых солей—1,1-бис-аммониевые соли—чрезвычайно неустойчивы и уже при наличии следов влаги распадаются с образованием аминов, карбонильных соединений и т. д. [2]. Исходя из этого соединения этого ряда в обзоре не рассмотрены.

1. Расщепление 1,2-бис-аммониевых солей

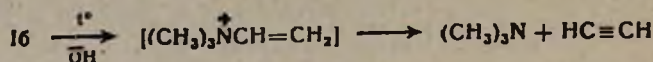
В 1911 г. Скрауп и Филиппи [3] при термическом разложении одного из простейших бис-аммониевых соединений—1,2-бис-триметиламмонийэтандигидроксида (Ia) выделили в основном тетраметилэтилендиамин—продукт реакции нуклеофильного замещения.



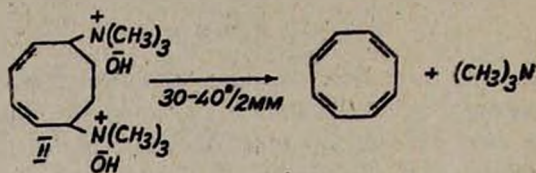
При щелочном расщеплении 1,2-бис-триметиламмонийэтандибромида (Iб) вначале 15, затем 25% раствором щелочи Хроматка и Скопальск [4] получили триметиламин и около 8% ацетальдегида, что побудило их предположить промежуточное образование нейрина при расщеплении Iб.



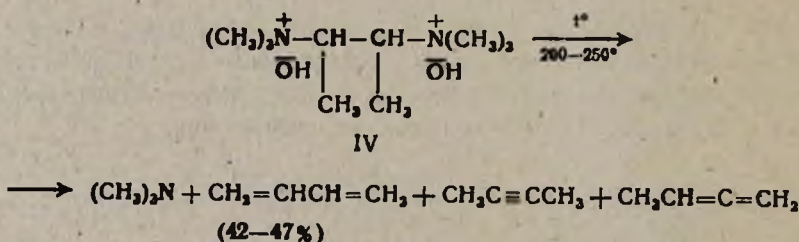
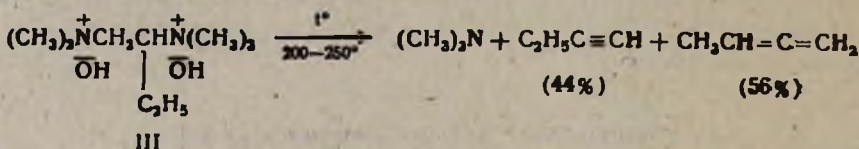
Несколько позже Слободным с сотр. [6] при расщеплении 16 40% раствором щелочи были выделены, почти количественно, триметиламин и ацетилен. В соответствии с предложенной авторами схемой в 1962 г. Бабаян с сотр. показали, что при расщеплении нейрина в качестве основного безазотистого продукта образуется ацетилен [5].



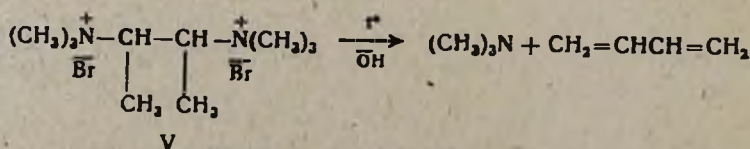
В 1939 г. Гурд и Дрейк выступили с дискуссионной статьей [7], в которой поставили под сомнение факт получения Вильштеттером циклооктатетраена при гофманновском расщеплении дигидроксида II [8].



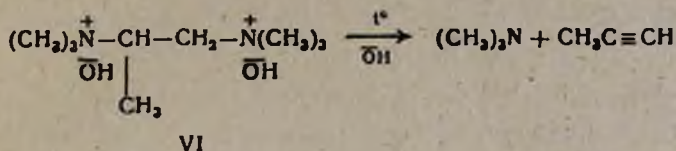
Сомнения были вызваны результатами расщепления 1,2-бис-триметиламмоний-(III)- и 2,3-бис-триметиламмоний-(IV) бутандигидроксилов. Согласно предположению Вильштеттера о предпочтительном образовании соединений с сопряженными кратными связями при гофманновском расщеплении, в обоих случаях нужно было ожидать образования бутадиена, но в случае соли IV было получено лишь 42—47% бутадиена, а из соли III последний не был получен.



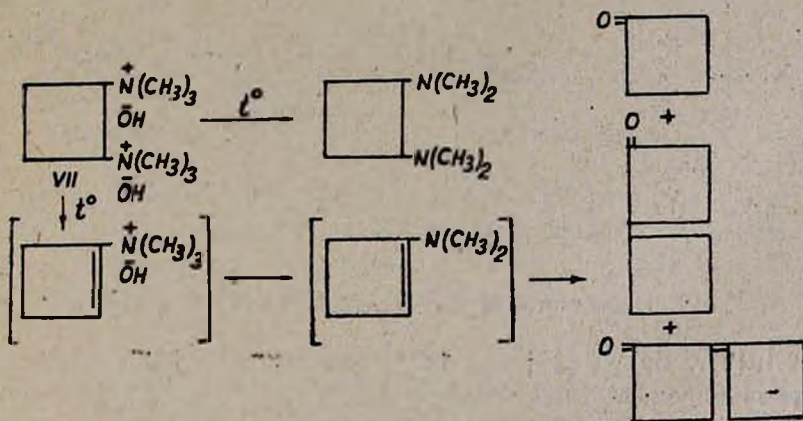
Однако надо отметить, что сомнения Гурда и Дрейка в правильности результатов Вильштеттера не совсем обоснованы, т. к. рассматриваемые системы существенно отличаются друг от друга. Позже Слободным с сотр. [9] при щелочном расщеплении 2,3-бис-триметиламмонийбутандибромида (V) получили только третичный амин и бутадиен.



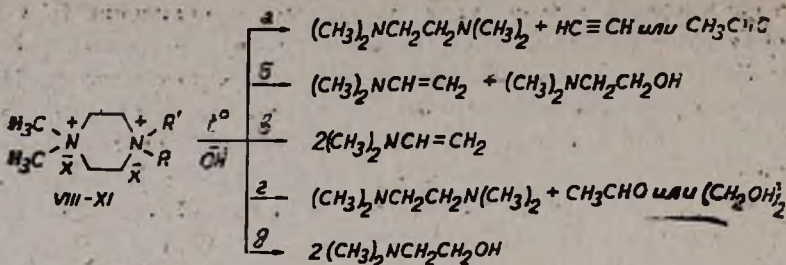
Резкое расхождение в результатах расщепления соединений IV и V авторы объясняют малыми количествами вещества, с которыми работали Гурд и Дрейк, что могло привести к ошибочным результатам. По нашему мнению, это расхождение можно объяснить и тем, что Гурд и Дрейк имели дело с аммониевой гидроокисью, а Слободин с соотр.—с аммониевой солью и 40% раствором щелочи. В работе [9] было показано также, что расщепление 1,2-бис-триметиламмонийпропандигидроксида (VI) приводит к метилацетилену.



Метод истерпывающего метилирования различных циклических бис-аммониевых соединений издавна служил препаративным методом синтеза циклических соединений с сопряженной системой кратных связей. Однако при термическом разложении 1,2-бис-триметиламмонийбутандигидроксида (VII) Бухман с соотр. [10], вместо ожидаемого циклобутадиена, получили сложную смесь аминных и неаминных продуктов реакции.

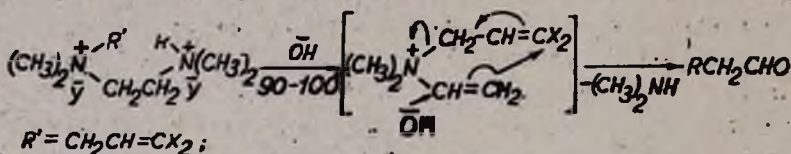


Имеются также работы по расщеплению бис-пиперазиниевых солей. В 1906 г. Кнорр и Ротт [11] при водно-щелочном расщеплении дихлорметилата диметилпиперазина (VIII) получили ацетилен, тетраметиленамин и диметиламиноэтанол. Позже Хроматка и Скопалек [4], изучая расщепление VIII, его бромистого аналога—соли IX, гидрохлорида N-метилпиперазин-N-хлорметилата (X) и монохлорметилата N,N'-метилпиперазина (XI), кроме вышеуказанных продуктов, выделяли также ацетальдегид, что побудило их предложить следующую общую схему расщепления бис-пиперазиниевых солей:

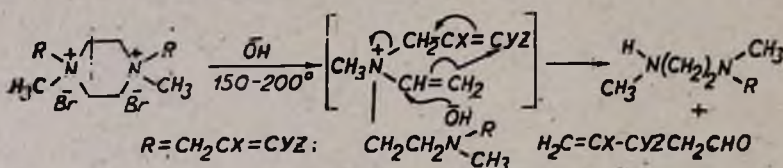


VIII. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Cl}}$; IX. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Br}}$; X. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Cl}}$;
 XI. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\bar{\text{X}}=\bar{\text{Cl}}$.

В 60-х годах Бабаян с сотр. с помощью реакции перегруппировки—расщепления была подтверждена двухстадийность расщепления как линейных, 1,2-бис-аммониевых, так и бис-пиперазиниевых солей [12, 13].



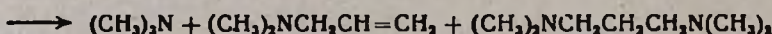
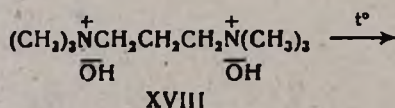
XII. $\text{X}=\text{H}$, $\bar{\text{Y}}=\bar{\text{Br}}$; XIII. $\text{X}=\text{CH}_3$, $\bar{\text{Y}}=\bar{\text{Cl}}$



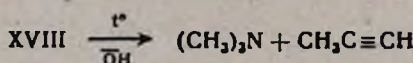
XIV. $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}=\text{H}$; XV. $\text{X}=\text{CH}_3$, $\text{Y}=\text{Z}=\text{H}$; XVI. $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{Z}=\text{CH}_3$;
 XVII. $\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{CH}_3$, $\text{Z}=\text{CH}_2\text{OCH}_3$

2. Расщепление 1,3-бис-аммониевых солей

В 1912 г. Браун [14] при термическом разложении 1,3-бис-триметиламмонийпропандигидроксида (XVIII) выделил триметиламин, диметилалиламин и тетраметилпропилендиамин.

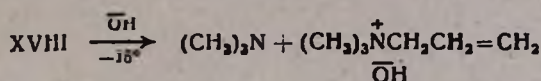


Слободин и Селезнева [15], осуществив щелочное расщепление XVIII, получили триметиламин и метилацетилен.

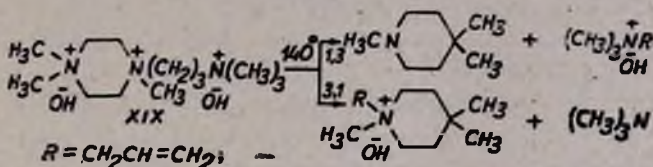


Предполагалось, что при этом промежуточно образуется гомонейрин. Однако невысокий выход метилацетилена при расщеплении чистого гомо-

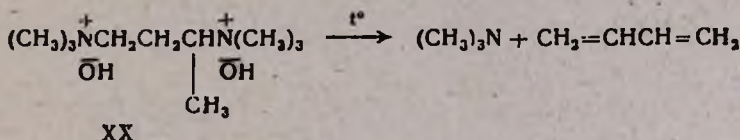
нейрина привел авторов к ошибочному утверждению об одностадийности расщепления XVIII. Лукеш с сотр. [16] показали, что расщепление XVIII происходит ступенчато, и, осуществив реакцию в мягких условиях, выделили промежуточный гомонейрин.



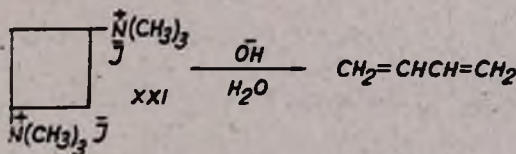
Поспишек и Троянec [17] исследовали термическое разложение 1-триметиламмоний-3-(N-метил-4,4-диметиллиперицидий) пропандигидроксида (XIX) с целью выяснения влияния различных групп у аммонийного азота на ход реакции. Оказалось, что состав аммониевого катиона не оказывает существенного влияния на ход расщепления, и вероятность как 1,2-, так и 3,2-расщепления одинакова.



Термическое разложение 1,3-бис-триметиламмоний-1-метилпропандигидроксида (XX) было предложено в качестве препаративного метода синтеза бутадиена [18].



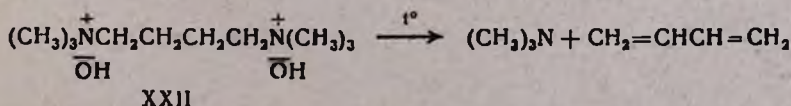
Бутадиен неожиданным образом оказался неаминным продуктом реакции и при водно-щелочном расщеплении 1,3-бис-триметиламмонийциклобутандийодида (XXI) [19].



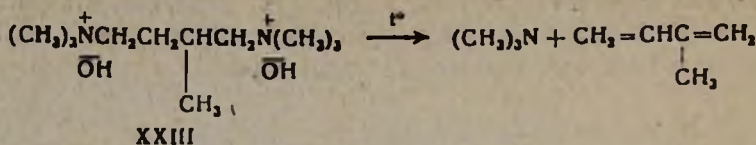
3. Расщепление 1,4-бис-аммониевых солей

И с теоретической, и с практической точки зрения наиболее интересны исследования по расщеплению 1,4-бис-аммониевых солей с насыщенными, ненасыщенными и циклическими общими группами.

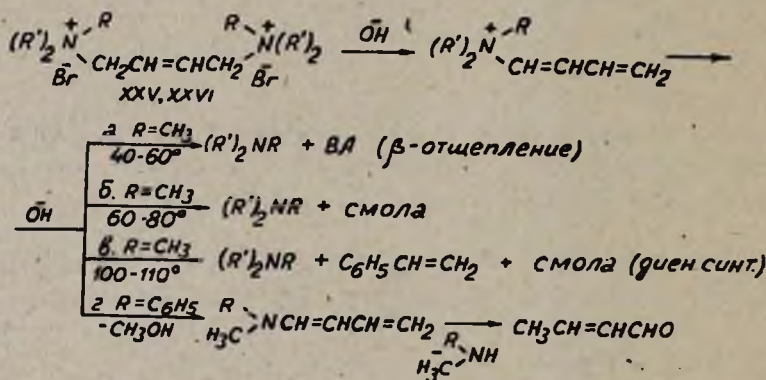
Термическим разложением простейшего из 1,4-бис-аммониевых соединений—1,4-бис-триметиламмонийбутандигидроксида (XXII) Вильштеттер [20] и Коновалова [21] получили бутадиен.



Аналогично из дигидроксида XXIII Гарнес получил изопрен [22].

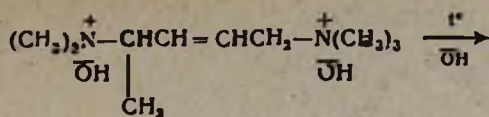


В 1913 г. Вильштеттер и Вирт [23], осуществив термическое разложение 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендигидроксида (XXIV) в вакууме, получили 29% винилацетилена (ВА). Реакция сопровождалась смолообразованием. Позже Слободин [24], расщепив ту же гидроокись при атмосферном давлении, выделил лишь следы ВА. В 1965 г. Бабаян с сотр. [25] было осуществлено щелочное расщепление 1,4-бис-триметиламмоний- (XXV) и 1,4-бис-диметилфениламмоний-2-бутен (XXVI) дибромидов при 100—110°. Авторами в первом случае были выделены ≈ 20% стирола, следы ВА и смола, во втором — ≈ 50% кротонового альдегида. Образование стирола представлялось по схеме межмолекулярного диенового синтеза [25]. В работе [26] обобщены и дополнены результаты по расщеплению солей с 2-бутениленовой общей группой. Установлено, что после одинакового для всех бис-солей первого акта расщепления — промежуточного образования 1,3-диенаммониевой соли — дальнейшие превращения этого интермедиата зависят как от характера групп, входящих в состав аммониевого катиона, так и от температурных условий реакции.

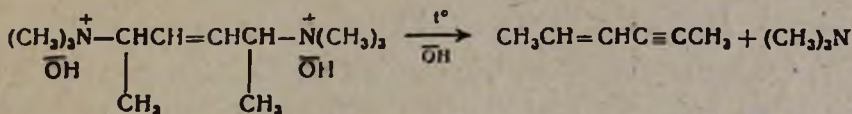
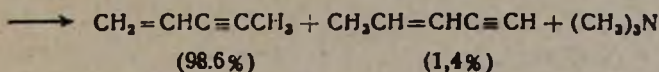


XXV, R=CH₃; XXVI, R=C₆H₅

Слободин с сотр. осуществили расщепление 1,4-бис-аммониевых дигидроксилов с замещенной 2-бутениленовой общей группой [6, 15, 24]. При термическом разложении 2,5-бис-триметиламмоний-3-пентендигидроксида (XXVII) в присутствии избытка щелочи был получен 1-пентен-3-ин с незначительной примесью 3-пентен-1-ина, а 2,5-бис-триметиламмоний-3-гексендигидроксида (XXVIII) — 2-гексен-4-ин.



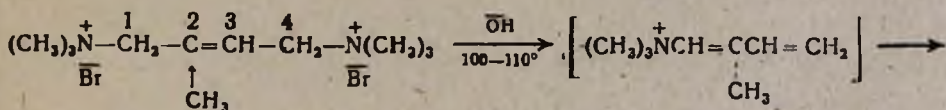
XXVII



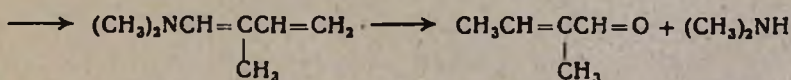
XXVIII

Так как при расщеплении 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутенди-гидроксида (XXIXa) теми же авторами были выделены лишь следы изо-пропенилацетилен, то они пришли к выводу, что при расщеплении с хорошими выходами получают лишь углеводороды, не содержащие концевой ацетиленовой группы. Реакция расщепления 1,4-бис-аммоние-вых оснований с неопредельной общей группой была предложена авто-рами в качестве препаративного метода синтеза замещенных енинов.

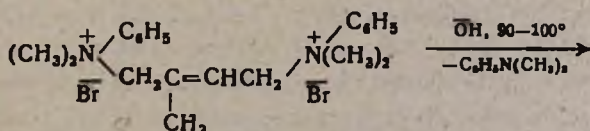
Исходя из состава продуктов водно-щелочного расщепления 1,4-бис-триметиламмоний-2-метил-2-бутендибромида (XXIXб) Бабаян с сотр. [27] было сделано предположение о промежуточном образовании ам-мониевой соли с 2-метил-1,3-диеновой группировкой.



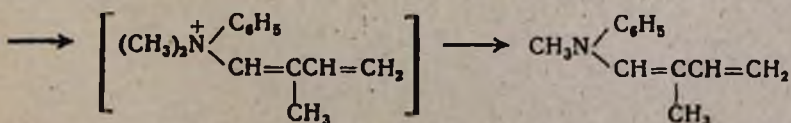
XXIXб

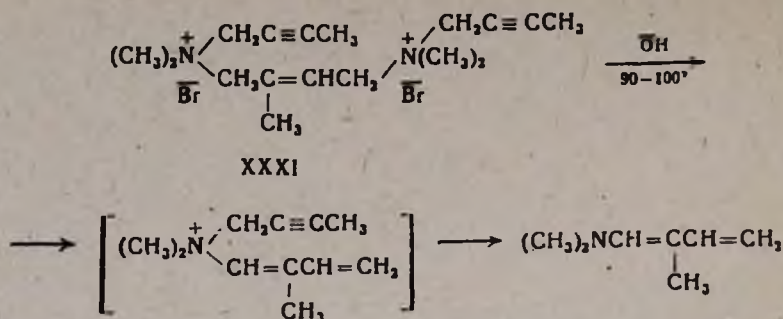


Такое протекание реакции авторы объяснили эффектом сопряжения ме-тильной группы с двойной связью общего радикала, подавляющим под-вижность водородов у C₄. Через образование аналогичных интермеди-атов протекает также расщепление солей XXX и XXXI. В результате реакции были получены соответствующие диенамины.

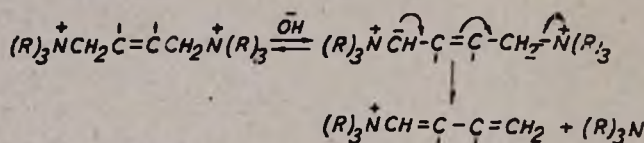


XXX

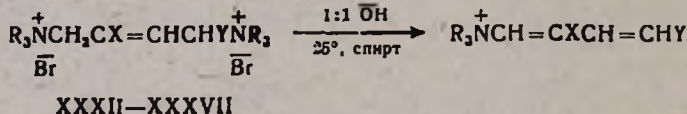




В 1971 г. кинетическим исследованием щелочного расщепления 1,4-бис-аммониевых солей с общей 2-алкенильной группой было установлено, что реакция протекает через образование карбилида, стадией же, лимитирующей скорость реакции, является отщепление третичного аммина, приводящее к аммониевым солям с 1,3-диеновой группировкой [28].



Аммониевые соли с 1,3-диеновой группировкой были выделены в 1972 г. при расщеплении 1,4-бис-аммониевых солей с 2-алкенильной общей группой эквимольным количеством спиртовой щелочи при комнатной температуре [29, 30].

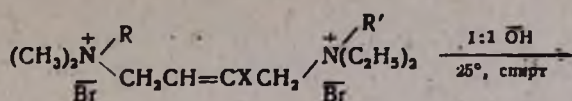


XXXII. R=CH₃, X=Y=H; XXXIII. R=X=CH₃, Y=H;

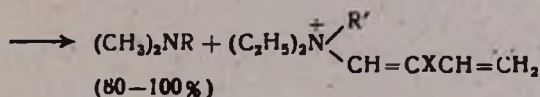
XXXIV. R=Y=CH₃, X=H; XXXV. R=C₂H₅, X=Y=H;

XXXVI. R=C₂H₅, X=CH₃, Y=H; XXXVII. R=C₂H₅, X=H, Y=CH₃.

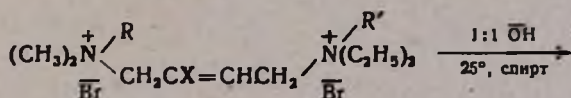
Как уже было сказано, направление расщепления 1,4-бис-аммониевых солей с 2-метил-2-бутениленовой общей группой определяется электронным влиянием метильной группы общего радикала. Позже было найдено, что вышеприведенная закономерность справедлива лишь для солей симметричного строения [30—33]. Так, при ступенчатом расщеплении несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей XXXVIII—XLIII с 2-метил-2-бутениленовой и 2-бутениленовой общими группами, независимо от электронных факторов общего неопределенного радикала, преимущественно отщепляется третичный аммин аммониевой группы, несущей больший положительный заряд.



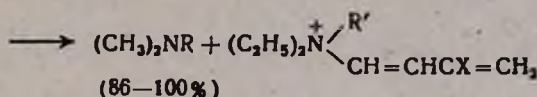
XXXVIII—XLI



XXXVIII. R=CH₃, R'=C₂H₅, X=H; XXXIX. R=X=CH₃, R'=C₂H₅;
XL. R=R'=CH₂C₆H₅, X=H; XLI. R=R'=CH₂C₆H₅, X=CH₃.

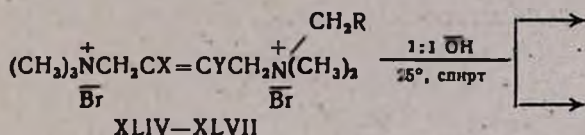


XLII—XLIII

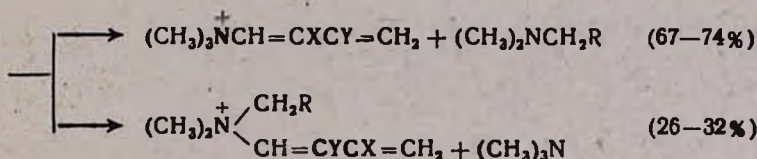


XLII. R=CH₃, R'=C₂H₅, X=CH₃; XLIII. R=R'=CH₂C₆H₅, X=CH₃

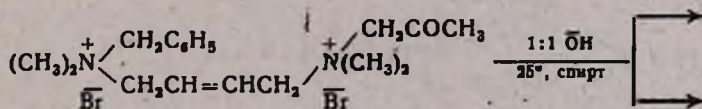
В случае солей XLIV—XLVII региоселективность реакции несколько падает, а солей XLVIII—LI—сходит на нет.



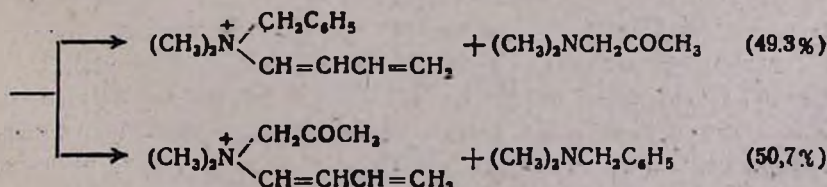
XLIV—XLVII

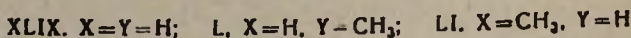
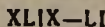


XLIV. X=Y=H, R=C₆H₅; XLV. X=H, Y=CH₃, R=C₆H₅; XLVI. X=CH₃, Y=H, R=C₆H₅; XLVII. X=Y=H, R=COCH₃

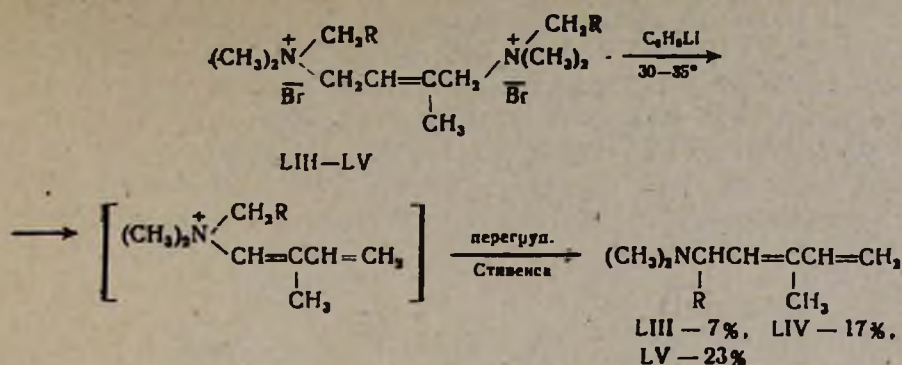


XLVIII



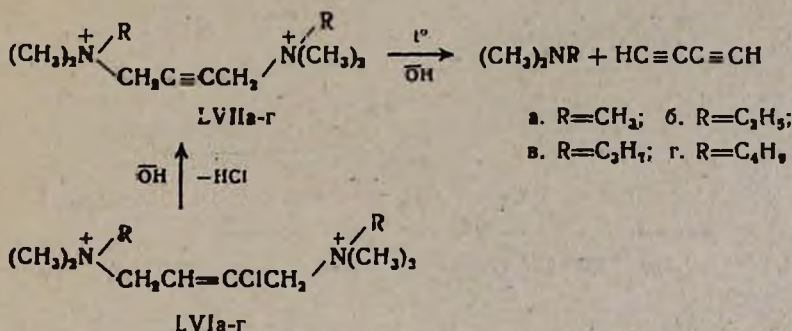

$$\begin{array}{ccc}
 (R)_3\ddot{N}\bar{C}H\dot{C}=\dot{C}\bar{C}H\ddot{N}(R')_3 & \rightleftharpoons & \begin{cases} (R)_3\ddot{N}\bar{C}H\dot{C}=\dot{C}CH_2\ddot{N}(R')_3 \\ (R)_3\ddot{N}CH_2\dot{C}=\dot{C}\bar{C}H\ddot{N}(R')_3 \end{cases} \\
 \downarrow -(R)_3N & & \downarrow -(R)_3N \\
 \begin{array}{c} \bar{C}H-\dot{C}=\dot{C}-\bar{C}H\ddot{N}(R')_3 \\ H-O-C_2H_5 \end{array} & \longrightarrow & (R)_3\ddot{N}CH=\dot{C}-\dot{C}=CH_2
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{Br} - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 - \text{N}^+\text{(CH}_3\text{)}_2\text{Br} \\ \downarrow \text{LiI (1:1) OH, 25}^\circ\text{C, нупт} \\ \left[\text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+\text{Br} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CHCOC}_6\text{H}_5) = \text{CHCH}_2 - \text{N}^+\text{(CH}_3\text{)}_2\text{Br} \right] \longrightarrow \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NCHCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2 \end{array}$$

276

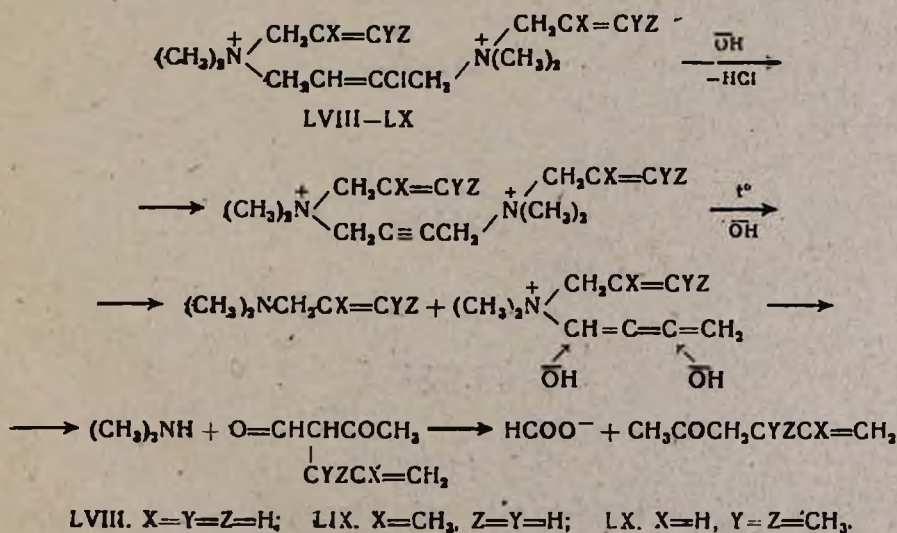


LIII. R=CH₂CH=CH₂; LIV. R=H; LV. R=CH₂C₆H₅

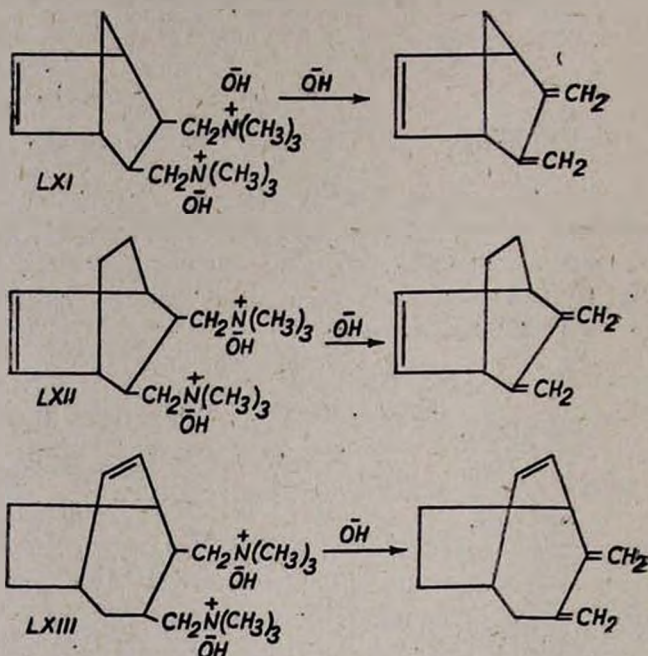
В 1957 г. Бабаян с соотр. [36] при водно-щелочном расщеплении 1,4-бис-аммониевых солей, содержащих 2-хлор-2-бутениленовый и 2-бутениленовый общие радикалы, были получены третичный амин и диацетилен. Ввиду простоты метод были предложен в качестве препаративного для получения диацетиленов.



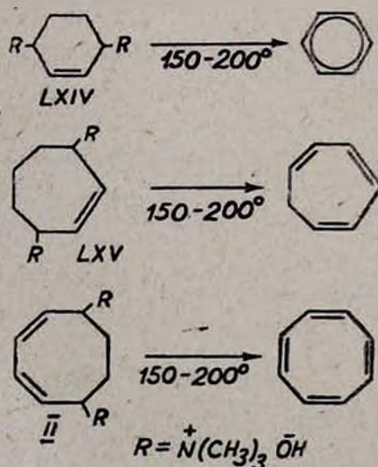
И в этих солях двустадийность расщепления была установлена с помощью реакции перегруппировки-расщепления [25, 37].



Как уже было сказано, расщепление бис-аммониевых солей с общей группой, входящей в цикл, является удобным методом синтеза циклических соединений с сопряженной системой кратных связей. 1,4-бис-Аммониевые соли указанного строения в этом аспекте исследованы довольно подробно. Так, разложением 1,4-бис-аммониевых оснований с общими бициклическими группами LXI—LXIII были получены бициклические соединения с сопряженными экзометиленовыми группами [38].

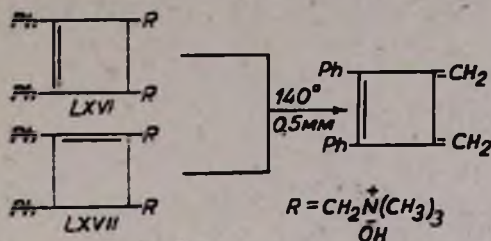


Вильштеттер термическим разложением 1,4-бис-аммониевых оснований II, LXIV, LXV получил бензол, 1,3,5-циклогептатриен и 1,3,5,9-циклооктатетраен, соответственно [8, 39, 40].

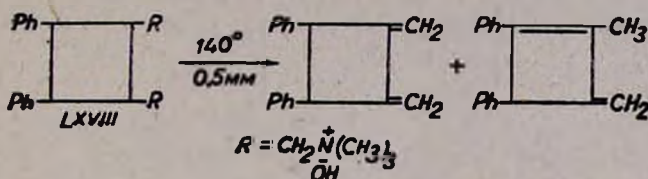


Бломквист и Менвайльд [41, 42], осуществив термическое разложение смеси 1,2-триметиламмонийметил-3,4-дифенил-3- (LXVI) и -2- (LXVII)-

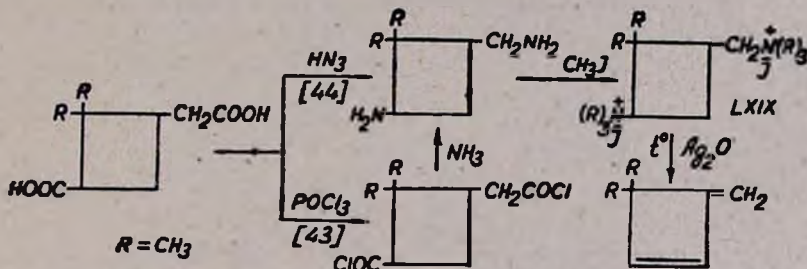
циклобутендигидроксидов, в качестве единственного неаминного продукта реакции выделили 1,2-дифенил-3,4-диметилен-1-циклобутен.



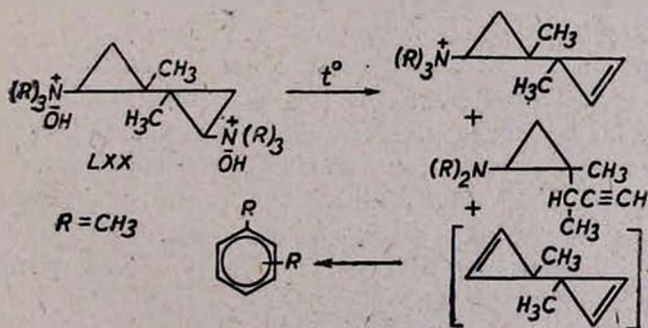
Разложение насыщенного аналога дигидроксидов LXVI и LXVII—1,2-триметиламмонийметил-3,4-дифенилциклобутандигидроксида (LXVIII)—приводит к смеси изомерных углеводородов—1,2-дифенил-3,4-диметиленциклобутана и 1,4-дифенил-3-метилен-2-метил-1-циклобутена.



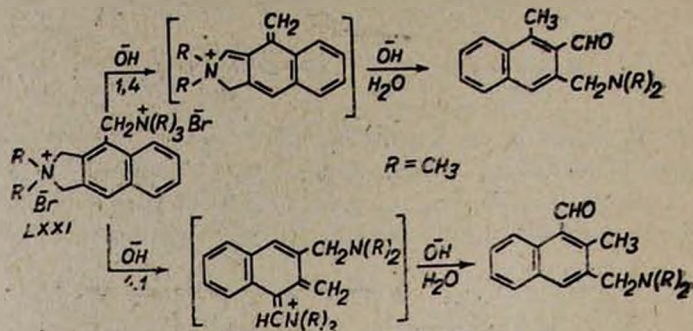
Расщеплением 1,4-бис-аммониевой соли LXIX Аппеквист с сотр. в 1956 г. [43] и Назаров и Кузнецов в 1959 г. [44] осуществили синтез циклического диена с закрепленным трансoidным расположением двойных связей—2,2-диметил-1-метилен-3-циклобутена.



Де Вольф с сотр. [45], надеясь получить 1,1'-диметилбициклопропан, подвергли гофманновскому расщеплению 1,1'-диметил-2,2'-бис(триметиламмоний)бициклопропандигидроксид (LXX). Однако были выделены о-, п-, м-ксилолы, а также продукты неполного разложения соли LXX. Авторы предлагают следующую схему:

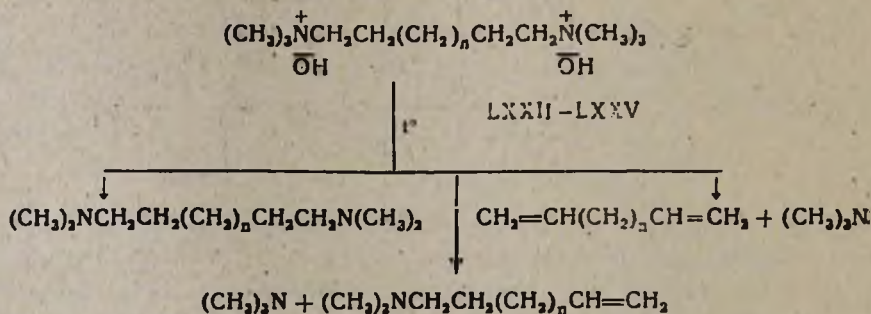


Имеется работа, посвященная расщеплению бис-аммониевой соли с общей ароматической группой [46]. В ней показано, что водно-щелочное расщепление 2,2-диметил-4-триметиламмонийметилбенз (f) изоиндолинийдигбромида (LXXI) в результате двух конкурирующих реакций—1,4- и 4,1-отщепления—приводит к образованию изомерных метилдиметил-аминометилнафталялдегидов.



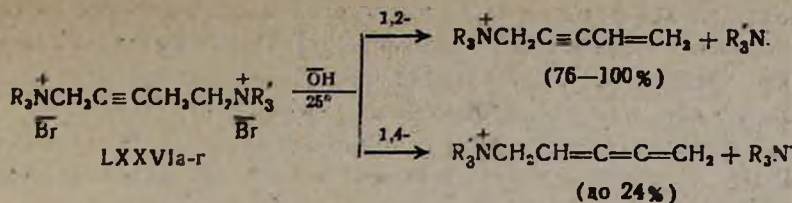
4. Расщепление 1,5- и α,ω -бис-аммониевых солей

При расщеплении бис-аммониевых оснований, содержащих в общей насыщенной группе 5, 7, 10 и 12 атомов углерода, Браун [47] наряду с насыщенными аминами выделил ненасыщенные амины и диолефины. В случае соли LXXII вследствие изомеризации 1,4-пентадиена образуется пиперилен. Было установлено, что удлинение общей углеродной цепи приводит к уменьшению выходов диолефинов.



LXXII. $n=1$; LXXIII. $n=3$; LXXIV. $n=6$; LXXV. $n=8$.

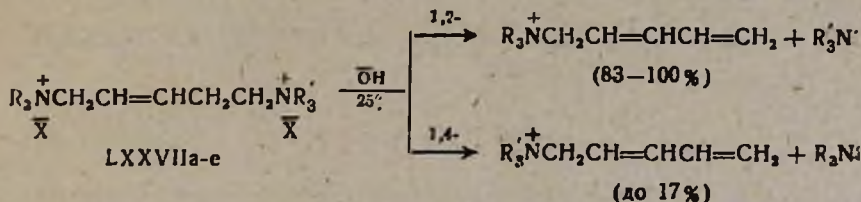
Начиная с 1964 г. Бабаян и Тагмазяном с сотр. изучалось щелочное расщепление 1,5-бис-аммониевых солей, содержащих 2-пентениленовую и 2-пентилэтиленовую общую группу, с одинаковым и различным составом алкильных групп у азотов обоих положений [48]. Было показано, что при расщеплении солей как с 2-пентениленовой [49], так и с 2-пентилэтиленовой [50] общей группой из двух конкурирующих реакций—1,2 и 1,4-отщепления—почти во всех случаях преимущественно имеет место 1,2-отщепление. Характер групп у азотов почти не оказывает влияния на ход реакции.



а. R=CH₃, R_{3'}N=CH₃N(C₂H₅)₂; б. R₃N=CH₃N(C₂H₅)₂, R'=CH₃;

в. R₃N=(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₅, R₂N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅;

г. R₃N=(C₂H₅)₂NCH₂CH=CH₂, R_{3'}N=(CH₃)₂NCH=CH₂



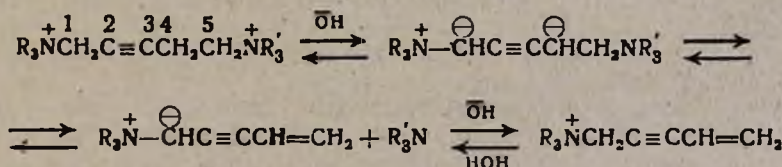
а. R=CH₃, R'=C₂H₅, X=Br; б. R=CH₃, R₃N=CH₃N(C₂H₅)₂, X=Br;

в. R₃N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅, R_{3'}N=(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₅, X=Cl;

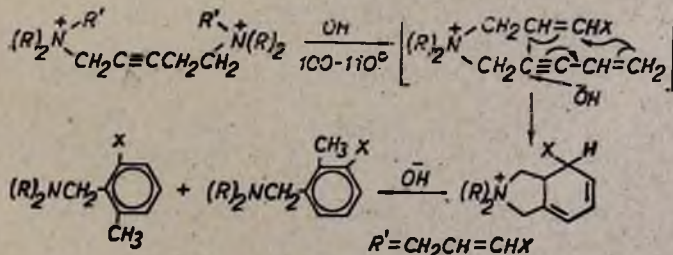
г. R₃N=(C₂H₅)₂NCH₃, R'=CH₃, X=Br; д. R₃N=(CH₃)₂NCH₃, R'=CH₃, X=Br;

е. R₃N=(CH₃)₂NCH₂C₆H₅, R_{3'}N=(C₂H₅)₂NCH₂C₆H₅, X=Cl.

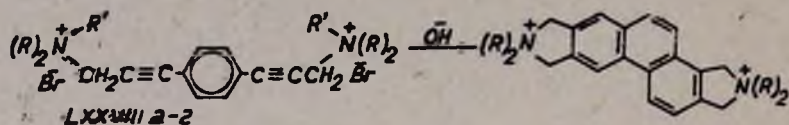
В работах [51, 52] рассмотрена кинетика расщепления 1,5-бис-аммониевых солей с 2-пентиниленовой общей группой. Оказалось, что увеличение отрицательного индукционного эффекта аммониевой группы в положении I препятствует 1,4-отщеплению, что объяснено большей стабилизацией идида у C₁ в этом случае.



По мнению авторов, характер алкильных групп у азота в положении I' влияет на направление реакции, а в положении 5—на скорость. Следует отметить, что именно при изучении реакции расщепления 1,5-бис-аммониевых солей, содержащих наряду с 2-пентиниленовой группой боковые группы аллильного типа, в 1965 г. была открыта реакция циклизации-расщепления четвертичных аммониевых солей [53].



Впоследствии эта реакция была изучена на многочисленных примерах. Она подробно освещена в монографии [1]. После выхода монографии появилась работа [54], где реакция циклизации-расщепления была использована для синтеза производных фенантрена. Оказалось, что *n*-бис-[3-диалкил-(2-пропинил)аммоний-1-пропинил]бензолдибромиды LXXVIII-г в результате внутримолекулярной циклизации образуют производные фенантрена.



а. $R=CH_3$, б. $R=(CH_2)_4$, в. $R=C_2H_5$, г. $R=(CH_2)_4O$; $R'=CH_2C\equiv CH$;

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабян А. Т. — Внутримолекулярные перегруппировки солей четырехзамещенного аммония. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1976, 373 с.
2. Braun J. V., Röver E. — Ber., 1903, Bd. 36, № 6, S. 1196.
3. Skraup Z. H., Philippi E. — Monatsch. Chem., 1911, Bd. 32, S. 353; C. A., 1911, vol. 5, p. 3188.
4. Hromatka O., Skopalik C. — Monatsch. Chem., 1952, Bd. 83, № 1, S. 38.
5. Бабян А. Т., Гамбурян Л. Х., Чухаджян Э. О., Ананян Э. С. — ДАН Арм. ССР, 1962, т. 35, № 5, с. 209.
6. Слободин Я. М., Селезнева И. А. — ЖОХ, 1956, т. 26, вып. 3, с. 691.
7. Hurd Ch. O., Drake L. R. — J. Am. Chem. Soc., 1939, vol. 61, № 8, p. 1943.
8. Willstätter R., Helderberger M. — Ber., 1913, Bd. 46, № 3, S. 517.
9. Слободин Я. М., Сергеева И. О. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 7, с. 1982.
10. Buchman E. R., Schalatter M. J. — J. Am. Chem. Soc., 1942, vol. 64, № 11, p. 2701.
11. Knorr L., Roth P. — Ber., 1906, Bd. 39, № 10, S. 1420.
12. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Давтян Н. М. — ДАН Арм. ССР, 1962, т. 35, № 4, с. 173.
13. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 4, с. 347.
14. Braun J. V. — Ann., 1912, Bd. 386, S. 273; C. A., 1912, vol. 6, p. 982.
15. Слободин Я. М., Селезнева И. А. — ЖОХ, 1956, т. 26, вып. 3, с. 694.
16. Lukes R., Pliml J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1956, vol. 21, № 1, p. 625.
17. Pospisek J., Trojánek J. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1963, vol. 28, № 1, p. 463.
18. Mannich C., Margott E. — Ber., 1935, Bd. 68B, S. 273; C. A., 1935, vol. 29, p. 2909.
19. Avram M., Nentzescu C. D., Marica E. — Ber., 1957, Bd. 90, № 9, S. 1857.
20. Willstätter R., Haubner W. — Ber., 1907, Bd. 40, S. 3869; C. A., 1908, vol. 2, p. 116.
21. Kopowalowa R. A., Magldson O. J. — Arch. Pharm., 1928, Bd. 266, S. 449; C. A., 1929, vol. 23, p. 472.
22. Harries C. — Ann., 1911, Bd. 383, S. 157.
23. Willstätter R., Wirth T. — Ber., 1913, Bd. 46, № 3, S. 535.
24. Слободин Я. М. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 9, с. 2473.
25. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Григорян А. А., Овакимян М. Ж. — ЖОрХ, 1966, т. 2, вып. 11, с. 1992.
26. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабян А. Т. — Арм. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 282.
27. Бабян А. Т., Инджикян М. Г., Григорян А. А., Минасян Р. Б. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 2, с. 166.
28. Бабян А. Т., Винник М. И., Почикян А. Х., Чобанян П. С. — Изв. АН СССР, 1971, № 2, с. 295.

29. Бабалян А. Т., Мартиросян Г. Т., Гюльназарян А. Х., Аракелян Э. М., Григорян Д. В., Давтян Н. М. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 123.
30. Гюльназарян А. Х. — Синтез аминов и аммониевых соединений на базе 1,3-диенов и их превращения. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1973, 17с.
31. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Мартиросян Г. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 12, с. 1026.
32. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 712.
33. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 722.
34. Бабалян А. Т., Гюльназарян А. Х., Чуркина Н. П., Саакян Т. А. — ДАН Арм. ССР, 1985, т. 81, № 3, с. 131.
35. Бабалян А. Т., Багдасарян Г. Б., Инджикян М. Г., Минасян Р. Б. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 8, с. 683.
36. Бабалян А. Т., Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л. — ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 3, с. 604.
37. Инджикян М. Г., Григорян А. А., Овакимян М. Ж., Бабалян А. Т. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 5, с. 493.
38. Alder K., Hartung S., Netz O. — Ber., 1957, Bd. 90, № 1, S. 1.
39. Willstätter R., Hatt P. — Ber., 1912, Bd. 45, S. 1464; C. A., 1912, vol. 6, p. 2612.
40. Willstätter R. — Ann., 1901, Bd. 317, S. 204.
41. Blomquist A. T., Melnwald J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, № 19, p. 5317.
42. Blomquist A. T., Melnwald J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, № 3, p. 667.
43. Appelquist D. E., Roberts J. D. — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, № 8, p. 4012.
44. Назаров И. А., Кузнецов Н. В. — ЖОХ, 1959, т. 29, вып. 3, с. 767.
45. De Wolf W. H., Picelhaupt F. P. — Rec. Trav. Chim. Bas., 1971, vol. 90, № 2, p. 150.
46. Бабалян А. Т., Гюльназарян А. Х., Чухаджян Э. О., Саакян Т. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 3, с. 187.
47. Braun J. V., Anton E. — Ber., 1931, Bd. 64B, S. 2865; C. A., 1932, vol. 26, p. 2963.
48. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — ДАН Арм. ССР, 1964, т. 38, № 3, с. 157.
49. Бабалян А. Г., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 3, с. 252.
50. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С. — Изв. АН Арм. ССР, ХН, 1965, т. 18, № 3, с. 262.
51. Ананян Э. С., Бабалян Г. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 393.
52. Бабалян А. Т., Ананян Э. С., Бабалян Г. Т. — ДАН Арм. ССР, 1973, т. 56, № 1, с. 27.
53. Бабалян А. Т., Тагмазян К. Ц., Бабалян Г. Т. — ДАН Арм. ССР, 1966, т. 42, № 1, с. 23.
54. Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1978, т. 14, вып. 12, с. 2502.