

54
A 83

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

В. И. ХУДАК

РЕАКЦИЯ 1,3 — ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОНОВЫХ ЭФИРОВ
(02.072 — Органическая химия)

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

Москва, 1971 г.

СК

Работа выполнена в Институте органической химии имени Н.Д.Зелинского АН СССР.

Научные руководители:

доктор химических наук В.А.Тартековский
кандидат химических наук И.Е.Членов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Н.С.Зефиров
кандидат химических наук Ю.И.Смушкевич

Ведущее научно-исследовательское учреждение -
Институт элементоорганических соединений АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересующихся темой диссертации, прислать свои отзывы и принять участие в заседании Ученого Совета, посвященного защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский пр.47).

Ориентировочная дата защиты " 25 мая 1972 г.
Дата рассылки автореферата " 19 " ноябрь 1971 г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР
кандидат хим. наук

(Г.И.Леви)

Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
A 83

В настоящее время большое внимание уделяется систематическому изучению реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения. Хотя история исследования этой реакции насчитывает лишь около 10 лет, уже сейчас она зарекомендовала себя как мощный синтетический метод, с помощью которого удалось создать большое число новых гетероциклических систем и, в ряде случаев, значительно упростить методы получения известных ранее гетероциклов.

Однако, в теоретическом плане реакция 1,3-дипольного циклоприсоединения исследована еще недостаточно. В частности, имеется очень мало сведений о влиянии заместителей, связанных с атомом, входящим в систему 1,3-диполя, на реакционную способность этого диполя. Малая изученность этой проблемы в значительной степени связана с тем, что синтез одностепенных 1,3-диполей с достаточно широким набором заместителей является весьма сложной задачей.

Кроме того, нестабильность большинства 1,3-диполей затрудняет кинетическое исследование реакции 1,3-циклоприсоединения.

Вместе с тем, следует отметить, что выяснение природы влияния заместителей в 1,3-диполе на его реакционную способность является важным фактором в понимании химизма реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения. Поэтому представляется весьма актуальным подбор модельных соединений, позволяющих подойти к разрешению этого вопроса. Настоящая работа, в основном, и посвящена решению этой задачи.

Учитывая требования, которым должны отвечать модельные соединения, мы пришли к выводу, что наиболее удобными объектами в этом отношении являются циклические нитроновые эфиры общей формулы $(\text{C}_n\text{H}_2)_n$ где n=1 или 2.



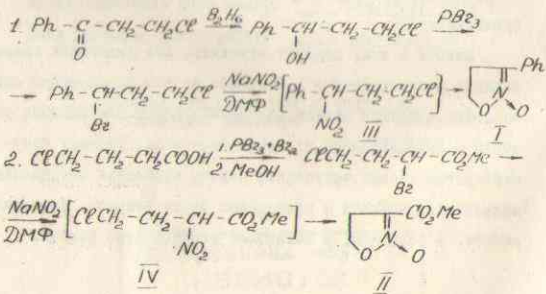
В этой связи в рамках общей задачи работы нами были исследованы следующие проблемы:

1. Разработка методов синтеза циклических нитроновых эфиров, имеющих определенный набор заместителей.
2. Вовлечение этих эфиров в реакции 1,3-циклоприсоединения с олефинами.
3. Определение кинетических параметров этих реакций.

Синтез 5-членных нитроновых эфиров и их поведение в реакции 1,3-циклоприсоединения

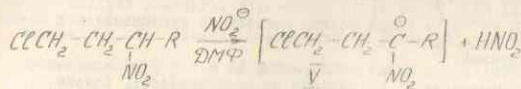
Исследование было начато с разработки методов синтеза ранее неизвестных N-окиси 3-фенилизоксазолина (I) и N-окиси 3-карботоксизоксазолина (II).

I и II получались по следующим схемам:



Обе схемы включают стадию замены брома на нитрогруппу при действии NaNO_2 в диметилформамиде (DMF) (реакция Корнблума). Было установлено, что при проведении этих реакций в обычных условиях, процесс не останавливается на получении III и IV, а происходит их циклизация в I и II соответственно. При этом выходы I и II составляют около 10% X).

Факт циклизации III и IV становится понятным, если учесть, что анион NO_2^- в DMF является достаточно сильным основанием, способным отщипнуть протон от углерода, связанного с нитрогруппой.

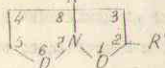


Образующийся анион V претерпевает характерную для подобного рода соединений внутримолекулярную циклизацию с образованием нитронового эфира. При этом NaNO_2 выводится из сферы реакции, что обуславливает невысокие выходы I и II. Кроме того, образующаяся азотистая кислота или продукты ее распада, по-видимому, равняют I и II. Поэтому мы увеличили количество нитрита натрия вдвое против обычно применяемого, а для связывания азотистой кислоты ввели в реакционную смесь соду. В результате такой модификации методики Корнблума выход N-окисей удалось увеличить в 3-4 раза.

Строение I и II подтверждено их ИК-спектрами ($\text{C}=\text{N}=\text{O}$), 1620 см^{-1}) и качественной реакцией (выделяет J из KJ X). Выходы нитроновых эфиров здесь и далее даны в расчете на соответствующие бромпроизводные.

уксусной кислоте).

Нам удалось ввести I и II в реакцию I,3-циклоприсоединения. Продукты реакции I и II с олефинами - замещенные изоксазолидинны - имеют общую формулу:



VI R=Ph, R'=H(a); Ph(b), CO₂Me (в);

VII R=CO₂Me, R'=Ph(a), CO₂Me (б).

ИК-спектры VI и VII содержат полосы поглощения, характерные для изоксазолидинового цикла (-O-N-O-, 1020-1060 см⁻¹), а также полосы поглощения функциональных заместителей.

Положение R' специально не исследовалось, однако строгая структурная направленность реакции I,3-циклоприсоединения нитроновых эфиров к несимметричным олефинам, установленная ранее, позволяет предполагать, что R' находится во втором положении бицикла.

Это предположение было подтверждено на примере VIII. ПМР-спектр этого соединения содержит систему типа ABX: квадруплет с δ = 5,45 м.д. (X-часть) и две квадруплета с δ = 2,95 м.д. и δ = 2,55 м.д. (AB-часть). Кроме того, в спектре ПМР имеется мультиплет в области с δ = 7,2 м.д. (фенильные протоны), мультиплет с δ = 4,02 м.д. (протоны -O-CH₂- группы) и мультиплет с δ около 2,5 м.д. (два протона H_α).

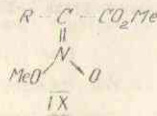
Такие величины химсдвигов, а также соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов X-части и

группировки -O-CH₂- (1:2) однозначно доказывает структуру VIII.

Полученные N-окиси изоксазолинов (I и II) оказались мало активными в реакции I,3-циклоприсоединения. Так для окончания реакции II с метилакрилатом при 20°C требуется 13 суток, а со стиролом около 2-х месяцев^{х)}. I оказалось еще более инертным - его реакция с метилакрилатом проходит лишь за 1,5 месяца. Циклоприсоединение I к стиролу и этилену при 20°C вообще провести не удалось - эти реакции идут лишь при нагревании.

Следует заметить, что выходы продуктов VI и VII невелики. Видимо, это связано с тем, что скорость реакции циклоприсоединения I и II к олефинам сопоставима со скоростью распада этих нитроновых эфиров. Поэтому для I и II нельзя получить точных кинетических данных, и, следовательно, пятичленные циклические нитроновые эфиры не могут служить модельными соединениями для изучения реакционной способности нитроновых эфиров в реакции I,3-циклоприсоединения к олефинам.

Интересно отметить, что реакционная способность пятичленных нитроновых эфиров значительно ниже, чем у линейных нитроновых эфиров с теми же заместителями - VIII и IX:



^{х)}Об окончании реакции судили по исчезновению в реакционной смеси исходной N-окиси (хроматография на Al₂O₃).

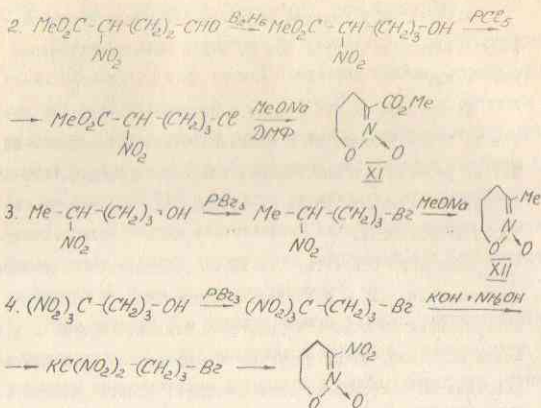
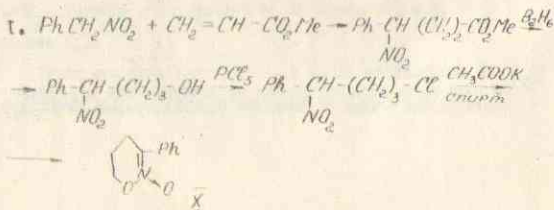
Действительно, реакция IX с метилакрилатом при 20°C проходит в течение одних суток, а реакция УШ - за четверо суток. Аналогичная картина наблюдается и при реакции нитроновых эфиров со стиролом. Таким образом, включение 1,3-системы нитронового эфира в пятичленный цикл понижает его реакционную способность в реакции 1,3-циклоприсоединения. Поскольку это явление ранее не наблюдалось ни на одном из типов 1,3-диполей, представлялось интересным выяснить, каким образом величина цикла влияет на реакционную способность нитроновых эфиров. С этой целью мы приступили к разработке методов синтеза шестичленных нитроновых эфиров типа



Синтез 6-членных нитроновых эфиров и их поведение в реакции 1,3-циклоприсоединения

Для синтеза шестичленных нитроновых эфиров мы применили реакцию внутримолекулярного O-алкилирования δ -галоиднитросоединений, которая ранее была известна на примере γ -галоиднитросоединений. При этом впервые были получены и охарактеризованы 8-окиси 4,5-дигидро-6Н-оксаэпине-1,2 с заместителями в 8-ом положении (X-XIII).

Схемы синтеза X-XIII представлены ниже.



Строение X-XIII было подтверждено ИК-спектрами и химическими превращениями этих соединений. ИК-спектры X-XIII содержат интенсивную полосу в области 1600 см⁻¹, характерную для фрагмента C=N→O, а также полосы поглощения, характерные для функциональных заместителей. X-XIII оказались значительно активнее в реакции 1,3-циклоприсоединения, чем их пятичленные аналоги. Так XI реагирует с метилакрилатом при 20°C в течение 4-5 часов, а со стиролом - в течение 3-х суток. В случае X реакция с метилакрилатом и стиролом завершается соответственно, за 7 и 11 суток.

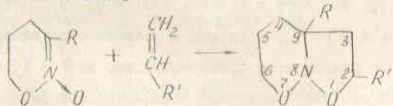
XIII оказалась наиболее реакционноспособной из всех исследованных нами нитроновых эфиров: реакция ее с метилакрилатом и стиролом завершается за несколько минут.

X, XI и XII в отличие от соответствующих N-оксидов оксазолиноид реагирует при 20°C и с неактивированными olefinami.

Таким образом, не только включение 1,3-системы нитронового эфира в цикл, но и величина цикла значительно влияет на реакционную способность нитроновых эфиров. Это явление, по-видимому, ранее не наблюдалось ни на одном из типов 1,3-диолов.

Интересно отметить, что XII по реакционной способности приближается к XI и значительно превосходит X. Так, при взаимодействии XII с метилакрилатом и стиролом при 20°C в течение 20 часов, выход аддуктов превышает 80%. При взаимодействии XII с хлористым аллилом аддукт удается получить с выходом не более 10%, что, по-видимому, связано с нестойкостью XII. Следует отметить, что XII является первым представителем нитроновых эфиров с алкильным заместителем при 1,3-системе, который удалось ввести в реакцию 1,3-циклоприсоединения.

Продукты реакции X-XII с olefinami являются производными новой гетероциклической системы бицикло-/4,8,0/-диокси-1,7-аза-6-нонано.



XIV R=Ph, R'=Ph(a), CO₂Me (б и в), CH₂Cl (г);

XV R=CO₂Me, R'=Ph(a), CO₂Me (б), CH₂Cl (в), (CH₂)₃-Me (г);

XVI R = Me, R' = Ph(a), CO₂Me (б), CH₂Cl (в);

XVII R = NO₂, R' = Ph(a), CO₂Me (б), (CH₂)₃-Me (в).

Строение этих продуктов подтверждено ИК и ПМР спектрами. ИК-спектры этих веществ содержат полосы, характерные для группировки -O-N-O (1040-1060 см⁻¹) и соответствующих функциональных заместителей. Спектры ПМР XIV-XVII хорошо согласуются с предложенными структурами (таблица I). Анализ спектров ПМР позволяет утверждать, что реакция 1,3-циклоприсоединения шестичленных нитроновых эфиров к olefinam имеет строгую структурную направленность (R' всегда находится во 2-ом положении бицикла).

При реакции X с метилакрилатом удалось зафиксировать образование 2-х пространственных изомеров, отличающихся взаимным расположением фенольной и карбоксильной групп (XIV б, в). В остальных случаях наличия изомеров установить не удалось.

Мы попытались синтезировать шестичленный нитроновый эфир с атомом водорода у углеродного атома 1,3-системы (XVIII) и исследовать его в реакции 1,3-циклоприсоединения. Хотя XVIII из-за его нестойкости нам не удалось охарактеризовать, возможность существования этого вещества была доказана получением его аддукта со стиролом. Для этого раствор Na-соли 1-нитро-4-хлорбутана в абсолютном диметилформамиде выдерживали с избытком стирола в течение 3-х суток и после соответствующей обработки выделяли продукт присоединения XVIII к стиролу

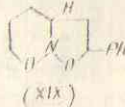
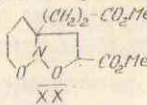


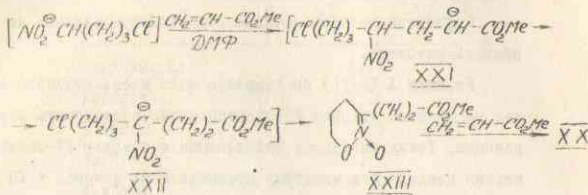
Таблица I

№ п/п	Широкий диапазонный эфир	R =	R' =	Химический сдвиг δ (от TMS) в п.д.		Протонная NMR и δ						
				NH	-OCH ₂ -(H _c)	-CO ₂ Me	-Me	-CH ₂ Cl				
1	XIVa	Ph	Ph	2,23	3,00	5,47	3,88	-	-	-	-	-
2	XIVb	Ph	CO ₂ Me	2,63	3,08	4,47	3,90	3,70	-	-	-	-
3	XIVc	Ph	CO ₂ Me	2,73	3,02	4,95	3,90	3,28	-	-	-	-
4	XIVd	Ph	CH ₂ Cl	2,63	2,83	4,78	3,87	-	-	-	-	3,63
5	XIVe	CO ₂ Me	Ph	2,68	2,68	5,58	3,87	3,62	-	-	-	-
6	XIVf	CO ₂ Me	CO ₂ Me	2,75	2,75	4,91	3,81	3,65	-	-	-	-
7	XIVg	CO ₂ Me	CH ₂ Cl	2,53	2,53	4,78	3,97	3,68	-	-	-	3,47
8	XIVa	Me	Ph	1,90	2,68	5,53	3,75	-	-	-	1,03	-
9	XIVb	Me	CO ₂ Me	1,85	2,45	4,71	3,51	3,45	-	-	0,87	-
10	XIVc	Me	CH ₂ Cl	1,95	2,83	4,57	3,86	-	-	-	1,18	3,68

В случае применения в этой реакции в качестве дипольрофала метилакрилата нам удалось с выходом около 1% выделить продукт следующего строения.



Получение XX можно объяснить следующей схемой:



Первая стадия реакции включает обычное присоединение по Михаэлю, но поскольку реакция ведется в апротонном растворителе, образующийся анион XXI претерпевает перегруппировку с 1,3-переносом протона и образованием более стабильного аниона XXII, который далее циклизуется в XXIII. Маленький выход XX можно объяснить тем, что, поскольку реакция ведется в избытке метилакрилата, то XXI и XXII могут взаимодействовать с ним, что почти исключает образование XX. Чтобы обойти эту трудность мы прибавляем к раствору натриевой соли 1-нитро-4-хлороурана в DMF сначала эквимолекулярное количество метилакрилата и, после выдержки в течение 3-х часов, добавили еще 3-х кратный избыток метилакрилата. При такой процедуре выход XX удалось увеличить до 3%.

Строение XIX и XX подтверждено элементарным анализом, ИК и ПМР спектрами. ИК и ПМР спектры XIX и XX имеют вид, аналогичный спектрам XIV-XVII.

Кинетическое исследование реакции шестичленных нитроновых эфиров с олефинами.

Кинетическое исследование проводилось методом УФ-спектроскопии по убыли оптической плотности X-ЛД, имеющих интенсивную полосу поглощения в области 200-300 нм.

Обработка экспериментальных данных проводилась по обычной методике.

Реакция X (R=Ph) со стиролом идет очень медленно и нам не удалось методом УФ-спектроскопии исследовать эту реакцию. Также оказалось невозможным с помощью УФ-спектроскопии исследовать кинетику присоединения стирола к XII (R=Me), так как поглощение стирола значительно превосходит поглощение XII. Однако для этой реакции нам удалось получить константу скорости при одной температуре (34,0°), используя метод ПМР-спектроскопии.

Поскольку определение константы скорости для этого случая удалось выполнить с небольшой точностью, что связано с недостаточной чувствительностью спектрометра ПМР (отношение сигнал-шум), мы исследовали эту реакцию лишь при одной температуре (34,0°С). Кроме того, из-за невысокой разрешающей способности спектрометра ПМР, мы были вынуждены использовать стирол и в качестве растворителя, вместо диоксана. Слабая зависимость скорости реакции 1,3-циклопри-

соединения от растворителя позволяет утверждать, что полученная константа скорости будет мало отличаться от константы скорости этой реакции в диоксане.

В подтверждение вышесказанному мы приводим полученные нами константы скорости реакции XIII (R=NO₂) с метилакрилатом в различных растворителях (таблица 2).

Таблица 2

Растворитель	$k_2 \cdot 10^3$ л.моль ⁻¹ сек ⁻¹
Ацетонитрил	1,63
Диоксан	1,79
Бензол	1,99
DMF	2,10
Метанол	3,58

Результаты кинетических измерений представлены в таблице 3.

Следует отметить, что реакция нитроновых эфиров с олефинами подчиняется общим закономерностям реакций 1,3-циклоприсоединения: слабая зависимость скорости реакции от растворителей и большая отрицательная энтропия активации.

Данные для реакций с метилакрилатом мы попытались обработать по δ -f методике. При этом обнаружилось, что ни по одной из шкал δ не удается добиться удовлетворительной корреляции со всеми константами скорости.

Таблица 3

Шифр И-окси- + олофан	R	t°C	Концентрация г/л, мг/л	Концентрация г/л, мг/л	Концентрация г/л, мг/л	K ₂ л. моль ⁻¹ сек ⁻¹	ΔH # ккал/моль	Оценочная температура	ΔS # ккал/град	Оценочная температура
X + Метил- акрилат	Ph	35,6	6,4·10 ⁻³	1,6	5,75±0,24·10 ⁻⁶	13,8	0,4	-37,3	1,4	
		42	5,2·10 ⁻³	1,7	9,04±0,66·10 ⁻⁶					
		48	5,6·10 ⁻³	1,6	1,43±0,03·10 ⁻⁵					
XII + Метил- акрилат	Me	25	4,4·10 ⁻³	0,21	9,48±1,20·10 ⁻⁵	13,0	1,0	-33,2	3,3	
		35,6	5,8·10 ⁻³	0,20	2,25±0,08·10 ⁻⁴					
		42	5,9·10 ⁻³	0,21	3,01±0,12·10 ⁻⁴					
XI + CO ₂ Me Метил- акрилат	CO ₂ Me	22,4	5,8·10 ⁻³	0,50	1,68±0,10·10 ⁻⁴	11,1	0,3	-38,3	1,1	
		35,6	1,9·10 ⁻³	0,21	3,78±0,06·10 ⁻⁴					
		40	1,4·10 ⁻³	0,16	5,64±0,03·10 ⁻⁴					
		48	1,8·10 ⁻³	0,03	8,31±0,05·10 ⁻⁴					

Продолжение таблицы 3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
											1
XIII + Метил- акрилат	NO ₂	20	3,5·10 ⁻⁴	0,20	8,98±0,01·10 ⁻⁴	11,5	0,1	-33,1	0,3		
		25	2,8·10 ⁻⁴	0,06	1,27±0,01·10 ⁻³						
		30	3,4·10 ⁻⁴	0,11	1,79±0,01·10 ⁻³						
		35,6	3,3·10 ⁻⁴	0,06	2,56±0,01·10 ⁻³						
XII + Стил- дол	Me	34	0,39	8,3	2,37±0,51·10 ⁻⁶	-	-	-	-		
XI + Стил- дол	CO ₂ Me	21,6	2,4·10 ⁻²	0,70	1,00±0,08·10 ⁻⁵	14,9	1,2	-30,9	4		
		35,6	2,5·10 ⁻²	0,57	2,45±0,16·10 ⁻⁵						
		48	9,8·10 ⁻³	0,3	8,14±0,30·10 ⁻⁵						
		55	1·10 ⁻²	0,29	1,45±0,09·10 ⁻⁴						
XIII + Стил- рол	NO ₂	20	3,7·10 ⁻⁴	0,35	2,41±0,02·10 ⁻⁴	14,0	0,7	-27,4	2,3		
		25	3,8·10 ⁻⁴	0,1	3,50±0,03·10 ⁻⁴						
		30	4,3·10 ⁻⁴	0,12	5,18±0,07·10 ⁻⁴						
		35,6	3,4·10 ⁻⁴	9,5·10 ⁻²	8,56±0,14·10 ⁻⁴						
XI + Стил- рол	CO ₂ Me	35,6	1,8·10 ⁻³	1,17	4,27±0,26·10 ⁻⁶	15,3	0,4	-33,5	1,2		
		42	3,4·10 ⁻³	1,46	7,64±0,15·10 ⁻⁶						
		48	2,8·10 ⁻³	1,48	1,22±0,03·10 ⁻⁵						
		55	2,6·10 ⁻³	1,57	2,91±0,08·10 ⁻⁵						

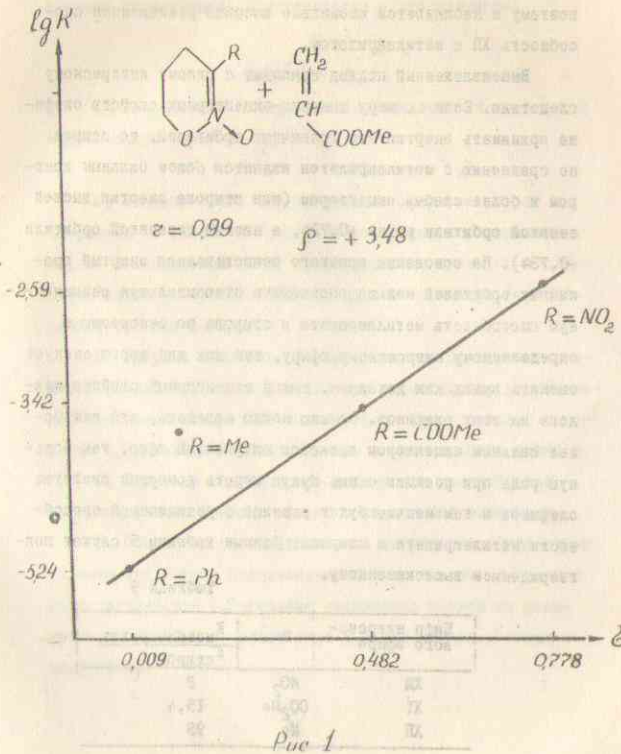
Однако при использовании δ Геммета удается получить корреляцию по трем точкам ($R=NO_2$, CO_2Me и Ph). Зависимость представлена на рисунке 1. Точка для $R=Me$ сильно выпадает. Об"яснение повышенной реакционной способности XII ($R=Me$) наименьшими пространственными требованиями этого заместителя является, по-видимому, несостоятельным. Действительно, если бы дело было в пространственном эффекте заместителя R , то отношение констант скоростей XIII к XII и XI к XII не должно было бы сильно изменяться при переходе от стирола к метилакрилату. Как видно из таблицы 4, эти отношения меняются довольно значительно.

Таблица 4

R и R'	$\frac{K_R MA}{K_{R'} MA}$	$\frac{K_R Cl}{K_{R'} Cl}$
$R = NO_2, R' = Me$	11,4	861
$R = CO_2Me, R' = Me$	1,68	10,3

Полученные результаты можно об"яснить различием в донорно-акцепторных свойствах партнеров реакции. XI и XIII ($R=CO_2Me$ и NO_2), по-видимому, являются явными акцепторами, XII ($R=Me$) - донором, а X занимает промежуточное положение. Поэтому при реакциях с XI и XIII основную роль должны играть донорные свойства олефинов, а при реакциях с XII их акцепторные свойства.

Если за меру донорных свойств метилакрилата принять энергию его высшей занятой орбитали (+1,069), а за меру



Центральная научная
 Библиотека
 Академии наук Киргизской ССР

акцепторных свойств энергии его высшей незанятой орбитали (-0,427), то можно заключить, что метилакрилат является значительно более сильным акцептором, чем донором. Именно поэтому и наблюдается аномально высокая реакционная способность XII с метилакрилатом.

Вышеизложенный подход приводит к одному интересному следствию. Если за меру донорно-акцепторных свойств oleфи-на принимать энергию его граничных орбиталей, то стирол по сравнению с метилакрилатом является более сильным донором и более слабым акцептором (для стирола энергия высшей занятой орбитали равна +0,784, а высшей незанятой орбитали -0,784). На основании простого сопоставления энергий граничных орбиталей нельзя определить относительную реакционную способность метилакрилата и стирола по отношению к определенному нитроновому эфиру, так как для этого следует оценить вклад как донорных, так и акцепторных свойств каждого из этих oleфинов. Однако можно полагать, что чем более сильным акцептором является нитроновый эфир, тем большую роль при реакции с ним будут играть донорные свойства oleфинов и тем меньше будет разница в реакционной способности метилакрилата и стирола. Данные таблицы 5 служат подтверждением вышесказанному.

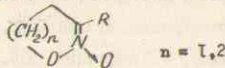
Таблица 5

Шифр нитро- вого эфира	R	R метилакрилат
		R стирол
XII	NO ₂	8
XI	CO ₂ Me	15,4
XI	Me	95

Таким образом можно отметить, что объяснение реакционной способности нитроновых эфиров, основанное на рассмотрении донорно-акцепторных свойств партнеров реакции, находит качественное подтверждение в эксперименте.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза циклических нитроновых эфиров общей формулы



2. Показано, что эти нитроновые эфиры реагируют с oleфинами по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения; в случае шестичленных (n=2) эфиров реакция приводит к получению новой гетероциклической системы - бицикло-/4,3,0/-диокса-1,7-аза-8-янона.

3. Впервые показано влияние величины цикла, включающего 1,3-систему на ее реакционную способность; установлено, что шестичленные нитроновые эфиры более активны в реакции 1,3-циклоприсоединения, чем их пятичленные аналоги.

4. Получены кинетические данные для реакций ряда шестичленных нитроновых эфиров с некоторыми oleфинами.

5. Показано, что шестичленные нитроновые эфиры могут служить модельными соединениями для исследования влияния заместителей при 1,3-системе нитроновых эфиров на реакционную способность этого гетеро-1,3-диполя при реакции с oleфинами.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. И.Е.Членов, В.И.Худак, В.А.Тартаковский, С.С.Новиков, Изв.АН СССР, Сер.хим., 1969, 2286.
2. И.Е.Членов, В.И.Худак, Б.М.Колымегина, Н.С.Морозова, В.А.Тартаковский, Изв.АН СССР, Сер.хим., 1970, 1807.
3. И.Е.Членов, Н.С.Морозова, В.И.Худак, В.А.Тартаковский, Изв.АН СССР, Сер.хим., 1970, 2641.
4. И.Е.Членов, В.И.Худак, В.А.Тартаковский, Изв.АН СССР, Сер.хим., 1971, в печати.
5. Н.С.Морозова, В.И.Худак, АН СССР Ордена Ленина ВХЗ, Конференция молодых ученых по физической химии, химической физике и физике твердого тела, посвященная 100-летию со дня рождения В.И.Ленина, Черноголовка, 1970, стр.38.

Т 1.519 22.10.71

Сек. 202 Тпр.200

Тш. ВНИОНИТ Мел.Колхозский пер. д.4