

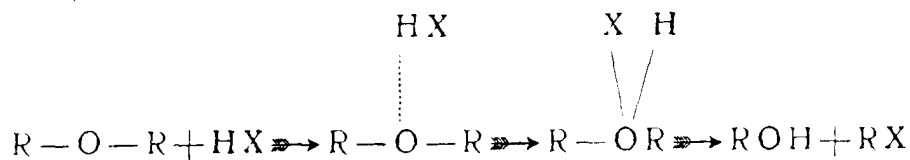
Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова-Шульц и А. Н. Кочнева

Скорость реакции некоторых эфиров минеральных кислот с пиридином.

Из лаборатории Органической химии Сибирского Технологического Института.

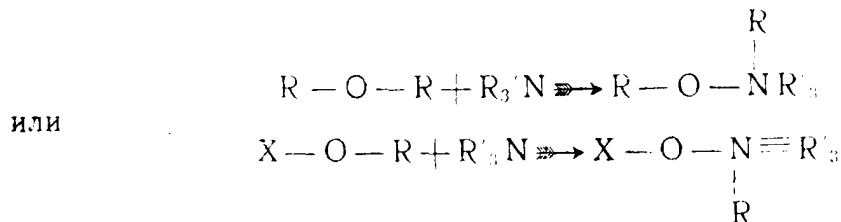
Измерение скорости расщепления эфиров третичными аминами является принципиально одним из лучших способов определения прочности связи органических радикалов с кислородом. При других методах обыкновенно приходится иметь дело со сложными процессами, протекающими в несколько стадий, и общая скорость процесса зависит от каждой из этих ступеней. Например, очень удобная в экспериментальном отношении реакция отщепления углеводородного радикала действием галоидоводородной кислоты на самом деле представляет комбинацию по крайней мере двух, а, вероятно, и большего числа реакций.

Ганч¹⁾ пишет



Этим, конечно, очень затрудняется использование результатов опыта для теоретических выводов.

С третичными аминами довольно вероятно простое расщепление:

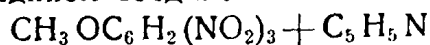


и трудно представить промежуточную реакцию. Поэтому весьма интересно было бы исследовать на скорость расщепления аминами возможно большее число эфиров, как простых, так и сложных, с разнообразными спиртовыми и кислотными радикалами.

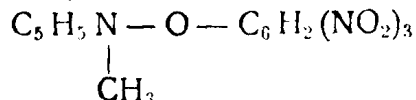
Однако широкому применению метода мешает ряд препятствий. Прежде всего амины являются слишком слабым реагентом, чтоб разорвать связь радикала с кислородом во многих эфирах. Из простых эфиров с заметной скоростью реагируют только те, у которых один радикал сильно электроотрицателен (они приближаются в этом отношении к сложным).

¹⁾ А. Hantzsch, Ber. 58, 612—41 (1925).

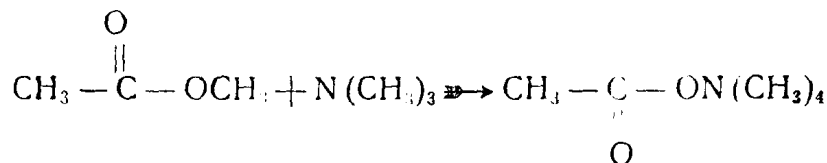
В литературе есть указание¹⁾ на эфиры тринитрофенола. Тринитроанизол дает с пиридином соединение состава:



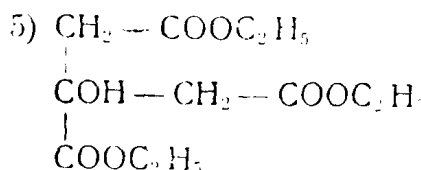
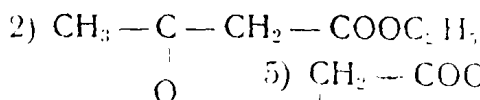
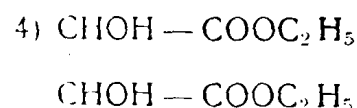
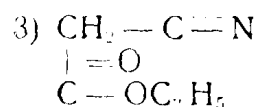
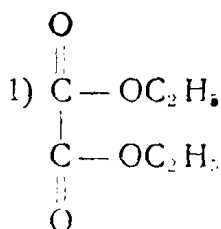
Из нескольких возможных для этого вещества структурных формул одна представляет его как продукт присоединения тринитрофенилметилового эфира к пиридину с разрывом связи между метилом и кислородом:



Электроотрицательный характер кислотного радикала делает сложные эфиры более активными и по отношению к третичным аминам. Так уксуснометиловый эфир при нагревании с триметиламином дает уксуснокислый тетраметиламмоний²⁾:



Однако для сравнения прочности связи различных углеводородных радикалов с кислородом путем определения скорости отщепления этих радикалов действием аминов эфиры органических кислот оказываются мало пригодными. Нами были поставлены опыты со следующими веществами:



Эти соединения были смешаны в эквимолекулярных количествах с пиридином и оставлены при обыкновенной температуре в запаянных пробирках.

Но даже после стояния в течение 3—4-х лет образования солей не удалось констатировать. Таким образом эфиры даже сравнительно сильных органических кислот слишком мало активны по отношению к аминам³⁾ (конечно, третичным, так как первичные и вторичные будут реагировать иначе). То же самое найдено для слабых неорганических кислот.

¹⁾ Michele Giua, C. 1921 III 1274.

²⁾ R. Willstätter, W. Kahn, 35, 2757 (1902).

³⁾ С заметной скоростью они реагируют только при нагревании. (R. Willstätter, W. Kahn, Ber. (1902) 35. 2757.

Метилловый, этиловый и изоамиловый эфиры борной кислоты не

Все это заставило ограничить настоящую работу изучением эфиров только самых сильных, почти исключительно минеральных кислот. Были взяты: метилнитрат, этилнитрат, изоамилнитрат, диметилсульфат, диэтилсульфат, этиловый эфир бензолсульфоновой кислоты. В качестве расщепляющего реагента взяли пиридин.

В работе Л. Н. Дьяконовой-Шульц и А. С. Клоковой установлено, что метиловый, этиловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры азотной кислоты с третичными аминами при обыкновенной температуре или на песчаной бане дают только аммониевые соли и таким образом реакция, действительно, может служить для определения прочности связи этих углеводородных радикалов с кислородом.

Для анионов NO_3^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ и $\text{R}-\text{OSO}_3^-$) точное количественное определение значительно сложнее, чем для галоидов. Поэтому в настоящей работе, имеющей предварительный характер, мы ограничились лишь приблизительным определением хода реакции. Смесь пиридина с исследуемым эфиром, иногда с прибавлением растворителя, наливалась в градуированную пробирку или цилиндр. При медленно реагирующих веществах пробирка запаивалась.

¹⁾ Л. Н. Дьяконова-Шуляц и А. С. Клокова „Исследование продуктов реакции сложных эфиров минеральных кислот с третичными аминами“. Работа в печати.

3) Я. И. Михайленко и Н. А. Кудряшева, „Сообщения о научно-технических работах республики“. 6. 60.

5) Сульфаты, даже наиболее активный диметилсульфат, легко отдают только один водородный остаток, так что в обычных условиях реакция не доходит до образования окислительной аммониевой соли.

средней активности опыты проводились и в растворе и без растворителя. Концентрация растворов большей частью была 1 гр. мол. на литр, иногда 2,6 гр. мол. на литр; 0,85 гр. мол. и 0,8 гр. мол. на литр. Пиридин и эфир брались всегда в эквимолекулярных отношениях.

В следующих таблицах даны результаты отдельных опытов и числа средней относительной активности эфиров, при чем за единицу принята половина скорости реакции при диэтилсульфате; он изучен при наиболее разнообразных условиях, а так как у $(C_2H_5)_2SO_4$ оба радикала отрываются с одинаковой легкостью, то для сравнения полученные числа приходится разделить пополам. В виду малой точности определений, константы не вычислялись, а сравнение скоростей производилось по промежуткам времени, в течение которых реагирует одинаковый % вещества.

В сводных таблицах приведены еще числа, выражающие активность галоидных соединений с теми же радикалами¹⁾.

ОПЫТЫ БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЯ:

$C_2H_5ONO_2$	Продолжительность опыта	75 д.	151 д.	225 д.	254 д.	326 д.	365 д.
	% прореагир. вещества	19	38	52	61	67	78
	Продолжительность опыта	438 д.	557 д.	652 д.	938 д.		
	% прореагир. вещества	80	86	89	98		

$iC_5H_{11}ONO_2$	Продолжительность опыта	100 д.	180 д.	240 д.	350 д.	480 д.	635 д.	830 д.
	% прореагир. вещества	10	15	20	30	40	50	60

$(C_2H_5)_2SO_4$	Продолжительность опыта	10 м.	18 м.	28 м.	43 м.	60 м.	90 м.
	% прореагир. вещества	30.2	42.8	51.8	65.1	71.3	80.5
	Продолжительность опыта	130 м.	160 м.	300 м.	360 м.	430 м.	730 м.
	% прореагир. вещества	84.0	89.5	92.4	96.5	99.3	100

¹⁾ Из еще не опубликованной работы.

ОПЫТЫ В БЕНЗОЛЬНОМ РАСТВОРЕ

CH ₃ ONO ₂ концентр. 2,6 N	Продолжитель- ность опыта	1 д.	2 д.	3 д.	4 д.	5 д.	6 д.	7 д.	8 д.
	% прореагир. вещества	1.64	2.87	4.31	6.97	8.61	10.7	13.9	16.4
	Продолжитель- ность опыта	9 д.	10 д.	11 д.	12 д.	13 д.	14 д.	15 д.	17 д.
	% прореагир. вещества	18.9	21.3	23.8	25.8	27.05	28.7	30.3	33.6
	Продолжитель- ность опыта	20 д.	23 д.	27 д.	30 д.	35 д.	40 д.	48 д.	55 д.
	% прореагир. вещества	38.5	42.6	46.4	50.8	55.7	60.0	67.2	69.7
	Продолжитель- ность опыта	60 д.	75 д.	80 д.	90 д.	100 д.	192 д.	295 д.	
	% прореагир. вещества	72.1	76.2	80.3	84.6	86.1	98.3	100.2	

C ₂ H ₅ ONO ₂ концентр. 2,6 N	Продолжительность опыта	163 д.	550 д.
	% прореагир. ве- щества	15	35

C ₂ H ₅ ONO ₂ концентр. 1 N	Продолжительность опыта	372 д.
	% прореагир. ве- щества	16.8

(CH ₃) ₂ SO ₄ концентр. 1 гр. мол. литр	Продолжитель- ность опыта	7 м.	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	15 м.	20 м.	25 м.
	% прореагир. вещества	18	24	27	30	33.2	36	42	48
	Продолжитель- ность опыта	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.	55 м.	65 м.	75 м.
	% прореагир. вещества	54	57	60	63	66	66	69	72
	Продолжитель- ность опыта	85 м.	95 м.	105 м.	125 м.	145 м.	20 ч.		
	% прореагир. вещества	75	78	81	81	81	96.2		

$(C_2H_5)_2SO_4$ концентр. 2,6 гр. мол. литр	Продолжительность опыта	1 ч.	1,05 ч.	1,22 ч.	2,9 ч.	3,12 ч.
	% прореагир. вещества	30	36	43	60	69
	Продолжительность опыта	17,7 ч.	23,7 ч.	26,7 ч.	42,2 ч.	164,7 ч.
	% прореагир. вещества	86	93	96	96	98

$(C_2H_5)_2SO_4$ концентр. 1 гр. мол. литр	Продолжительность опыта	18 ч.	21 ч.	27 ч.	42 ч.	66 ч.	90 ч.	114 ч.	165 ч.
	% прореагир. вещества	36.4	45.5	50.0	59	73	82	86	91

$(C_2H_5)_2SO_4$ концентр. 0,8 гр. мол. литр	Продолжит. опыта	26 ч.	45 ч.	54 ч.	61 ч.	89 ч.	112 ч.	156 ч.	203 ч.	280 ч.
	% прореаг. вещества	26	40	45	51	60	66	74	78	84
	Продолжит. опыта	304 ч.	514 ч.	888 ч.	1224 ч.	1416 ч.	1632 ч.	1896 ч.	2316 ч.	
	% прореаг. вещества	90	93	95	96	96,8	97,5	99	99,5	

$C_6H_5SO_2O_2CH$ концентр. 0,85 гр. мол. литр	Продолжительность опыта	2 д.	3 д.	5 д.	7 д.	10 д.	11 д.	17 д.
	% прореагир. вещества	4,5	6	12	19	28	38	42
	Продолжительность опыта	19 д.	23 д.	26 д.	33 д.	38 д.	42 д.	52 д.
	% прореагир. вещества	46	53	58	66	70,7	72	77
	Продолжительность опыта	68 д.	82 д.	90 д.	99 д.	110 д.	110 д.	
	% прореагир. вещества	85	89	92,4	95	97	98,4	

ОПЫТЫ В m-КСИЛОЛЕ:

(CH ₃) ₂ SO ₄	Продолжит. опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	5,5 м.	6 м.	7 м.	8 м.
	% прореаг. вещества	6	18	24	30	39	42	45	48	51
	Продолжит. опыта	11 м.	15 м.	20 м.	25 м.	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	55 м.
	% прореаг. вещества	51	54	60	63	66	69	72	75	78
	Продолжит. опыта	65 м.	75 м.	90 м.	120 м.	150 м.	6 ч.	22 ч.		
	% прореаг. вещества	81	84	87	90	90	93	94.5		

ОПЫТЫ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ:

(CH ₃) ₂ SO ₄	Продолжительность опыта	5 м.	5,5 м.	6 м.	6,5 м.	7 м.	8 м.	9 м.	10 м.
	% прореагир. вещества	3	18	30	36	42	48	54	57
	Продолжительность опыта	11 м.	12 м.	15 м.	20 м.	25 м.	30 м.	40 м.	70 м.
	% прореагир. вещества	60	60	66	69	72	72	75	78
	Продолжительность опыта	110 м.	150 м.	205 м.	250 м.	5 ч.	20 ч.		
	% прореагир. вещества	78	80	84	87	90	98		

ОПЫТЫ В ЭТИЛЕНХЛОРИДЕ

(CH ₃) ₂ SO ₄	Продолжит. опыта	3 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	6 м.	7 м.	8 м.	10 м.	12 м.
	% прореаг. вещества	6	12	15	18	24	36	54	66	66
	Продолжит. опыта	14 м.	16 м.	20 м.	25 м.	30 м.	40 м.	50 м.	60 м.	
	% прореаг. вещества	78	81	84	87	90	96.2	96.2	96.2	

ОПЫТЫ В ЭТИЛИДЕНХЛОРИДЕ

(CH ₃) ₂ SO ₄	Продолжитель- ность опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	5,5 м.	6 м.	7 м.
	% прореагир. вещества	6	12	18	21	27	30	36	42
	Продолжитель- ность опыта	8 м.	9 м.	10 м.	11 м.	13 м.	15 м.	17 м.	20 м.
	% прореагир. вещества	45	48	48	51	51	54	57	60
	Продолжитель- ность опыта	23 м.	25 м.	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.	60 м.
	% прореагир. вещества	63	69	69	72	75	78	78	81
	Продолжитель- ность опыта	70 м.	80 м.	100 м.	120 м.	150 м.	180 м.	210 м.	
	% прореагир. вещества	87	87	90	96.2	96.2	96.2	—	
	Продолжитель- ность опыта								
	% прореагир. вещества								
	Продолжитель- ность опыта								
	% прореагир. вещества								

ОПЫТЫ В ХЛОРИСТОМ ИЗОАМИЛЕ

(CH ₃) ₂ SO ₄	Продолжитель- ность опыта	11 м.	13 м.	15 м.	17 м.	19 м.	21 м.	22 м.	24 м.
	% прореагир. вещества	6	9	9	12	12	18	21	24
	Продолжитель- ность опыта	26 м.	28 м.	30 м.	32 м.	35 м.	38 м.	40 м.	45 м.
	% прореагир. вещества	27	30	33	36	39	42	45	48
	Продолжитель- ность опыта	50 м.	55 м.	60 м.	70 м.	80 м.	90 м.	100 м.	110 м.
	% прореагир. вещества	54	57	63	66	72	75	78	81
	Продолжитель- ность опыта	120 м.	150 м.	170 м.	190 м.	220 м.	4 ч.	5 ч.	
	% прореагир. вещества	84	87	90	90	96.2	96.2	96.2	
	Продолжитель- ность опыта								
	% прореагир. вещества								
	Продолжитель- ность опыта								
	% прореагир. вещества								

ОПЫТЫ В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

$(CH_3)_2 SO_4$	Продолжительность опыта	2 м.	2,5 м.	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	46 м.
	% прореагир. вещества	3	12	18	24	30	42	48	51
	Продолжительность опыта	7 м.	8 м.	9 м.	11 м.	14 м.	17 м.	22 м.	27 м.
	% прореагир. вещества	54	57	60	63	66	69	75	78
	Продолжительность опыта	32 м.	37 м.	42 м.	50 м.	60 м.	80 м.	105 м.	130 м.
	% прореагир. вещества	84	84	87	90	93	96,4	96,4	96,4

ОПЫТЫ В ЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ:

$(CH_3)_2 SO_4$	Продолжительность опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	6 м.	7 м.	8 м.
	% прореагир. вещества	3	6	6	12	15	18	21	21
	Продолжительность опыта	9 м.	10 м.	11 м.	13 м.	15 м.	17 м.	19 м.	21 м.
	% прореагир. вещества	24	24	27	30	33	36	37	42
	Продолжительность опыта	23 м.	25 м.	27 м.	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.
	% прореагир. вещества	45	48	51	51	57	63	69	72
	Продолжительность опыта	55 м.	65 м.	75 м.	85 м.	110 м.	170 м.	230 м.	24 ч.
	% прореагир. вещества	72	75	78	81	84	84	87	96,2

ОПЫТЫ В АЦЕТОФЕНОНЕ

$(CH_3)_2 SO_4$	Продолжительность опыта	2 м.	2,5 м.	3 м.	3,5 м.	4 м.	5 м.	6 м.
	% прореагир. вещества	3	12	18	30	36	42	48
	Продолжительность опыта	7 м.	8 м.	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	13 м.
	% прореагир. вещества	57	57	66	72	78	81	84
	Продолжительность опыта	14 м.	15 м.	17 м.	20 м.	25 м.	30 м.	40 м.
	% прореагир. вещества	87	90	93	96,2	96,2	97,7	97,7

ОПЫТЫ В ЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ:

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжит. опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	5,5 м.	6 м.	7 м.	8 м.
	% прореаг. вещества	6	9	24	30	45	60	72	81	84
	Продолжит. опыта	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	14 м.	17 м.	20 м.	30 м.	40 м.
	% прореаг. вещества	87	90	93	95	96,2	96,2	96,2	99,3	99,3

ОПЫТЫ В ИЗОАМИЛНИТРАТЕ:

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжит. опыта	10 м.	11 м.	12 м.	13 м.	14 м.	15 м.	17 м.	20 м.	25 м.
	% прореаг. вещества	3	6	6	9	9	12	12	12	15
	Продолжит. опыта	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.	55 м.	60 м.	65 м.	70 м.
	% прореаг. вещества	21	24	30	36	39	42	48	54	60
	Продолжит. опыта	80 м.	100 м.	115 м.	130 м.	150 м.	180 м.	210 м.	4 ч.	
	% прореаг. вещества	66	69	72	75	81	87	90	95,8	

ОПЫТЫ В НИТРОБЕНЗОЛЕ:

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжит. опыта	1 м.	1,5 м.	2 м.	2,5 м.	3 м.	3,5 м.	4 м.	5 м.	6 м.
	% прореаг. вещества	12	24	36	42	48	54	60	60	72
	Продолжит. опыта	7 м.	8 м.	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	14 м.	17 м.	20 м.
	% прореаг. вещества	75	78	81	84	87	90	93	96,9	96,9

Относительная скорость реакций различных эфиров и галогидных соединений с пиридином

Относительная скорость реакции сульфатов с пиридином в разных растворителях (конц. 1)

Без растворителя		В бензольном растворе ¹⁾		Растворитель	(CH ₃) ₂ SO ₄	(C ₂ H ₅) SO ₄
CH ₃ Br	0,85	CH ₃ I	2,0	C ₂ H ₆	1	1
CH ₃ I	1,8	CH ₃ ONO ₂	5,1.10 ⁻³	m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	2,7	1,5
C ₂ H ₅ Cl	4,5.10 ⁻⁵	1/2 (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	71	CCl ₄	2,4	1,96
C ₂ H ₅ Br	1,1.10 ⁻²	C ₂ H ₅ Br	1,8.10 ⁻²	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	2,4	—
C ₂ H ₅ I	7,5.10 ⁻²	C ₂ H ₅ I	1,1.10 ⁻¹	CH ₂ -CHCl ₂	2,0	—
C ₂ H ₅ ONO ₂	1,5.10 ⁻⁴	C ₂ H ₅ ONO ₂	2,1.10 ⁻⁴	iC ₄ H ₉ Cl	0,45	—
1/2 (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	1	1/2 (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	1	C ₂ H ₅ Cl	3,3	2,3
iC ₅ H ₁₁ Cl	3,5.10 ⁻⁶	C ₂ H ₅ SO ₂ OC ₂ H ₅	2,2.10 ⁻¹	(C ₂ H ₅) ₂ O	0,93	1,2
iC ₅ H ₁₁ Br	2,2.10 ⁻³			C ₂ H ₅ COCH ₃	3,3	—
iC ₅ H ₁₁ ONO ₂	5.10 ⁻⁵			iC ₄ H ₉ ONO ₂	0,55	—
iC ₅ H ₁₁ I	7,5.10 ⁻³			C ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	3,3	2,3
				C ₂ H ₅ NO ₂	3,8	—

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Нами изучено слишком мало эфиров, чтобы можно было сделать какие-либо теоретические выводы.

Поставленные опыты не дают даже возможности определенно решить, какого типа разрыв связи—ионный или нейтральный происходит в данном случае. Исследованы соединения трех радикалов—метила, этила и изоамила. Если принять скорость реакции для этиловых эфиров за единицу и взять азотнокислые и сернокислые эфиры, а также углегалоидоводороды с пиридином, то получим следующие числа:

Скорость реакции $RX \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{N}}$
при X =

R	Cl	Br	I	NO	FO SO
CH ₃	—	5	21	21	71
C ₂ H ₅	1	1	1	1	1
iC ₅ H ₁₁	0,062	0,20	0,1	0,33	—

1) Большая часть соединений сравнивались при концентрации $\frac{1 \text{ гр. мола}}{\text{литр.}} \text{CH}_3\text{ONO}_2$ и C₆H₅SO₂OC₂H₅ брались при других концентрациях и сравнены с раствором диэтилсульфата таких же концентраций

Измерение скорости действия алкоголятов на галоидные соединения¹⁾ и скорости разложения простых фениловых эфиров²⁾ и эфиров уксусной кислоты³⁾ бромистым водородом дают:

R	Относительная скорость реакции с CH_3ONa		Относительная скорость реакции с HBr	
	RBr	RI	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OR}$	CH_3COOR
CH_3	11.3	6.0	2.4	6.3
C_6H_5	1	1	1	1
$i\text{C}_4\text{H}_9$	0.088	0.29	0.59	0.32

Реакция галоидных соединений с аминами является, как указывалось прежде⁴⁾, типичной для ионного разрыва связи; взаимодействие с алкоголятами протекает преимущественно по нейтральному типу; еще резче этот тип распада выражен, как показывают числа таблицы, при разложении эфиров галоидоводородами.

Измерение скорости взаимодействия нитратов и сульфатов с пиридином, если судить по соотношениям между метилом и этилом, подходит к ионному типу, но при изоамиловых эфирах наблюдаются колебания.

Наиболее интересным результатом работы является сравнение подвижности различных кислотных остатков:

R	$\text{t} = \text{Cl}$	Br	I	NO_2	ROSO_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$
CH_3 по опыт. в бензольном растворе	—	270	570	1	$15 \cdot 10^4$	—
C_2H_5 по опыт. без растворителя	0.3	73	500	1	$6.7 \cdot 10^4$	—
C_2H_5 по опыт. в бензольном растворе	—	34	260	1	$1.4 \cdot 10^5$	4.20
$i\text{C}_4\text{H}_9$ по опыт. без растворителя	0.07	14	150	1	—	—

За единицу принята активность группы NO_2 .

Как видно из приведенных здесь чисел, ряд активностей получается такой:



Нитраты по скорости реакции с пиридином несколько превосходят хлориды, но сильно уступают бромидам.

Группа $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ близка по своей подвижности к I.

Особенно выделяются сульфаты, в которых разрыв связи радикала (первого) с кислородом происходит в десятки раз легче, чем даже в иодистых соединениях. Это не находится ни в какой связи с константами диссоциации соответствующих кислот. Такой чрезвычайной химической активностью надо, очевидно, объяснить и неожиданно сильную ядовитость диметилсульфата. С теоретической стороны активность сульфатов пока остается непонятной.

¹⁾ М. Conrad, С. Bruckner, Ztschr. phys. Chem. 4, 631—657 (1889). Б. В. Тронов и Л. Г. Болдырева. Работа еще не опубликована.

²⁾ Б. В. Тронов и Л. В. Ладыгина. Работа печатается Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.

³⁾ Б. В. Тронов и Н. Х. Сибгатуллин. Работа печатается там же.

⁴⁾ Б. В. Тронов, Ж. Р. Х. О. 58, 1278 (1926).