

ВИНИЛАЦЕТИЛЕН И ЕГО ГОМОЛОГИ

A. A. Петров

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1049
I. Методы получения ениновых углеводородов	1050
А. Получение из соединений с тем же числом углеродных атомов	1050
1. Получение из галогенопроизводных	1050
2. Дегидратация ацетиленовых спиртов	1051
3. Отщепление алкилгипогалогенидов от ацетиленовых β -галогенэфиров	1052
4. Исчерпывающее метилирование непредельных аминов	1053
5. Селективное гидрирование диацетиленов	1053
Б. Получение из соединений с меньшим числом углеродных атомов	1053
1. Димеризация ацетиленовых углеводородов	1053
2. Реакции ацетиленов с металлов с галогенопроизводными	1054
3. Реакции пропаргилгалогенидов с алкенилметаллами	1054
4. Алкилирование винилацетиленов	1054
5. Реакция Виттига	1055
В. Получение ениновых углеводородов из соединений с большим числом углеродных атомов. Расщепление ацетиленовых гликолов	1055
II. Физические свойства ениновых углеводородов	1055
III. Химические свойства ениновых углеводородов	1063
А. Реакции кратных связей	1063
1. Действие окислителей	1063
2. Гидрирование	1064
3. Присоединение галогенов	1065
4. Присоединение галогеноводородов	1066
5. Присоединение гипогалоидных кислот и их эфиров	1067
6. Присоединение воды, спиртов, фенолов и кислот	1068
7. Присоединение соединений серы, азота, фосфора и кремния	1071
8. Реакции присоединения с удлинением углеродной цепи	1072
9. Изомеризация с перемещением кратных связей	1074
10. Димеризация и полимеризация винилацетиленов и его гомологов	1075
11. Реакции присоединения фторолефинов	1076
12. Реакции комплексообразования	1076
Б. Реакции за счет ацетиленового водорода	1077
1. Замещение ацетиленового водорода на галогены	1077
2. Замещение ацетиленового водорода на металлы и неметаллы	1077
3. Реакции конденсации с карбонильными соединениями	1078
4. Окислительная конденсация	1079

ВВЕДЕНИЕ

Производство винилацетиленя является в современной технике одним из главных путей переработки ацетиленана. За последние годы наметились весьма благоприятные перспективы для его расширения на базе переработки природных, нефтяных и попутных газов. На этой же сырьевой базе может быть организовано и производство гомологов винилацетиленана. Между тем далеко не все возможности использования в химической промышленности винилацетиленовых углеводородов достаточно хорошо изучены. Этим, в первую очередь, объясняется то внимание, которое уделяется енициам в химической литературе последних лет.

Винилацетиленовые углеводороды представляют также большой интерес для теории органической химии. Свойственные им полярность, высокая поляризуемость и своеобразная жесткость конфигурации способствуют резкому проявлению влияния структурных факторов на реакционную способность.

В химической литературе отсутствуют сколько-нибудь полные обзоры методов получения и свойств ениновых углеводородов.

Енины — углеводороды с двумя различными кратными связями — двойной и тройной — принадлежали до 30-х годов нашего века к числу мало исследованных соединений. Интерес к ним появился только после открытия Ньюландом реакции димеризации ацетилена в присутствии полухлористой меди (1931 г.)¹, которая легла затем в основу промышленного метода синтеза хлоропренового каучука.

Первыми из ениновых углеводородов были получены гексен-1-ин-5 (1878 г.)² и пентен-1-ин-3, «перилен» (1882 г.)³, однако строение последнего было установлено только в 1942 г.⁴⁻⁸. Родоначальник рассматриваемого ряда углеводородов — винилацетилен был описан только в 1913 г. Вильштеттером⁹. До 1931 г., кроме названных углеводородов, стали известны изопропенил-¹⁰, изобутенил-¹¹, изопентенил-¹² и аллил-ацетилены¹³, а также некоторые ароматические винилацетилены¹⁴⁻¹⁶. Таким образом, подавляющее большинство известных в настоящее время ениновых углеводородов, формулы и константы которых приведены в табл. 2, см. стр 1057 было описано в течение последних 20 лет, т. е. после того, когда выявились практическая ценность винилацетиленена.

I. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЕНИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

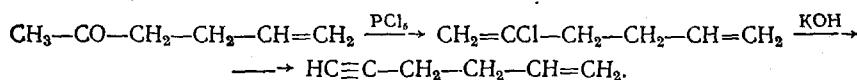
Некоторые винилацетилены встречаются в природе в эфирных маслах растений. Так, например, из эфирного масла ползучего пырея и некоторых других был выделен углеводород «агропирен» или «капиллен», близкий по строению, но, по-видимому, не идентичный с фенилпентен-2-ином-4^{17, 19}.

Ениновые углеводороды могут быть получены многими синтетическими методами. Наиболее часто исходным материалом является ацетилен. В настоящем обзоре мы будем рассматривать эти методы в соответствии с химическим характером процессов, приводящих к образованию енинов на конечной стадии.

A. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕМ ЖЕ ЧИСЛОМ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ

1. *Получение из галогенопроизводных.* Реакция дегидрогалогенирования галогенопроизводных — классический метод синтеза самых разнообразных непредельных соединений, в том числе и ениновых углеводородов с сопряженными и изолированными кратными связями.

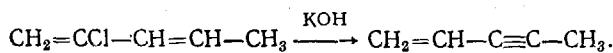
Ряд ениновых углеводородов получен наиболее старым методом — обработкой KOH продуктов взаимодействия с PCl_5 , непредельных кетонов, например^{2, 7, 8, 20-22}:



Более легко отщепляют галогеноводороды с образованием енинов диеновые галогенопроизводные, имеющие группировку типа $-\text{CH}=\text{CHCl}$ ^{23, 24}.

При получении енинов из сопряженных хлордиенов может происходить изомеризация кратных связей. Так, при обработке щелочью 2-хлорпентадиена-1,3, вместо ожидаемого пропенилацетиlena, получается ви-

ни метилацетилен 20, 22.



Перемещение кратных связей наблюдается также при дегалогенировании алленовых хлоридов — 4-хлорбутадиена-1,2²⁵, 1-хлор-3-метилбутадиена-1,2²⁶ и 1-хлор-3-этилпентадиена-1,2²⁷, например:



Отщепление галогеноводородов от ацетиленовых галогенопроизводных типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}_2'\text{Cl}$ или $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{R}$ рекомендуеться использовать только в том случае, если R — арил^{28, 29}. В остальных случаях выход винилацетиленов обычно невелик^{30—34}.

В качестве акцепторов галогеноводородов могут иногда применяться ацетилениды металлов^{34—38}. Так, например, при действии ацетиленода натрия на бромистый триметилен, наряду с гептадиином-1,6, получается, судя по константам, винилметилацетилен³⁸. Однако авторы, изучавшие эту реакцию ошибочно полагали, что ими получен пропенилацетилен.

При действии спиртовой щелочи на 1,2,3,4-тетрабромалканы, вместо ожидаемых диацетиленов, образуются винилацетилены: реакция идет с восстановлением^{39, 40, 41}.

Удобным препаративным методом получения винилацетиленов является обработка амидом натрия в жидким амиаке 1,2-дихлорида дивинила⁴². Дегидрохлорирование при помощи КОН в гликоле 1,3-дихлорбутена-2 (побочный продукт в производстве хлоропрена) также дает винилацетилен с хорошим выходом⁴³.

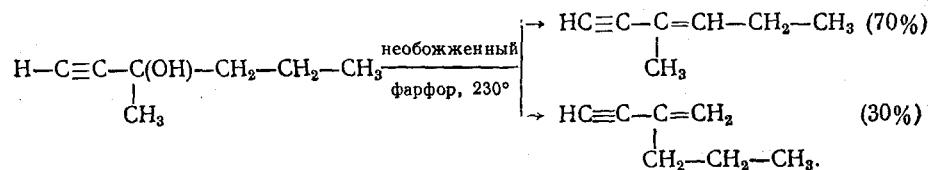
Методом дегидрогалогенирования получаются также винилацетиленовые галогенопроизводные^{44, 45} и эфиры⁴⁶.

Винилацетилен образуется при восстановлении некоторых полигалогенидов при действии цинка^{47, 48}.

2. *Дегидратация ацетиленовых спиртов* — наиболее удобный и часто используемый общий метод получения ениновых углеводородов, особенно разветвленных. В свою очередь α -ацетиленовые, алкилпропаргиловые спирты легко получаются из карбонильных соединений магнийорганическим синтезом⁴⁹, реакцией Фаворского¹⁴ или действием ацетиlena и амида натрия в жидким амиаке⁵⁰. β -Ацетиленовые спирты приготовляют из пропаргилбромида и альдегидов реакцией Реформатского^{51, 52} или действием α -окисей на ацетилениды в жидким амиаке⁵³.

Дегидратация третичных диалкилпропаргиловых спиртов обычно осуществляется пропусканием их над MgSO_4 ^{54, 55} или AlPO_4 ^{56—58} при 230—250°, или же нагреванием с 30% H_2SO_4 ^{59, 60} с уксусным ангидридом в присутствии H_2SO_4 ⁶¹, H_3PO_4 ^{62, 63} или HCl ⁶⁴. В качестве катализаторов дегидратации использовались и многие другие вещества: окись алюминия^{65—67}, кислые и основные сульфаты^{68—70}, толуолсульфокислота^{71—73}, необожженный фарфор⁷⁴, CuSO_4 ^{75, 76}, щавелевая кислота^{75, 76} и другие^{78—81}. Образование ениновых углеводородов неоднократно отмечалось при получении хлоридов из диалкилпропаргиловых спиртов действием HCl ^{82—84}.

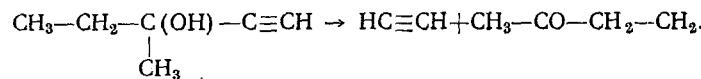
Дегидратация несимметрично замещенных диалкилпропаргиловых спиртов идет в основном так, что водород отщепляется от большего радикала, например^{10, 57, 61, 62, 74, 85, 86}:



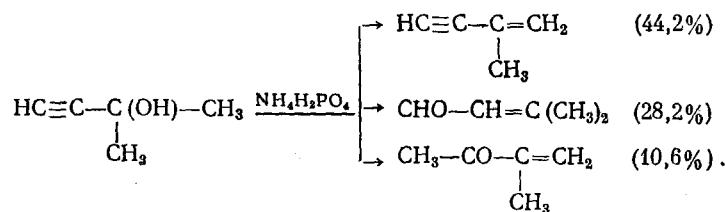
Получить 2-трифторметилбутен-1-ин-3 дегидратацией соответствующего третичного спирта не удалось⁸⁷.

Дегидратация третичных циклических ацетиленовых спиртов осуществляется действием POCl_3 в пиридине⁸⁸⁻⁹². Третичные ацетиленовые спирты с фенильными радикалами дегидратируются часто при перегонке⁹³ или при помощи кислых реагентов⁹⁴⁻⁹⁵.

В присутствии гетерогенных катализаторов дегидратация часто сопровождается образованием больших количеств побочных продуктов^{65, 96, 97}. Так, на окиси алюминия при 230° в значительной степени идет распад спиртов на ацетилен и кетон⁶⁵:



На фосфатах происходит изомеризация спиртов в альдегиды и кетоны^{96, 97}:

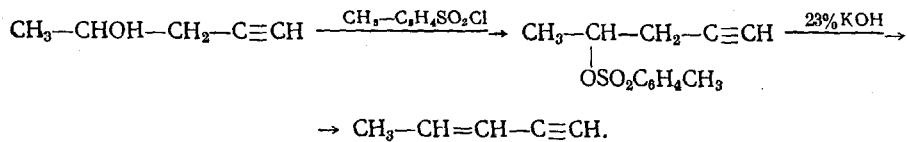


Ацетиленовые спирты, не содержащие конечной ацетиленовой группировки, дают лучшие результаты^{65, 66}.

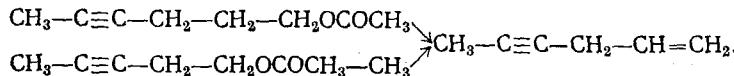
Происходит изомеризация третичных спиртов при действии на них муравьиной кислоты или P_2O_5 в бензоле⁹⁸. Удовлетворительные выходы винилацетиленовых углеводородов получаются только в случае ароматических спиртов⁹⁹.

Дегидратация вторичных алкилпропаргиловых спиртов идет труднее, чем третичных: на окиси алюминия при 325° удается получить углеводороды только из спиртов, не имеющих конечной ацетиленовой группировки⁶⁷.

Для получения углеводородов из β -ацетиленовых спиртов предложен метод, основанный на предварительном образовании эфиров сульфокислот¹⁰⁰⁻¹⁰⁴:



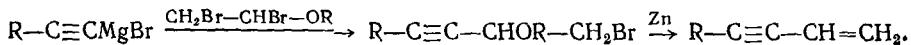
Первичные γ - и вторичные β -ацетиленовые спирты можно превращать в углеводороды пиролизом их ацетатов¹⁰⁵⁻¹⁰⁷:



Винилацетиленовые углеводороды получаются также при пиролизе фениловых эфиров диалкилпропаргиловых спиртов¹⁰⁸ и, возможно, при пиролизе ацеталей, содержащих винилацетиленовый остаток¹⁰⁹.

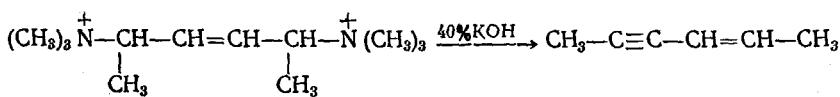
3. Отщепление элементов алкилгипогалогенидов от ацетиленовых β -галогенэфиров. Ацетиленовые β -галогенэфиры легко получаются действием ацетиленидов металлов на α , β -дибромэфиры. При нагревании с

циником они отщепляют элементы алкилгипогалогенидов и дают винил-ацетиленовые углеводороды с хорошим выходом^{110, 114}:

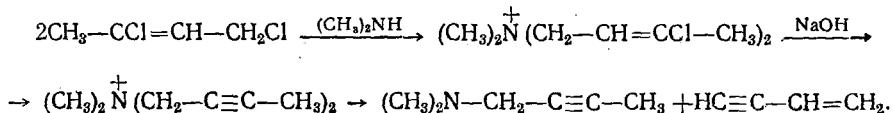


Таким путем были получены винилацетилен¹¹⁰ и ряд его гомологов и фенилзамещенных, а также некоторые углеводороды с изолированными кратными связями¹¹⁴.

4. Исчерпывающее метилирование непредельных аминов. Расщеплением продуктов исчерпывающего метилирования непредельных аминов были впервые получены и неоднократно синтезированы в дальнейшем винилацетилен^{9, 115, 116} и винилметилацетилен^{4-8, 117, 118}. Недавно этот метод был использован для получения гексен-2-ина-4¹¹⁹.



Интересные исследования проведены по синтезу винилацетиlena путем аминирования и исчерпывающего метилирования 1,3-дихлорбутена-2 — отхода в производстве хлоропрена. Винилацетилен удалось регенерировать с выходом более 70%^{115, 116}:



5. При селективном гидрировании диацетиленов обычно получаются диены¹²⁰. Однако в некоторых случаях гидрирование удается задержать на стадии енинового углеводорода. Так, например, при гидрировании натрием в жидким аммиаке углеводородов, у которых одна из тройных связей конечная, можно получить соответствующий ениновый углеводород, так как конечная связь не гидрируется¹²¹.

Препаративного значения этот метод не имеет из-за малой доступности диацетиленов.

Б. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ С МЕНЬШИМ ЧИСЛОМ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ

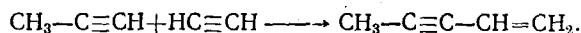
1. Димеризация ацетиленовых углеводородов. Реакция полимеризации ацетилена до моно- и дивинилацетиленов в присутствии комплексных соединений меди была вскоре после ее открытия¹ воспроизведена Клебанским^{122, 123} и Зелинским¹²⁴ при отсутствии в литературе подробных указаний относительно методики ее проведения.

Так как эта реакция лежит в основе производства хлоропренового каучука из ацетилена, ее механизму и условиям проведения посвящено большое количество работ и патентов¹²²⁻¹⁴³. Основная трудность заключается в необходимости задержать процесс полимеризации на стадии образования димера — моновинилацетилена. Этому и способствуют различные усовершенствования первоначального способа. Если не принять специальных мер, то продуктами реакции являются два тримера — дивинилацетилен и ацетиленилдивинил и высшие полимеры.

По мнению Клебанского, полимеризация ацетилена имеет ионный механизм, причем решающую роль играют кислотные свойства комплекса ацетилена с полухлористой медью^{122, 125, 126}. Различные варианты ионного механизма предложены и некоторыми другими исследователями^{132, 134}.

Высказаны также предположения о промежуточном образовании ацетиленидов или комплексных ацетиленидов меди^{125, 131}.

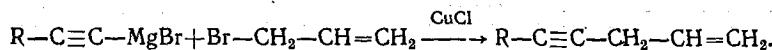
Для синтеза гомологов винилацетилена использовать эту реакцию с надлежащим эффектом не удается, однако из ацетилена и метилацетилена таким путем с небольшим выходом был получен винилметилацетилен¹⁴⁴:



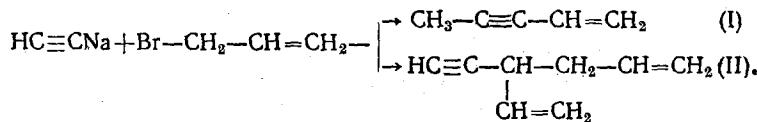
Рядом исследователей показано, что винилацетилен может являться первичным продуктом полимеризации ацетилена в различных условиях¹²⁸, в том числе при фотохимическом процессе^{145, 146}, высокотемпературном и электрокрекинге^{143, 147-151}. Винилацетилен можно выделять из пиролизного ацетилена.

Выделению винилацетилена из различных газовых смесей, анализу этих смесей и очистке его посвящено несколько работ и много патентов¹⁵²⁻¹⁶².

2. Реакции ацетиленидов металлов с галогенопроизводными были использованы преимущественно для синтеза ениновых углеводородов с изолированными кратными связями. При действии на различные магний-брон- или натрий-ацетилены бромистого аллила или аллилового эфира бензолсульфокислоты был получен аллилацетилен и ряд его гомологов с хорошими выходами¹⁶³⁻¹⁶⁶:



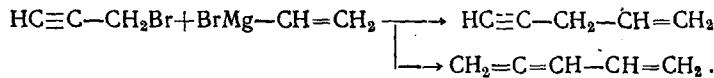
При взаимодействии бромистого аллила с ацетиленидом натрия с небольшим выходом получается винилметилацетилен (I), при этом происходит перегруппировка¹⁶⁷. Основным продуктом этой реакции является углеводород, которому придано строение (II):



Рассматриваемым методом могут быть получены жирные, циклические и ароматические ениновые углеводороды с одним или несколькими атомами углерода между кратными связями¹⁶⁸⁻¹⁷². По этому вопросу имеются и патентные данные, требующие, однако, проверки¹⁷³.

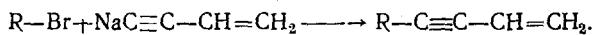
Металлоорганические соединения пропаргилового типа также могут реагировать с активными галогенопроизводными с образованием ениновых углеводородов¹⁷⁴.

✓ 3. Реакции пропаргильных галогенидов с непредельными металлоорганическими соединениями, например, с винил- и аллилмагнийбромидом также приводят к ениновым углеводородам, однако в некоторых случаях они образуются с примесью продуктов изомеризации — винилалленов 169, 175, 176.



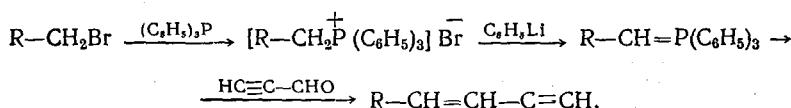
4. Алкилирование винилацетилена и его гомологов с конечной ацетиленовой группировкой — удобный метод получения винилалкилацетиленов. Реакцию обычно ведут в жидким аммиаке при помощи амида натрия. В качестве алкилирующих веществ используют галогеналкилы и

диалкилсульфаты. Таким путем были получены винилалкилацетилены с алкилами от метила до октила включительно с выходом до 80%. В случае низших алкилов выход снижается за счет испарения углеводорода вместе с аммиаком¹⁷⁷⁻¹⁷⁹. В некоторых случаях при алкилировании в присутствии избытка амида натрия наблюдалось перемещение кратных связей к концу молекулы¹⁸⁰. Со вторичными и третичными галогеналкилами эту реакцию провести не удается:



С хорошими результатами можно алкилировать и магнийорганические производные винилацетиленена¹⁸¹.

5. Реакция Виттига может быть использована для получения ениновых углеводородов из предельных галогенопроизводных и ацетиленовых альдегидов, сущность реакции видна из схемы¹⁸²:

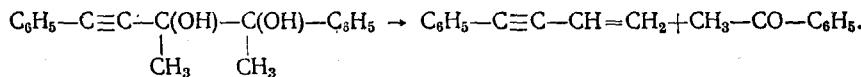


В. ПОЛУЧЕНИЕ ЕНИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ. РАСЩЕПЛЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ.

При расщеплении щелочью винилацетиленовых третичных спиртов^{183, 184} образуются винилацетилены:



Винилацетилены также образуются при расщеплении некоторых ацетиленовых гликолов с фенильными группами под влиянием серной кислоты^{185, 186}:



II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕНИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В ряду винилацетиленовых углеводородов только первый представитель является при обычной температуре газом. Остальные углеводороды — жидкости или твердые тела. Физические константы винилацетиленена изучены более подробно, чем других ениновых углеводородов. Основные данные приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Главнейшие физические константы винилацетиленена

Температура кипения (760 мм) ¹⁸⁷ :	5,11°	Показатель преломления <i>nD</i> (1°) ¹⁹⁰ :	1,4161
Упругость пара ^{1,188} при -10°	401,0 мм	Теплопроводность (λ · 10 ⁴ ; 70°) ¹⁹¹ :	0,437
0°	621,0 мм	Теплоемкость (<i>Cp</i>) ^{191,192} при 298, 16° К	17,49 ккал/ град. моль
+12°	952,0 мм	при 1500° К	37,52
Плотность ^{1,189} :		Внутреннее трение (η · 10 ⁴ ; 40°) ¹⁹¹ :	0,865
при -10°	0,7187	Растворимость в воде (0°) ¹⁹³ :	1,04%
при 0°	0,7095		
при +30°	0,6679		

Промежуточные значения упругости паров винилацетилена могут быть найдены по формуле: $\lg P_{\text{мм}} = 6,08797 - \frac{620,161}{187,960,7^{\circ}} t^{\circ}$ ¹⁹⁴, удельные веса в пределах от —3 до —80° по формуле: $d_4^t = 0,7095 - 0,00114 \cdot t^{\circ}$ ¹⁴². Исследовалось влияние электрического поля¹⁹⁵ на теплопроводность винилацетилена в газообразном состоянии. Теплоты испарения экспериментально не определялись, однако можно использовать таблицы рассчитанных величин от —80 до +168°^{195, 197}.

Имеются данные и по некоторым другим термодинамическим функциям^{192, 198—202}. Рассчитана энергия первого электронного перехода²⁰³.

Исследовались взрывоопасные свойства винилацетилена^{204—205}. Пределы его взрывных концентраций в смесях с воздухом оказались равными 2,13—22,92%²⁰⁴.

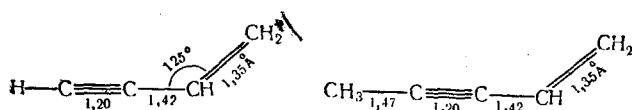
Растворимость винилацетилена в воде падает с повышением температуры и при насыщении раствора поваренной солью¹⁹³.

Главнейшие константы гомологов винилацетилена и других ениновых углеводородов приведены в табл. 2.

Из таблицы 2 видно, что температуры кипения ениновых углеводородов резко зависят от их строения. Так, например, из всех изомеров с пятью углеродными атомами наибольшую температуру кипения имеет винилметилацетилен и наименьшую — изопропенилацетилен. Углеводороды с сопряженной системой кратных связей и с тем же строением цепи кипят выше, чем изомеры с изолированными связями.

Из углеводородов с сопряженными связями и нормальной цепью наибольшие показатели преломления имеют винилалкилацетилены. Известны попытки рассчитывать плотности и показатели преломления винилацетиленов, наряду с другими углеводородами²¹¹.

Электронографические данные. Электронограммы винилацетилена и винилметилацетилена свидетельствуют о следующей их пространственной конфигурации^{7, 212}:



Имеющиеся для гомологов винилацетилена *термодинамические данные* весьма ограничены. Определены теплоты образования, теплоты диссоциации и энталпии в парах для аллил-, изопропенил- и винилметилацетиленов²¹³. Имеются также данные по теплопроводности в парах изопропенилацетилены²¹⁴ и скорости его горения²¹⁵.

Молекулярные рефракции, найденные для ениновых углеводородов с изолированными кратными связями близки к вычисленным значениям. В случае же винилацетилена и его гомологов наблюдается значительная экзальтация²¹⁶. Наибольшая величина экзальтации обнаруживается в ряду винилалкилацетиленов (1,1—1,4). Появление радикалов у двойной связи в среднем положении ведет к уменьшению этой величины. По сравнению с 1,3-диенами, винилацетилены в общем имеют несколько меньшую экзальтацию молекулярной рефракции.

Дипольные моменты измерены для ряда различно построенных ениновых углеводородов с сопряженными кратными связями^{179, 208, 217}. Данные приведены в табл. 3.

Винилацетилен имеет несколько меньший, очевидно, благодаря сопряжению, дипольный момент, чем этилацетилен (0,80 D). Замещение водорода при ацетиленовой связи или в среднем положении при этиленовой на алкильный и особенно фенильный радикалы ведет к резкому снижению величины дипольного момента. Наоборот, при замещении у крайнего атома винильной группы дипольный момент сильно воз-

ТАБЛИЦА 2
Главнейшие константы ениновых углеводородов

Углеводороды	Температура кипения, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Метод получения	Ссылка на литературу
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	46—48	—	1,4356(19)	A2	33 *
цик- транс-	44,5—44,6	—	1,4377(16,5)	A2	100 *
	52—52,2	—	1,4407(16,5)	A2	100 *
	51,9	0,7270	1,4377	A2	101
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	72—74	0,7425	1,4381	A2	51
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	81—83	0,7537	1,4504	B4	180
	73—75	—	—	A2	70
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	117—120	—	—	A1	11
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$	126—129	—	1,4431(22)	A2	103
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	126—129	—	—	A1	12
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$?—	—	—	—	207
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{13}$	57—58(11)	0,7822	1,4508	A2	104
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{17}$	65(10)	—	1,4500(22)	A2	103
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$					
цик- транс-	т.пл. 41—42°	—	—	B5	182
	т. пл. 46,5— 47,5°	—	—	B5	182
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ +	32—32,5	0,7044	1,4151	A2	207
CH_3	32—32,5	—	1,4158	A2	10
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ +	67—69	—	1,4332	A2	10
CH_3	66—67	0,739	1,4310	A2	75
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	91—94	—	1,4304(22)	A2	86
CH_3	93	—	—	A2	85
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	44—45(50)	0,776	1,4395	A2	74
CH_3					
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	104,5	—	—	A2	61
CH_3					
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	53(11)	—	1,4464(22)	A2	57
CH_3					
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$ —	96,5	0,7886(25)	1,4338(25)	A2	72
C_2H_5	41—43(100)	0,7733(13)	1,4396(а,13)	A2	26
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	136—137	0,7799(25)	1,4432(25)	A2	72
C_3H_7					
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	41(30)	0,7916	1,4532	A2	74
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$					
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$	97,5—98	0,7544	1,4330	A2	207
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	98	0,7643(16,5)	1,4280(а,16,5)	A2	54
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	123—124	—	1,4470	A2	98
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$					
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$	128	—	1,4410	A2	9
$\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5$					
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	148	—	1,4500	A2	98
$\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_2\text{H}_5$					
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	59—59,5	0,7402	1,4490	B4	208
	59,4	0,7339(25)	1,4467(25)	A4	6
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	83,5—84	0,7486	1,4519	B4	208
	83(747)	0,7480	1,4523	B4	181
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	108,5—109	0,7626	1,4626	B4	208
	44,3—44,7	0,7579(25)	1,4520(25)	A3	111
	(77)				
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	62—62,5(60)	0,7713	1,4560	B4	208
	61,5—62(60)	0,7671(25)	1,4505(25)	A3	111

(Таблица 2 продолжение)

Углеводород	Температура кипения, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Метод получения	Ссылка на литературу
$(CH_3)_2CH-CH_2-C\equiv C-CH=CH_2$	54—56(60)	0,7668	1,4440	Б4	178
$C_5H_{11}-C\equiv C-CH=CH_2$	59,5—60(20)	0,7782	1,4580	Б4	179
	27,7—28,2 (4)	0,7602(25)	1,4487(25)	А3	111
$(CH_3)_2CH-(CH_2)_2-C\equiv C-CH-CH_2$	76—77(60)	0,7803	1,4571	Б4	178
$C_6H_{13}-C\equiv C-CH=CH_2$	76—76,5(20)	0,7873	1,4598	Б4	179
	45—45,5(4)	0,7872(25)	1,4565(25)	А3	111
$C_6H_{13}-C\equiv C-CH=CH_2$	74,5(9)	0,7962	1,4606	Б4	177
$C_6H_{13}-C\equiv C-CH=CH_2$	110,5—111 (20)	0,7964	1,4620	Б4	179
$CH_3-C\equiv C-CH=CH-CH_3$	77,5—78(4)	0,7858(25)	1,4510(25)	А3	111
	88—89	0,7710	1,4918	А4	119
	91—92	0,7703	1,4634	А2	67
$C_6H_9-C\equiv C-CH=CH-CH_3$	70—70,5(29)	0,7832(25)	1,4590(25)	А3	111
$C_6H_{11}-C\equiv C-CH=CH-CH_3$	54,5—55(5)	0,7850(25)	1,4609(25)	А3	111
$C_6H_{13}-C\equiv C-CH=CH-CH_3$	45—45,4(4)	0,7872(25)	1,4565(25)	А3	111
$CH_3-C\equiv C-CH=C(CH_3)_2$	56—57(90)	0,7849	1,4659	А2	67
$CH_3-C\equiv C-C-CH_2$	82—83	0,7518	1,4512	Б4	179
	75—77	—	1,4002	А2	108
$C_6H_5-C\equiv C-C-CH_2$	104,5— 105,5	0,7572	1,4518	Б4	178
$C_6H_7-CH-C\equiv C-CH=CH_2$					
$CH_3-CH-C-C\equiv C-CH_3$	139—140	0,7622	1,4450	А1	37
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH_2$	58(100)	0,7622	1,4385	А1	35
$CH_3-C\equiv C-C-CH_2$	59—60(50)	0,7808	1,4518	Б4	179
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH_2$	74—74,5 (50)	0,7774	1,4518	Б4	179
$CH_3-C\equiv C-C-CH-CH_3$	107—108	0,7883	1,4480	А2	84
$(CH_3)_2CH-C\equiv C-C=CH-CH_3$	67—70(30)	—	1,3949(22)	А2	66
$CH_3-C\equiv C-C=CH-C_6H_5$	80—85(30)	—	1,4158(22)	А2	66
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH-CH_3$	80—82(30)	—	1,4638(22)	А2	65
$(CH_3)_2C-C\equiv C-C=CH-CH_3$	75—80(30)	—	1,3881(22)	А2	66
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH-C_6H_5$	94—97(30)	—	1,4662(22)	А2	72
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH-C_6H_5$	149—152(30)	—	1,4662(22)	А2	72
$C_6H_5-C\equiv C-C=C(CH_3)_2$	115—117(15)	—	1,4668(22)	А2	66
$(CH_3)_2C-C\equiv C-C=C(CH_3)_2$	58,5(7)	0,7778	1,4518	А1	36
$HC\equiv C-CH_2-CH=CH_2$	41,5—42,5 42—43	0,7246 0,7320(19)	1,4152(19) 1,4184(19)	А3 Б3	114 175

(Таблица 2 продолжение)

Углеводороды	Температура кипения °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Метод получения	Ссылка на литературу
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	75—76	0,7558	1,4290	A3	114
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	102	0,7635	1,4375	A3	114
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	101	0,771	1,4464	A2	63
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	112—113	0,788	1,4293	A2	63
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	126	0,799	1,4348	A2	63
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_3$	86—86,5 87(753)	0,7630 0,767(14)	1,4368 1,446(14)	B2 A2	166 107
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	58(22)	0,7770(25)	1,4413(25)	B2	165
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	73—74(22) 73—74(22)	0,7850(25) 0,7880	1,4444(25) 1,4450	B2 B2	165 163
$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	70 (18,2)	0,8579	—	A1	2
$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$ (транс)	144—145	—	1,4520— 1,4525	B2	174
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_{11}$? 128—129	— 0,7816(19)	— 1,4418(16)	— B2	209 172
$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	122	—	1,4310— 1,4325	— B2	171
$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$ цик- транс-	77—78(19) 73(10) 82—84(18)	— — —	1,4480(18) 1,4462 1,4462	A5 B2 B2	121 169 170
$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_3$	57—59(100)	0,8596	1,4891	A2	92
$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_4$	53—56(40) 47—49(20)	— 0,9032	1,4978 1,4956	A2 A2	88 92
$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_5$	78(35)	—	1,4880(19)	A2	58
$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)_2$	160	0,8560	1,4648	A1	21
$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	68—69(18)	—	1,4925(14)	A2	90
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_4$	165—167	0,8600	1,4469	B4	21
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)_2$	175	0,859	1,4654	B4	21
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_4$	68(0,6)	—	1,5000	A2	88
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	133—134(12)	—	1,4800	A2	90
$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_3)_3$	97,2(752)	0,8014	1,4363	B2	168
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_4$	56(12)	—	1,4835(24,5)	—	70
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_3)_3$	120(15)	0,976	1,4809	B2	21
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_3)_3$	150(15)	0,962	1,5048	B2	21
$\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_3)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_3)_4$	100(20)	—	1,5078(25)	—	210
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$	59(2) 65—67(4)	0,9640 0,9784	1,6123 1,6047	A1 A1	29,52 92
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	85—86(15) 96(20)	0,9480 0,9480	1,6018 1,6048	A3 A1	113 28
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	66—67(1) 71—72(1)	0,9448 0,932	1,5893 1,5802	A2 A2	99 99

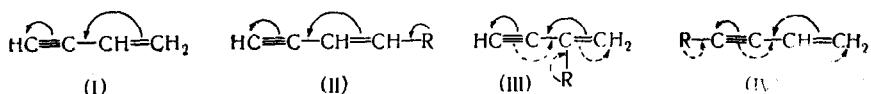
(Окончание таблицы 2)

Углеводороды	Температура кипения, °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Метод получения	Ссылка на литературу
$C_6H_5-C\equiv C-CH=CH-C_6H_{11}$	110—111(1)	0,9167	1,5508	A2	77
$C_6H_5-C\equiv C-CH=CH-C_6H_5$	144—146(2)	—	1,5613	A2	19
$C_6H_5-CH_2-C\equiv C-CH=CH-CH_3$	40(04)	0,9450(26,5)	1,5510(26,5)	A2	19
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH_2$ CH_3	87—89(7)	0,9425	1,5750 (a)	A2	94
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH_2$ $C(CH_3)_3$	115—116(10)	—	—	A2	14
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH-CH_3$ CH_3	113—115(9)	0,9305	1,5828(13)	A2	15,16
$C_6H_5-C\equiv C-C=C(CH_3)_2$ CH_3	120—122(12)	0,9254	—	A2	14
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH-C_6H_{11}$ CH_3	141—142(5)	—	—	A2	178
$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$	103—105(20) 107—108(22)	0,940(15) 0,932	1,5580(18) 1,5574	B2 B2	164 165
$HC\equiv C-CH-CH_2-CH=CH_2$ C_6H_5	60,5—61 (1,6)	0,9214(25)	1,5228(25)	B3	176
$C_6H_5-C\equiv C-C=CH-(CH_2)_4$ 	167—170 (16)	—	—	A2	180
$C_6H_5-C\equiv C-CH-CH=CH-(CH_2)_5$ 	160(15)	0,997	1,5516	B2	21
$(C_6H_5)_2C-C\equiv C-CH=CH_2$	134—135 т. пл.	—	—	B4	450

- Примечания: 1. При температурах кипения в скобках указано давление.
 2. При значениях показателя преломления и удельного веса в скобках приведена температура. Данные для 20° приведены без указания температуры.
 3. Углеводороды, полученные дегидратацией несимметрично замещенных диалкилпропаргиловых спиртов (A2), представляют собой смеси двух изомеров. В таблице даны формулы преобладающих изомеров.
 4. Данные по фенилзамещенным енинам являются выборочными.

растает. Диалкильные замещенные с радикалами у ацетиленовой и (в среднем положении) у двойной связи имеют, примерно, те же величины дипольных моментов, что и винилалкилацетилены.

Таким образом данные по дипольным моментам свидетельствуют о реальности представлений о смещении электронной плотности в молекулах винилацетиленовых углеводородов под влиянием радикалов. Смещение электронной плотности соответствует стрелкам, изображенным на формулах (I) — (IV):



Ультрафиолетовые спектры. Ениновые углеводороды с изолированными кратными связями могут поглощать только в вакуумной области. Винилацетилен, его гомологи и производные имеют максимумы поглощения на границе чувствительности обычных спектрофотометров ($\sim 220 \text{ m}\mu$) с характерной инфлекссией $\sim 228 \text{ m}\mu$. Диеновые углеводороды поглощают примерно в той же области, но более интенсивно и без инфлексии^{81, 100, 218—224}.

ТАБЛИЦА 3
Дипольные моменты винилацетиленов и его гомологов

Углеводород	μD	Углеводород	μD
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,77	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,65
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, цис-	0,85	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,63
<i>транс-</i>	0,93	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,65
$\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,55	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,67
$\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	0,69	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_3$	0,68
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,97	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,27
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,57	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	0,67
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,62	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	0,64

Ароматические винилацетилены имеют максимум поглощения $\sim 250 \text{ мкм}^{81}$.

Инфракрасные спектры. В литературе имеются данные по инфракрасным спектрам многих различно построенных винилацетиленовых углеводородов ^{100, 121, 179, 192, 223, 225—232}. Теоретически обоснованное отнесение частот сделано только для винилацетиленов ^{192, 226, 233}.

В спектрах ениновых углеводородов с изолированными связями имеются обычные полосы поглощения, характерные и для аналогично построенных олефинов и ацетиленов ²³⁰. В спектрах винилацетиленов и его гомологов полосы валентных колебаний тройной и особенно двойной связей значительно понижены по сравнению с несопряженными соединениями.

В спектрах алкенилацетиленов валентная частота двойной связи имеет несколько большее значение (1620 см^{-1}), чем в спектрах винилалкилацетиленов (1608 см^{-1}) ²³⁰.

Конечной ацетиленовой группировке отвечают частоты 2114 и 3300 см^{-1} , двузамещенной — 2230 — 2235 см^{-1} .

Интенсивность полосы двойной связи значительно выше в спектрах винилалкилацетиленов и изоалкенилацетиленов с незамещенной метilenовой группой, чем в спектрах алкенилацетиленов. Эта особенность спектров, возможно, находится в некоторой связи с реакционной способностью двойной связи по отношению к электрофильным реагентам ²³⁰.

В спектрах ениновых углеводородов проявляются и более общие закономерности, связанные с их структурой. Так, например, винильной группе отвечают характерные интенсивные деформационные частоты 910 и 972 см^{-1} , группировке $-\text{CH}=\text{CH}-$ частота 955 см^{-1} , особенно интенсивная у транс-формы ¹⁰⁰, изопропенильной группе — частота 890—900 см^{-1} . Винилалкилацетилены имеют интенсивную высокую частоту валентных СН-колебаний $\sim 3100 \text{ см}^{-1}$. У большинства винилацетиленов обнаруживается в спектрах характерная для ацетиленов частота 1660—1790 см^{-1} , происхождение которой неясно. Появление третичнобутильного радикала обуславливает поглощение в области 1200—1250 см^{-1} ^{179, 230}.

В спектрах фенилзамещенных винилацетиленов ениновая система характеризуется для однозамещенных ацетиленов частотами — 1600, 2094 и 2103 см^{-1} , для двузамещенных — частотами 1631, 2184, 2200—2220 и 2245 см^{-1} . Таким образом, частоты колебаний, отвечающих двойной

связи, более понижены по сравнению со значениями для олефинов, когда эта связь находится между фенильной и ацетиленовой группами^{18, 231}.

Инфракрасные спектры предложено использовать для определения примесей винилацетилена в технических продуктах²³².

Спектры комбинационного рассеяния в литературе менее освещены, чем инфракрасные спектры^{35, 36, 52, 233–237}.

Двойной связи в спектрах комбинационного рассеяния винилалкил-ацетиленов отвечает интенсивная частота $\sim 1606 \text{ см}^{-1}$, в спектрах алкенилацетиленов $\sim 1616 \text{ см}^{-1}$. Конечная ацетиленовая группировка характеризуется частотами — интенсивной $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$ и слабой $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$, двузамещенная — частотами 2230 (весьма интенсивная) и 2330 (средней интенсивности) см^{-1} ²¹⁵. В спектрах аллилацетиlena и аллилметилацетилены тройной связи отвечает более высокая частота 2124 см^{-1} (отсутствует сопряжение)^{216, 236}. Деформационные СН-колебания в этиленовых группировках представлены средней по интенсивности частотой 920 см^{-1} или слабой 950 см^{-1} (в зависимости от строения).

Сопряженная система в ароматических винилацетиленах характеризуется частотами: $C_6H_5—CH=CH—C\equiv CH$ 1611, 2104 см^{-1} , $C_6H_5—C\equiv C—CH=CH_2$ 1630, 2186 и 2223 см^{-1} ^{18, 237}.

Данные по *микроволновому спектру* имеются только для винилацетилены²³⁸. Изучены масс-спектры винилацетилены и 6 его различно построенных гомологов^{239–242}.

В *масс-спектрах* винилацетилены и всех трех возможных его ближайших гомологов наибольшей интенсивностью обладают молекулярные ионы. Осколочные ионы образуются преимущественно с разрывом С—Н-связей. На кривой распределения ионов по числу углеродных атомов для гомологов наблюдается два максимума (для ионов $C_3H_x^+$ и $C_5H_x^+$). Первый из них характерен для углеводородов всех типов. Из ионов, возникающих с разрывом С—С-связей, наиболее интенсивен ион с массой 39. Для всех изомеров характерны процессы дальнейшей потери водорода первоначальными осколочными ионами.

Определение потенциалов ионизации показало, что наиболее трудно ионизируется изопропенилацетилен (потенциал ионизации 10,1 eV). Винилметилацетилен (9,4 eV) и особенно пропенилацетилен (8,5 eV) имеют значительно меньшие ионизационные потенциалы, чем винилацетилен (9,9 eV).

Возрастание длины углеродной цепи радикала у тройной связи ведет к уменьшению стабильности молекулярного иона и к возрастанию интенсивности осколочных ионов, возникающих с разрывом С—С-связей. Максимальную интенсивность имеют ионы $C_3H_x^+$ и $C_5H_x^+$. Среди осколочных ионов преобладают ионы типа $C_nH_{2n-3}^+$, $C_nH_{2n-5}^+$, $C_nH_{2n-7}^+$, а также $C_nH_{2n-4}^+$, которые стабилизируются, вероятно, благодаря сопряжению. Ионизационный потенциал с увеличением длины радикала снижается.

Полярографические кривые сняты для 12 различно построенных винилацетиленовых углеводородов^{243, 244}. Восстановлению на капельном ртутном электроде подвергаются только енины с сопряженными связями. Аллилметилацетилен, имеющий изолированные кратные связи, не восстанавливается²⁴⁴.

Винилацетилен ($E_{1/2}=2,4 \text{ eV}$) восстанавливается несколько легче, чем дивинил и труднее, чем диацетилен. Ближайшие гомологи восстанавливаются труднее незамещенного соединения ($E_{1/2}=2,5—2,6 \text{ eV}$). Положение одной метильной группы в цепи мало сказывается на потенциале восстановления. Наиболее легко восстанавливается изопропенилацетилен. Увеличение углеродной цепи радикала у ацетиленовой связи ведет к некоторому понижению потенциала полуволны. Замена этиль-

ной группы в этом положении на винильную не оказывает существенно го влияния. Увеличение длины и разветвленности радикала у двойной связи ведет к некоторому увеличению потенциала полуволны. Появление второй метильной группы у двойной связи мало влияет на потенциал. Если же одна из метильных групп замещает водород у ацетиленовой, а другая у этиленовой связей, то потенциал полуволны резко возрастает (до 2,8 eV).

Эти особенности полярограмм винилацетиленовых углеводородов легче всего могут быть объяснены влиянием радикалов на возможность адсорбции углеводородов на поверхности ртути, без чего невозможно восстановление.

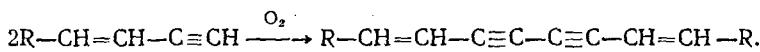
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕНИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Химические свойства ениновых углеводородов, как правило, определяются либо кратными связями, в частности сопряженной винилацетиленовой системой, либо конечным ацетиленовым атомом водорода. К первой группе превращений относятся реакции присоединения, комплексообразования, гомо- и гетероциклизации и полимеризации. Ко второй группе — реакции замещения водорода на галогены, металлы и другие элементы, а также реакция конденсации с карбонильными соединениями.

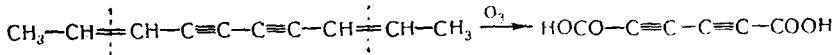
A. РЕАКЦИИ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ

1. *Действие окислителей.* Газообразный винилацетилен не окисляется кислородом воздуха. В жидкой фазе он легко образует перекиси, которые остаются в виде желтой взрывчатой массы после испарения винилацетиленена. В присутствии 5% хлоропрена скорость окисления винилацетиленена возрастает в 5—6 раз, в присутствии 2% воды — уменьшается в 2 раза. В присутствии 0,5—1% неозона или древесносмольного антиоксиданта окисление винилацетиленена кислородом воздуха не происходит²⁴⁵.

Кислород воздуха окисляет винилацетилен и его гомологи с конечной ацетиленовой группой в присутствии $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ по схеме^{246, 247}:

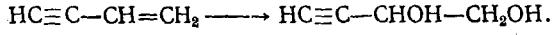


Озон действует в первую очередь на двойную связь. Особенно показательно в этом отношении озонное расщепление декадиен-2,8-диона-4,6 до диацетилендикарбоновой кислоты²⁴⁷:

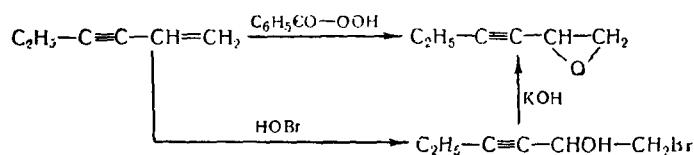


При озонировании винилбутил- и изопропенилацетиленов наблюдается изменение скорости озонирования после присоединения 1 моля озона²⁴⁸.

Перекись водорода в муравьиной кислоте присоединяется к винил-ацетилену по двойной связи^{249, 250}:



Действие надкислот также направляется преимущественно на двойную связь. Так, например, при окислении гексен-1-ина-3-гидроперекисью бензоила образуется окись, ранее полученная из бромгидрина²⁵¹.



Таким же образом реагируют гидроперекиси ацетила, бензоила и фталила с фенилированными винилацетиленами и диенинами^{77, 78, 99, 247, 252, 253}.

Неоднократно проводилось окисление ениновых углеводородов перманганатом калия до кислот с целью доказательства их строения⁵⁴.

Предложено использовать винилацетилен как горючее, например, для сварки¹⁹⁸. По этому вопросу имеется несколько патентов^{254, 255}.

2. Гидрирование винилацетилена в течение многих лет привлекало внимание химиков и технологов как решающий этап в одном из возможных методов получения дивинила на базе ацетилена. Первоначальные данные были опубликованы еще в 1935 г. Лебедевым²⁵⁶ и Клебанским с сотрудниками^{257, 258}.

В результате этих исследований, а также работ японских химиков^{259, 261}, было установлено, что при гидрировании винилацетиленна на различных палладиевых, платиновых и никелевых катализаторах получаются смеси дивинила с продуктами его дальнейшего гидрирования. Выход дивинила не превышал 75—78% на прореагировавший винилацетилен. Этилацетилен и метилаллен обнаружены не были. Строго избирательно проходило только электрохимическое гидрирование в слабо щелочных средах на платиновых электродах и гидрирование при помощи CrCl_2 .

В последние годы Клебанским, Гармановым и Чевычаловой²⁶² была сделана новая попытка повысить избирательность процесса и разработать промышленный метод получения дивинила из винилацетиленна. Исходя из собственных и литературных данных, эти авторы избрали в качестве катализатора палладий на силикагеле. Было показано, что реакция в начальной стадии имеет нулевой порядок по винилацетилену и первый — по водороду. Кажущаяся энергия активации в кинетической области была равна $\sim 10\ 000$ кал/моль. До глубины гидрирования порядка 30% процесс шел практически избирательно с выходом дивинила 90—95% на прореагировавший винилацетилен. При большей глубине — начиналось гидрирование образовавшегося дивинила.

Изменение природы носителя и растворителей изменяет скорость гидрирования, но не оказывает влияния на избирательность процесса. Последняя несколько увеличивается с повышением температуры, интенсивностью перемешивания. Процесс в нейтральной и кислой средах идет более избирательно, чем в щелочной. Добавление веществ, отравляющих катализатор (H_2S , соли ртути и меди) уменьшает избирательность. По другим данным некоторые добавки (уксусно-кислые свинец и медь), повышают избирательность процесса гидрирования винилацетиленна²⁶³.

Каталитическое гидрирование винилацетиленна является предметом многих патентов. Обращают на себя внимание те из них, в которых предлагается гидрировать винилацетилен до бутилена и бутанов с выходом бутиленов до 87%. Полученные смеси могут быть использованы для получения изооктана^{264, 265}.

Взяты патенты также на ряд методов гидрирования водородом в момент выделения: при помощи цинковой пыли и щелочи^{266—268}, амальгамы калия²⁶⁹ и др. При гидрировании последним методом образуется немного метилаллена. Образование метилаллена наблюдалось также при каталитическом гидрировании на катализаторе, содержащем железо, под давлением²⁷⁰.

Гомологи винилацетиlena при каталитическом гидрировании также присоединяют водород только по тройной связи, однако в большей или меньшей мере при этом происходит дальнейшее гидрирование диенов до олефинов ^{92, 271-273}.

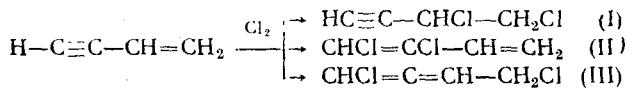
Алкенил- и изоалкенилацетилены, а также их ароматические аналоги, при гидрировании на коллоидальном палладии образуют с хорошим выходом диены. В тех же условиях гидрирование винилалкил- и виниларилацетиленов не может служить препаративным методом получения диенов, последние в значительной мере гидрируются до олефинов одновременно с гидрированием исходного углеводорода *.

Гидрирование ениновых углеводородов до диеновых рекомендуется проводить на железном катализаторе под давлением ^{72, 274}.

Имеются данные о исчерпывающем гидрировании ениновых углеводородов до парафинов ^{28, 52}.

3. Присоединение галогенов. Реакция ениновых углеводородов с фотором не изучалась. Термо- и фотохимическое хлорирование винилацетиlena исследовалось в газовой фазе при 60—150° и давлении до 650 мм. Было установлено, что при обычной температуре идет в значительной степени полимеризация углеводорода, тогда как при повышенной образуются в основном тетрахлориды. При хлорировании под давлением наблюдались взрывы с выделением угля. В результате хлорирования при 120° был получен дихлорид с т. кип. 35° (40 мм), очевидно, 1,2-дихлорбутадиен-1,3 ²⁷⁵.

При хлорировании винилацетиlena в хлороформе при сильном разбавлении, низких температурах (до —60°) и недостатке хлора удается получить незначительные количества дихлоридов. При этом образуются все возможные изомеры, однако преобладают алленовый (III) и ацетиленовый (I) дихлориды ^{45, 276}:

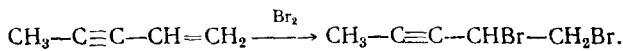
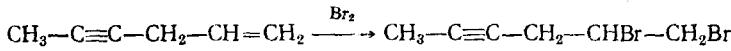


При хлорировании винилэтилацетиlena образуется большое количество высококипящих продуктов. Однако среди дихлоридов преобладает ацетиленовое соединение с небольшой примесью 1,3-диенового. 1,4-Присоединение хлора не имеет места.

Про бромировании винилацетиlena в хлороформе дигромиды ²⁷⁷ удается получить с хорошим выходом. Как и при хлорировании, здесь образуются все возможные изомеры, однако алленовый и диеновый преобладают. С понижением температуры возрастает относительный выход алленового дигромида ²⁷⁸. По-видимому, диеновый дигромид частично образуется за счет изомеризации алленового.

Направление присоединения брома к гомологам винилацетиlena зависит от строения этих соединений.

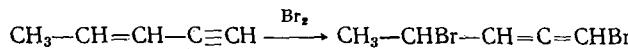
Несопряженные ениновые углеводороды и винилалкилацетилены присоединяют бром исключительно (или почти исключительно) по двойной связи ^{43, 166, 279, 280}:



* Следует заметить, что при гидрировании этинилциклогексена на Pd/Ni винилциклогексен был получен с выходом всего 12% ⁴⁷⁶, при гидрировании на коллоидном палладии и на Pd/CaCO₃ с хорошим выходом ^{92, 220}.

Также присоединяет бром и изопропенилацетилен²⁸¹.

В то же время алкенилацетилены дают преимущественно алленовые дибромиды с небольшой примесью 1,3-диеновых дибромидов. Ацетиленовые дибромиды при этом не образуются^{281, 282}.



Во всех случаях алленовые и ацетиленовые дибромиды легко изомеризуются в 1,3-диеновые под влиянием CuBr и HBr.

Получение тетрабромидов из ениновых углеводородов описывалось неоднократно^{2, 28, 29, 52, 43, 166, 275, 277}.

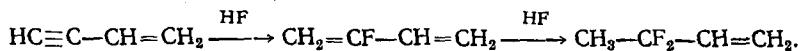
При присоединении йода к ениновым углеводородам с изолированными кратными связями получаются оба возможных дийодида, наряду с тетрайодидами²⁸³.

Винилацетиленовые углеводороды присоединяют йод в первую очередь по тройной связи, независимо от их строения. Реакция идет только на свету^{283, 284}. Исследовалось взаимодействие винилацетиленовых углеводородов и со смешанными галогенами. Хлориод присоединяется так же, как и бром, бромиод в этом отношении больше похож на йод⁴⁵.

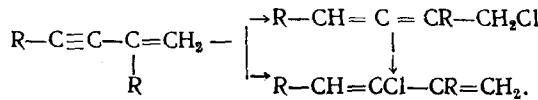
Аналогичные закономерности наблюдаются при присоединении галогенов к производным винилацетиленовых углеводородов: спиртам и эфирам кислот^{285, 286}.

4. Присоединение галогеноводородов. Реакция винилацетиленовых углеводородов с галогеноводородами хорошо изучена, так как она приводит к таким ценным каучукообразователям, как хлоропрен и фторопрен²⁸⁷.

Фтористый водород присоединяется к винилацетилену и изопропенилацетилену в присутствии соединений ртути в 1,2-положении с образованием фторопрена. Вторая молекула фтористого водорода присоединяется в том же положении²⁸⁸⁻²⁹¹:



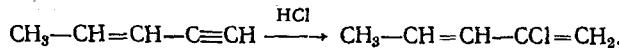
Хлористый и бромистый водороды в отсутствие катализаторов присоединяются к винилацетилену, винилалкил- и изоалкенилацетиленам в 1,4- и 1,2-положениях^{71, 292-293}. В присутствии катализаторов образуются только 1,2-продукты^{71, 73, 178, 294-301}:



В реакциях с бромистым водородом этиловинил- и изопропенилацетиленов наблюдалось также образование очень небольшого количества продуктов присоединения по этиленовой связи³⁰².

Вторая молекула галогеноводородов присоединяется в 1,4-положении с образованием, в случае винилацетилены, 1,3-дигалогенобутенов-2.

В отличие от указанных углеводородов, алкенилацетилены присоединяют в отсутствие катализаторов хлористый и бромистый водороды в 1,2- или 1,4-положении^{302, 303}



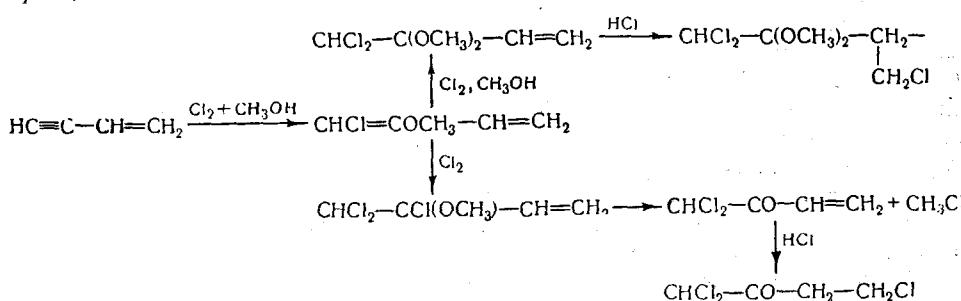
Ениновые углеводороды с изолированными кратными связями присоединяют галогеноводороды по ацетиленовой связи^{166, 279}.

Таким образом, во всех случаях, независимо от строения енинового углеводорода, фиксация атакующего молекулу протона происходит исключительно или почти исключительно по ацетиленовой связи. Место же вступления аниона зависит от строения углеводорода и условий реакции. По-видимому, реакция гидрогалогенирования идет через π -комплекс.

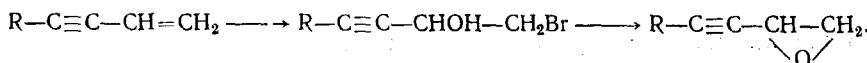
Гидрохлорированию и гидрофторированию винилацетилена посвящено много статей и патентов³⁰⁷. Предложено разделять диацетилен и винилацетилен путем связывания последнего при действии HCl в виде хлоропрена³⁰⁴.

5. Присоединение гипогалоидных кислот и их эфиров. При взаимодействии винилацетилена с галогенамидами в водных и спиртовых средах образуется сложная смесь продуктов. При этом, наряду с присоединением гипогалогенидов, имеет место замещение на галоген ацетиленового водорода и последующие реакции полученного соединения с гипогалогенидами³⁰⁵.

При действии хлора на винилацетилен, растворенный в метиловом спирте, был получен с небольшим выходом и не в чистом состоянии α -хлор- β -метоксибутадиен-1,3 и ряд продуктов его дальнейших превращений³⁰⁶.



Гипобромирование винилалкилацетиленов при помощи водного раствора бромацетамида привело к получению продуктов присоединения HOBr только по двойной связи³⁰⁷:



Из этих продуктов были получены ацетиленовые α -окиси.

При действии на спиртовые растворы винилалкилацетиленов бензо-сульфодихлор- и -дигромамидов также имеет место присоединение алкилгипогалогенидов только по двойной связи. Полученные ацетиленовые β -бромэфиры образуют при дегидрогалогенировании алкооксивинилацетилены^{305, 308}:



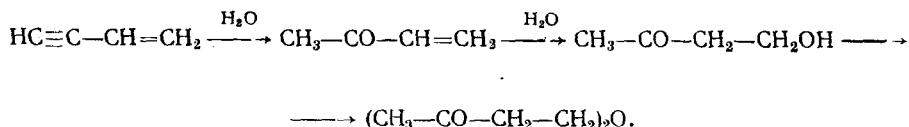
Таким образом, было установлено, что, подобно брому, бромноватистая кислота и ее эфиры присоединяются к винилалкилацетиленам по двойной связи. Такое направление присоединения было объяснено смещением электронной плотности в этих углеводородах под влиянием радикалов в сторону двойной связи.

Следует заметить, что и дивинилацетиленовые углеводороды присоединяют гипобромиты по двойной связи. Так в случае несимметричного винилизопропенилацетилена присоединение происходит по изопренильной группе.

Подобным образом по отношению к гипохлоритам³⁰⁹ ведут себя и винилалкилацетиленовые спирты.

Ениновые углеводороды с несопряженными связями присоединяют гипобромиты также преимущественно по этиленовой связи, однако с меньшей избирательностью¹⁶⁶.

6. *Присоединение воды, спиртов, кислот и фенолов.* Реакцией винил-ацетиlena с водой в присутствии катализатора Кучерова получают с хорошим выходом метилвинилкетон. Разработке этого метода получения метилвинилкетона посвящено несколько работ и много патентов. Побочными продуктами здесь являются кетобутанол и β,β' -дикетобутиловый эфир³¹⁰:

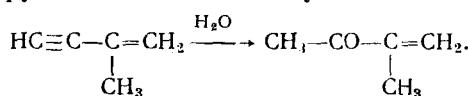


В некоторых патентах указывается также на образование в этой реакции диацетила^{311, 312}.

В присутствии того же катализатора в спиртовых растворах винил-ацетилен дает метил- β -алоксиэтилкетоны; в фенольных — метил- β -феноксиэтилкетоны; в растворах органических кислот — метил- β -ацил-оксиэтилкетоны^{313—315}.

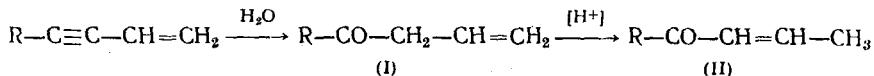
Метилвинилкетон может быть получен гидратацией винилацетиlena и в газовой фазе при 325—400° на вольфрамате кадмия, окиси цинка, кадмий — кальций — фосфатном катализаторе. Наиболее активен первый катализатор: при 325° и 10-кратном избытке водяного пара выход метилвинилкетона на нем составляет 87%. Побочными продуктами в этом процессе являются димер метилвинилкетона (2-ацетил-6-метил-2,3-дигидропиран) и полимеры винилацетиlena³¹⁶.

Гомологи винилацетиlena с конечной винилацетиленовой группировкой гидратируются с образованием соответствующих кетонов. Альдегиды не были обнаружены ни в одном случае^{56, 121, 317—320}.

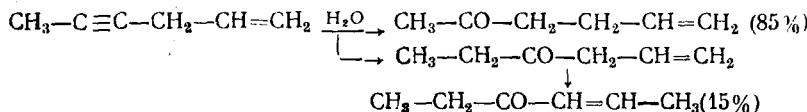


То же направление присоединения воды сохраняется и при гидратации при помощи HgSO_4 в спиртах³¹⁴, в присутствии $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ в уксусной кислоте³¹⁹ и при помощи 80% муравьиной кислоты³²⁰. Таким образом, присоединение воды к енинам этого типа происходит в строгом соответствии с правилом Марковникова.

Гидратация винилалкилацетиленов как в условиях реакции Кучерова^{321, 322}, так и в паровой фазе на кадмий — кальций — фосфатном катализаторе³²³, идет в ином направлении: кислород направляется преимущественно не к среднему, а к конечному атому сопряженной системы, причем образующиеся алкилаллилкетоны (I) изомеризуются в кислой среде в алкилпропенилкетоны (II).

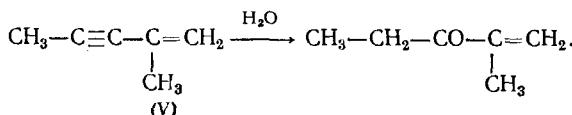


Такое направление гидратации можно было бы объяснить 1,4-присоединением воды. Однако оно сохраняется и в случае несопряженных енинов, например, метилаллилацетиlena, где 1,4-присоединение невозможно^{324, 325}:

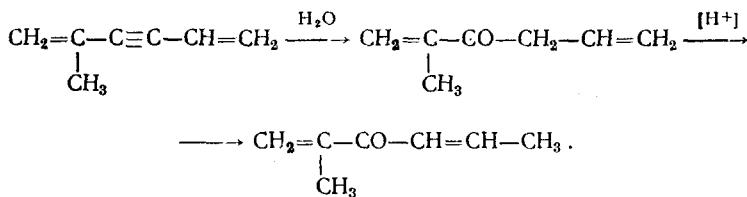


Таким же образом, как и винилалкилацетилены, присоединяют воду и ацетаты отвечающих им спиртов³²⁶. Однако простые эфиры этих спиртов присоединяют воду с образованием метоксиалкилвинилкетонов³²⁷. Между тем хлориды, спирты, простые и сложные эфиры, а также амины типа $R-C\equiv C-CH_2X$ образуют при гидратации только кетоны типа $R-CO-CH_2-CH_2(X)$ ³²⁶⁻³³⁰.

Обнаруженная закономерность осложняется тем фактом, что алкилизопренилацетилены неожиданно, на 90%, гидратируются в обратном порядке³³¹, т. е. ведут себя подобно изопренилацетилену:



Аналогичным образом при гидратации винилизопренилацетилена образуется только пропенилизопренилкетон³³²:



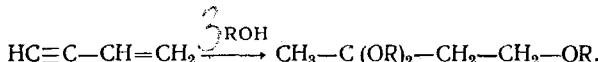
Таким образом, кислород всегда направляется в сторону более замещенного атома углерода.

Найденные закономерности в гидратации винилацетиленовых углеводородов, по-видимому, не связаны с электронными смещениями в их молекулах под влиянием радикалов (см. формулы на стр. 1060). В молекулах углеводородов типа (II) и (III) эти смещения противоположны, однако они присоединяют воду аналогичным образом. В молекулах углеводородов (IV) и (V) электронное облако смещается под влиянием радикалов в одну и ту же сторону, однако направление присоединения воды к ним различное.

В случае несимметричных двузамещенных ацетиленов типа $\text{CH}_3-C\equiv C-R$, где $R=C_2H_5$, $CH(CH_3)_2$, и $C(CH_3)_3$, значительная направленность присоединения наблюдается только в последнем случае: образуется смесь кетонов, содержащая 65% этил-третичнобутил-кетона³³³.

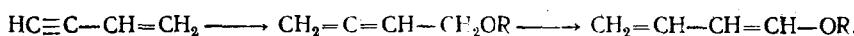
По-видимому, во всех случаях направление присоединения определяется легкостью образования и устойчивостью промежуточного комплекса, образующегося с участием катализатора, и тем самым зависит не только от поляризации исходной молекулы, но и от пространственных и других факторов.

Спирты присоединяются к винилацетилену в присутствии фтористого бора и красной окиси ртути по обеим кратным связям³³⁴⁻³³⁶

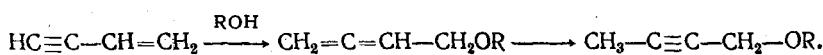


Аналогично присоединяются и гликоли³³⁷.

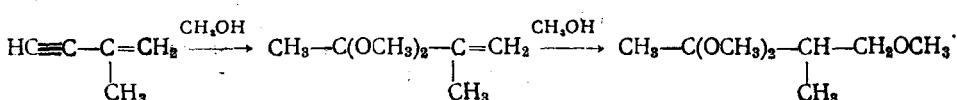
В присутствии щелочей, в зависимости от условий, получаются различные продукты^{338, 339}. В присутствии алкоголятов калия при обычном давлении присоединение спиртов идет в 1,4-положении с образованием, в результате последующей аллен-1,3-диеновой изомеризации, α -алкоксибутадиенов^{339, 340}:



В качестве побочных продуктов при этом получаются β -алкоксибутадиены и, иногда, ацетиленовые эфиры. Если же проводить эту реакцию в присутствии алкоголятов натрия под давлением, то первоначальная реакция присоединения спиртов в 1,4-положении сопровождается алленацетиленовой изомеризацией с образованием ацетиленовых эфиров³⁴¹:



Присоединение спиртов к гомологам винилацетилена с конечной ацетиленовой группировкой происходит так же, как и присоединение воды^{342, 343}:

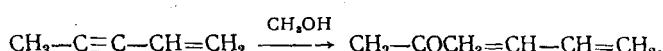


В случае циклических сопряженных енинов реакция осложняется образованием димеров диеновых эфиров^{344, 345}.

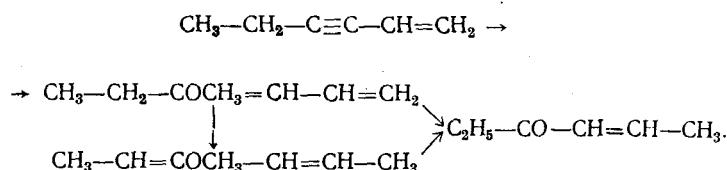
Ениновые углеводороды с изолированными кратными связями присоединяют спирты в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{HgO}$ только по ацетиленовой связи. Двойная связь не затрагивается³⁴⁶.

Согласно некоторым авторам, винилалкилацетилены при действии кислых катализаторов (фтористый бор) присоединяют спирты аналогичным образом^{336, 346}. Однако эти данные в свете новых исследований по присоединению к винилалкилацетиленам воды и спиртов в присутствии алкоголятов требуют проверки.

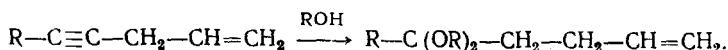
Винилалкилацетилены присоединяют спирты (в присутствии алкоголятов натрия) и воду сходным образом³⁴⁷:



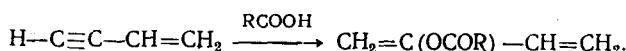
В случае винилэтилацетилена образуется смесь двух эфиров, которые при гидролизе дают один и тот же этилпропенилкетон³⁴⁷:



Аллилацетилены присоединяют спирты аналогично³⁴⁶:



Присоединение кислот к винилацетилену идет с образованием только β -ацилоксипроизводных дивинила по схеме³⁴⁸⁻³⁵⁰:

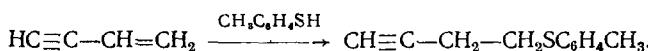


В присутствии катализатора на основе фтористого бора формилоксибутадиен образуется с выходом 60%, а ацетоксибутадиен 30%. В присутствии сернокислой ртути получаются худшие результаты. Присоединить к винилацетилену бензойную кислоту не удалось.

В одном из патентов указывается на возможность получения из винилацетилены и фенола β -феноксибутадиена³⁵¹.

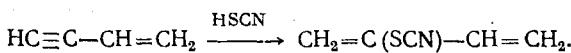
Закономерности в реакциях винилацетиленовых углеводородов с водой, спиртами и галогеноводородами представляют существенный интерес для теории органической химии, в частности для выяснения механизма реакции Кучерова.

7. Присоединение соединений серы, азота, фосфора и кремния. Винилацетилен присоединяет меркаптаны только по двойной связи в направлении, обратном правилу Марковникова. По-видимому, реакция идет по радикальному механизму³⁵²:

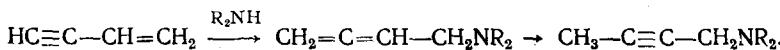


По патентным данным, винилацетилен реагирует с сероводородом при 200° в присутствии Co_2S_3 ³⁵³.

Роданистоводородная кислота присоединяется к винилацетилену при 50° в присутствии HgO с образованием роданопрена³⁵⁴:



Вторичные амины присоединяются к винилацетилену при нагревании в водном растворе (под давлением) в 1,4-положение с образованием алленовых аминов, которые при продолжительном нагревании с избытком амина или при действии алкоголятов превращаются в ацетиленовые амины³⁵⁵:



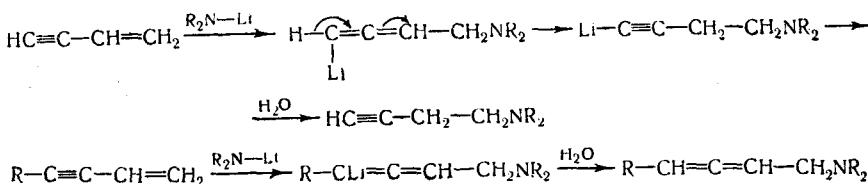
Следует заметить, что диацетилен присоединяет амины уже на холода³⁵⁶, тогда как для дивинила эта реакция вообще не характерна³⁵⁷.

Согласно патентным данным, винилацетилен взаимодействует с аммиаком в присутствии катализатора ($\text{Pb}-\text{Cd}$) с образованием жирных аминов, а также коллидина и пиколина³⁵⁸. Со вторичными аминами — пиперидином, морфолином, метиланилином в присутствии соединений меди образуются также продукты присоединения³⁵⁹.

Амины не присоединяются к винилалкилацетиленам при нагревании до 120° под давлением. Между тем аналогично построенные спирты легко реагируют в этих условиях с аминами. Вначале здесь также образуются алленовые аминоспирты, которые затем изомеризуются в ацетиленовые^{360, 361}.

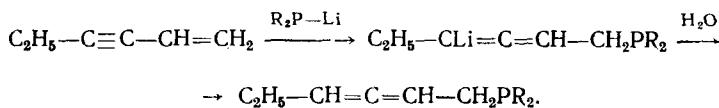
Получать аддукты аминов к винилацетиленовым углеводородам на холода можно, используя недавно открытую реакцию винилацетиленовых углеводородов с литийдиалкиламидаами.

При обработке аддуктов литийдиалкиламидов с винилацетиленом водой получаются ацетиленовые амины, в случае же аддуктов винилалкилацетиленов — алленовые амины³⁶².

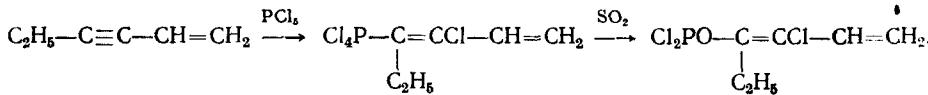
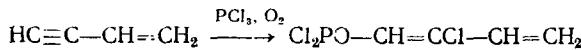


Иключение представляет винилметилацетилен, который в условиях этой реакции дает преимущественно димер.

Подобно литийдиалкиламидам, легко присоединяются к винилацетиленам и литийдиалкилфосфиды с образованием алленовых фосфинов³⁶³:

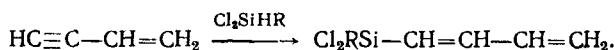


В отличие от литийфосфидов, трех- и пятихлористый фосфор присоединяются к винилацетилену и его гомологам по тройной связи³⁶⁴⁻³⁶⁶:



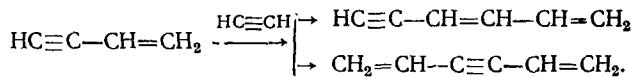
В реакции винилацетилены и изопропенилацетилены с пятихлористым фосфором одновременно с присоединением происходит замещение одного из атомов водорода на хлор³⁶⁵.

К тройной связи винилацетилены присоединяются также силаны³⁶⁷. Катализатором этой интересной реакции является H_2PtCl_6 .



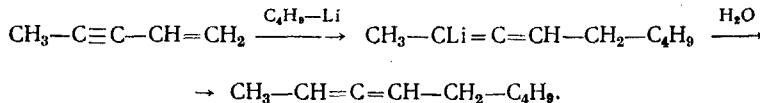
8. Реакции присоединения с удлинением углеродной цепи. К этой группе реакций ениновых углеводородов относятся реакции: а) с ацетиленами, б) свободными радикалами, в) литийорганическими соединениями, г) галогенопроизводными, д) синильной кислотой, е) карбонилом никеля, ж) диалкилкарбонатами, з) диазосоединениями.

а) В процессе получения из ацетиlena винилацетилен способен в свою очередь присоединять молекулу ацетиlena с образованием ацетиленилдивинила. Одновременно происходит и присоединение винилацетилены к ацетилену с образованием дивинилацетилены³⁶⁸:



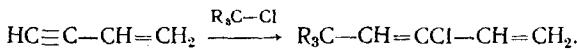
б) При 12-дневном воздействии на винилацетилен трифенилхлорметана и ртути в бензольном растворе происходит присоединение свободных радикалов трифенилметила к винилацетилену, по-видимому, в 1,4-положении³⁶⁹.

в) Литийалкилы и литийарилы способны взаимодействовать с винилацетиленами даже при -60° . В результате обработки аддуктов водой получаются с хорошим выходом алленовые углеводороды³⁷⁰⁻³⁷²:

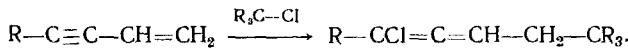


Высокий выход алленовых углеводородов в этой реакции связан, по-видимому, с малой активностью образующихся в качестве промежуточных продуктов литийорганических соединений с атомом лития у двойной связи.

г) В присутствии катализаторов Густавсона винилацетилен и его гомологи, являющиеся однозамещенными ацетиленами, присоединяют третичные галогенопроизводные по месту тройной связи^{373,374}.

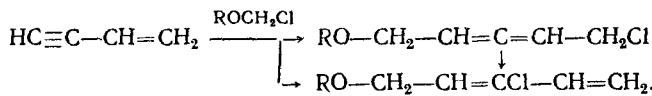


В результате присоединения в тех же условиях третичных галогенопроизводных к винилацетиленам получаются преимущественно алленовые аддукты, причем радикал присоединяется к двойной связи³⁷⁵:



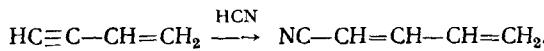
Таким образом, только в первом случае направление присоединения галогенопроизводных не отличается от направления присоединения галогеноводородов в присутствии катализаторов.

Винилацетилен способен также присоединять в присутствии BiCl_3 α -хлорэфиры, причем преимущественно в 1,4-положении. Однако первоначальные продукты присоединения способны изомеризоваться в соединения с сопряженной системой кратных связей³⁷⁶:



При присоединении к винилацетилену хлорангидридов кислот образуются диеновые β -хлоркетоны³⁷⁷.

д) Относительно реакции винилацетилена с синильной кислотой имеются только патентные данные, согласно которым при 50° в присутствии медного порошка образуются 1-цианбутадиен-1,3³⁷⁸.

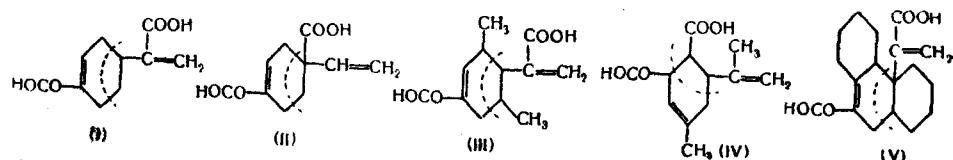


е) Большой интерес представляет реакция винилацетиленена и его гомологов с карбонилом никеля, в результате которой получаются димеры ожидаемых 1,3-диеновых кислот. Изучено действие карбонила никеля на винилпропенил-, изопропенил- и циклогексенилацетилены³⁷⁹⁻³⁸².

Относительно строения промежуточных 1,3-диеновых кислот и порядка их димеризации в литературе имеются противоречивые данные. Промежуточным диеновым кислотам были приданы формулы типа $\text{R}-\text{CH}=\text{CR}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ или $\text{R}-\text{CH}=\text{CR}'-\text{C}(\text{COOH})=\text{CH}_2$. Авторы, сходящиеся во мнении относительно строения диеновых кислот, высказывают различные точки зрения относительно механизма димеризации.

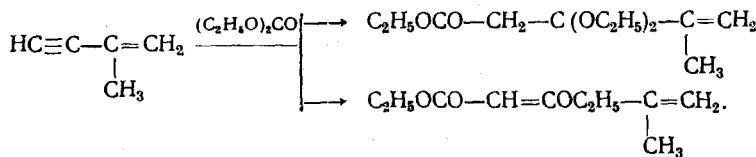
Так, например, для димерной кислоты из винилацетиленена было предложено две формулы (I) и (II)^{381,382}. Формула (II) нам кажется более обоснованной, так как она подтверждена встречным синтезом³⁸¹.

Кислотам, полученным из пропенил-, изопропенил- и циклогексенил-ацетиленов, приданы формулы (III), (IV) и (V):

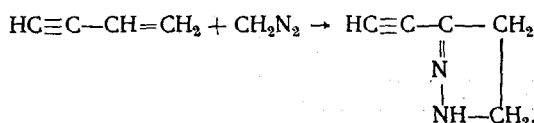


Для окончательного суждения о строении всех этих аддуктов необходимы дальнейшие исследования.

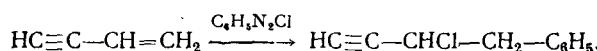
ж) При длительном нагревании изопропенилацетилена с диаэтилкарбонатом в присутствии алкоголята натрия происходит присоединение последнего по тройной связи³⁸³:



з) Диазометан присоединяется к винилацетилену по тройной связи с образованием ацетилинилпиразолина³⁸⁴:

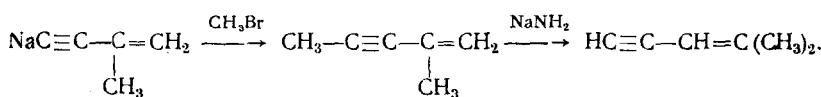


Ароматические диазосоединения, как показал Домбровский, галогенарируют винилацетилен по месту двойной связи^{385—387}:



Однако в значительных количествах при этом образуются и алленовые хлориды (1,4-присоединение³⁸⁸).

9. Описано несколько случаев изомеризации с перемещением кратных связей, в процессе получения ениновых углеводородов. Такая изомеризация может приводить к образованию сопряженной системы кратных связей из несопряженной, как это происходит, например, в случае аллилацетиlena, образующегося при взаимодействии бромистого аллила с ацетиленидом натрия¹⁶⁷. В других случаях имеет место перемещение всей системы кратных связей. Так, например, избыток амида натрия приводит к изомеризации метилизопропенилацетиlena в процессе его получения по реакции¹⁸⁰:

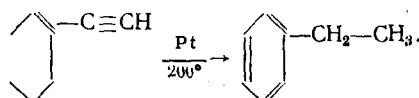


В тех случаях, когда в результате реакции могут образоваться винилацетилены двух типов $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ первый продукт, обычно, преобладает^{20, 22}.

Перемещение связей наблюдается при бромировании аллилбутил-ацетиlena при помощи бромсукинимида³⁸⁹:

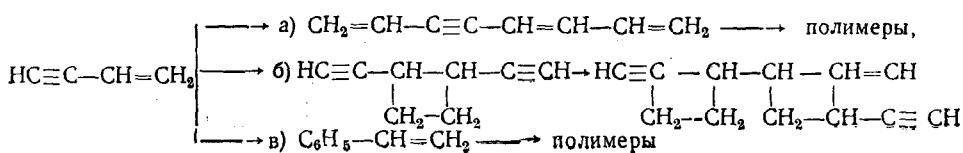


Для алициклических винилацетиленов характерен необратимый катализ Зелинского³⁹⁰:



10. Димеризация и полимеризация винилацетиlena и его гомологов. Для диеновых углеводородов характерны реакции уплотнения, которые идут в двух направлениях: с образованием или циклических шестичленных димеров или линейных полимеров³⁵⁶. Винилацетиленовые углеводороды в значительно меньшей степени склонны к образованию шестичленных циклов. При димеризации винилацетилены образуют соединения, имеющие четырехчленные циклы³⁹¹.

Полимеризация винилацетиlena при умеренных температурах и давлении может проходить в зависимости от условий в трех направлениях: а) с образованием линейного димера и его полимеров, б) с образованием димера с четырехчленным циклом и его полимеров, в) с образованием стирола и его полимеров^{1, 391}.



Линейная димеризация имеет место при действии на винилацетилен комплекса $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$. По своему механизму она аналогична реакции образования винилацетиlena из ацетилена³⁹⁵.

При нагревании винилацетиlena без катализаторов при 105° идет образование продукта, содержащего 1% димера, 3% тримера, 16% тетрамера, 8% пентамера и 72% высших полимеров. Все эти продукты содержат четырехчленные циклы³⁹¹.

Полимеризации винилацетиlena по третьему направлению способствуют органические кислоты. Так, например, в присутствии уксусной кислоты выход стирола может быть доведен до 50% на прореагировавший винилацетилен³⁹¹.

Сделана попытка определить скорость димеризации винилацетиlena³⁹⁶.

Слободиным была изучена совместная полимеризация винилацетиlena с SO_2 . В отсутствие воды образуется нерастворимый в воде и органических растворителях полимер состава $(\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2)_n$. В присутствии же воды образуется полимер состава $(\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_n$. В отличие от дивинила, мономерный сульфон здесь не образуется³⁹⁷.

Указания относительно возможности получения путем совместной полимеризации винилацетиlena, особенно с диеновыми соединениями, ценных продуктов имеются во многих патентах 142,398–406.

Примесь винилацетиlena к дивинилу не влияет на скорость его полимеризации в эмульсии, однако способствует сшиванию цепей каучука, благодаря чему падают растворимость и прочность на разрыв. Полимеризацию дивинила щелочными металлами винилацетилен задерживает⁴⁰⁷.

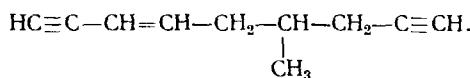
Присутствие небольших количеств винилацетиlena в дивиниле сильно влияет на вязкость дивинилстирольных каучуков⁴⁸⁰. Примесь винилацетиlena не оказывает влияния на индукционный период при полимеризации винилацетата в присутствии перекисей, но несколько тормозит процесс⁴⁰⁹. Винилацетилен замедляет также полимеризацию хлоропрена и способствует образованию ломкой массы⁴¹⁰.

Винилацетиленами рекомендуется стабилизировать хлорированные углеводороды и другие продукты^{411, 412}.

Полимеризация гомологов винилацетиlena еще менее исследована.

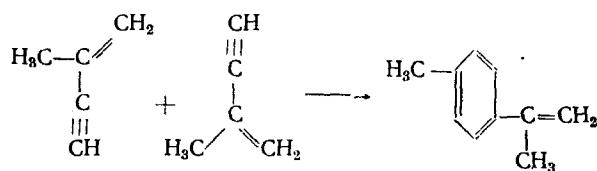
Линейная димеризация наблюдалась только при действии на винилметилакетилен литий-диалкиламидов. Для полученного димера дока-

зано строение³⁶²:



По-видимому, здесь имеет место металлирование метилвинилацетилены и присоединение виниллитийметилвинилацетилены к исходному углеводороду.

Установлено образование шестичленных димеров при длительном нагревании изоалкенилацетиленов в спиртовой среде, особенно в присутствии уксусной кислоты. Строение главной части димеров доказано окислением в соответствующие ароматические кислоты^{58, 74, 413}:



Аналогичные димеры часто образуются при дегидратации диалкилпропаргиловых спиртов. Димеризация способствует наличие разветвленных радикалов у крайнего углерода при двойной связи⁷⁴. Отмечено также образование в некоторых случаях и восьмичленных димеров.

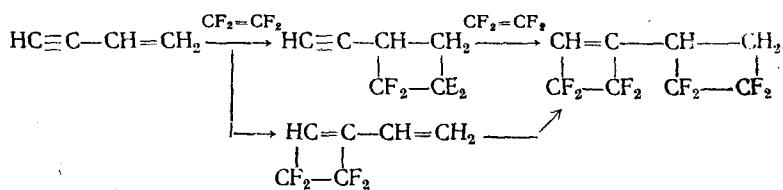
Имеются патентные данные относительно полимеризации винилметил- и изопропенилацетиленов⁴¹⁴⁻⁴¹⁶.

При нагревании в течение 24 часов при 300° винилацетилен превращается на 94% в желтый порошок, буреющий и обугливающийся при нагревании выше 300°³⁹². При 25° и 6000 атм. винилацетилен полимеризуется на 50% за 350 часов, дивинил — за 280 часов³⁹³. При нагревании до 345—355° с окисью меди винилацетилен дает купреноподобную массу³⁹⁴.

Полимеризация в твердый продукт наблюдается также при воздействии α-излучения радона¹⁸⁸.

При совместной полимеризации изопропенилацетилен с SO₂ были получены продукты, аналогичные выделенным в случае полимеризации винилацетилен³⁹⁷.

11. Реакции присоединения фторолефинов. Винилацетилен при 100° реагирует с тетрафторэтиленом, причем образуются производные цикlobутана и циклобутена⁴¹⁷:



12. Реакции комплексообразования. Реакции винилацетиленовых углеводородов с солями тяжелых металлов, за исключением меди, изучены очень слабо.

Винилацетилен поглощается твердой полухлористой медью. 1 г соли поглощает 128 мл винилацетилен, в то время как ацетилен и этилен⁴¹⁸ поглощаются в количествах 74 и 10 мл соответственно.

В растворе $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ винилацетилен образует комплекс состава: $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$.

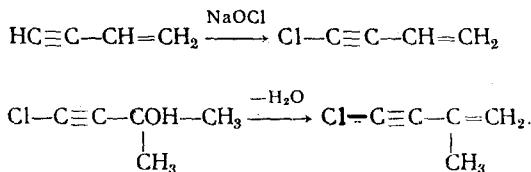
В солянокислом растворе CuCl в зависимости от концентрации кислоты получаются комплексы состава $\text{CuCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_4$ (10% HCl) и $2\text{CuCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_4$ (20% HCl). При действии сухого HCl на указанные комплексы происходит вытеснение винилацетиlena и образуется соединение состава: $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot 4\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ ^{420, 421}.

Винилацетилен способен вытеснять окись углерода из карбоната кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. При действии на последний изопропенилацетиlena получены краснобурые кристаллы состава $\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{Co}_2(\text{CO})_6$ ⁴²². Возможно, что с образованием комплексных соединений связана и реакция ацетиленов и винилацетиленов с солями палладия⁴²³.

Б. РЕАКЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВ ЗА СЧЕТ АЦЕТИЛЕНОВОГО ВОДОРОДА

Ениновые углеводороды, обладающие конечной ацетиленовой группировкой, способны замещать ацетиленовый водород на металлы, галогены и другие, в частности, углеродные остатки.

1. *Замещение ацетиленового водорода на галоген* происходит при пропускании винилацетиlena и его гомологов с конечной ацетиленовой группой через растворы гипогалогенидов щелочных металлов. Таким путем были получены хлористые, бромистые и йодистые производные винил-, пропенил- и изопропенилацетиlena⁴²⁴⁻⁴²⁷. Они могут быть также получены дегидратацией соответствующих ацетиленовых третичных спиртов в присутствии муравьиной кислоты⁴²⁸:



Ацетиленовые галогениды образуются также в небольших количествах при дегалогенировании дигалогенидов винилацетиленовых углеводородов⁴²⁹.

Одной из интересных особенностей галоидоацетиленов является их способность превращаться при действии спиртовой щелочи в непредельные кислоты⁴³⁰:



2. *Замещение ацетиленового водорода на металлы и неметаллы*. Винилацетиленовые углеводороды с конечной ацетиленовой группой являются сильными углеводородными кислотами⁴³¹.

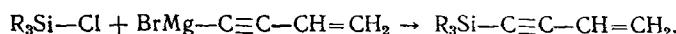
Исследована кинетика реакции различных однозамещенных ацетиленов с $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Если принять скорость реакции бутилацетиlena с этим реагентом за 100, то для изопропенилацетиlena она составит 40⁴³².

Все алкенилацетилены при действии амидов щелочных металлов в жидким аммиаке образуют соответствующие ацетилениды. При действии на растворы магнийорганических соединений алкенилацетилены вытесняют предельные углеводороды и дают магнийгалогенацетилены, растворимые в эфире⁴³³. При обработке солями серебра и одновалентной меди в щелочных растворах такие алкенилацетилены образуют взрывчатые ацетилениды^{2, 9, 11, 12, 317, 434, 435}. В состав последних иногда входят и исходные соли^{11, 12, 434}.

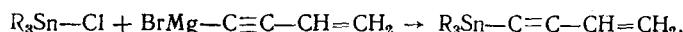
Описаны также кристаллические винилацетилениды ртути^{100, 153, 436, 437}. Дивинилацетиленртуть образуется при действии винилацети-

лена на щелочной раствор K_2HgJ_4 или уксуснокислой ртути. При 60—70° образуется продукт состава $C_{10}H_{12}O \cdot Hg_3$. Ртутные производные могут служить для разделения и идентификации геометрических изомеров винилацетиленовых углеводородов¹⁰⁰.

Кремнийорганические соединения, содержащие винилацетиленовые остатки, были получены действием галогеналкилсиланов на магний-бромвинацетилены^{438—440}:

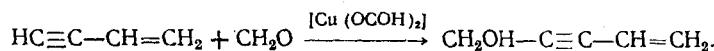


Недавно таким же путем были получены винилацетилениды олова⁴⁴¹.



*3. Реакции конденсации с карбонильными соединениями за счет ацетиленового водорода**. Винилацетилен и его гомологи с конечной ацетиленовой группой легко вступают в реакцию конденсации с различными альдегидами, кетонами, органическими окисями, ангидридами кислот и CO_2 .

Реакцию с формальдегидом можно проводить или по Гриньяру—Иоцичу, используя магнийгалогенвинацетилены^{60, 102, 442}, или по методу Реппе⁴⁴³.



С другими альдегидами, кроме указанных способов^{444—448}, можно применять реакцию с ацетиленидом натрия в жидким аммиаке^{447, 448}.

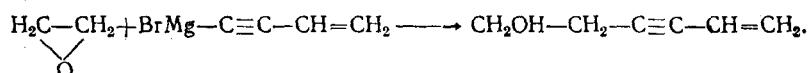
В случае непредельных альдегидов лучшие результаты получаются, если использовать магнийорганические соединения^{448, 449}.

Конденсация ениновых углеводородов с кетонами хорошо идет по Гриньяру—Иоцичу, с амидом натрия в жидком аммиаке и в присутствии мелкодисперсного KOH в эфире (метод А. Е. Фаворского)^{447, 450—454}.

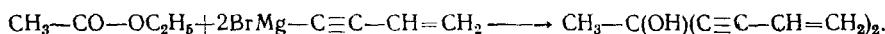
Хорошие результаты получаются и при конденсации металлических производных винилацетиленов или винилацетиленов в присутствии порошкообразного KOH (по Фаворскому) с циклическими кетонами^{452, 455—461}, непредельными кетонами^{462, 463}, окси-⁴⁵⁹, аллокси^{464—466} и аминокетонами⁴⁶⁷. Многочисленные работы в этом направлении проведены И. Н. Назаровым и его сотрудниками.

Среди реакций винилацетиленов с кетонами особый интерес представляет конденсация изопропенилацетилен с β -иононом, открывающая путь к синтезу каротиноподобных веществ^{55, 468, 469}.

С органическими α -окисями магнийгалогенвинацетилениды дают первичные спирты⁴⁴⁵:

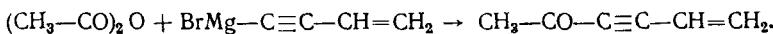


С уксусноэтиловым эфиром образуется третичный спирт с двумя винилацетиленовыми остатками⁴⁶⁹:

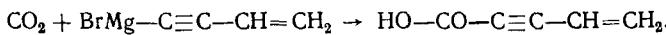


* Недавно Вартанян и сотрудники показали, что винилацетилен конденсируется в присутствии KOH и с альдегидами, если реакцию вести без растворителя и при сильном охлаждении⁴⁷⁵.

Реакцией винилацетиленов с уксусным и другими ангидридами получаются винилацетиленовые кетоны^{68, 89, 104, 470}.



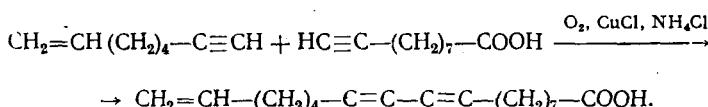
С углекислотой натриевые и магниевые производные ацетиленов дают ениновые кислоты, которые обычно выделяются в виде эфиров^{317, 471-473}.



При нагревании винилацетиленов с параформом и вторичными аминами проходит конденсация Михаэля. Хлорное железо катализирует эту реакцию^{474, 475}:



4. Окислительная конденсация. В разделе 1 была рассмотрена окислительная димеризация винилацетиленов с конечной ацетиленовой группировкой. Подобная окислительная конденсация может идти между ениновыми углеводородами и другими ацетиленовыми соединениями. Конденсация енинов с ацетиленовыми кислотами была использована в синтезе природных высших непредельных кислот, например, эритрогеновой кислоты^{103, 171}.



ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4201 (1931).
2. L. Непгу, Jahresber., 1878, 380.
3. A. Ladenburg, Ber., **15**, 1024 (1882). Ann., **247**, 62 (1888).
4. J. Braun, W. Teuffert, Ber., **61**, 1092 (1928).
5. P. G. Stevens, J. H. Richmond, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3133 (1941).
6. H. Sargent, E. R. Buchman, J. R. Farguhar, там же, **64**, 2692 (1942).
7. R. Spratt, V. Schomaker, там же, **64**, 2693 (1942).
8. Я. М. Слободин, Н. М. Хохлачева, ЖОХ, **23**, 167 (1953).
9. R. Willstätter, Th. Wirth, Ber., **46**, 538 (1913).
10. Герм. пат. 290 558; С., **1916**, 1, 644.
11. V. Grignard, Bull. Soc. chim., [3], **21**, 574 (1899).
12. V. Grignard, там же, [3], **21**, 576 (1899).
13. V. Grignard, L. Lapauge, Tcheoufaki, С. р., **187**, 519 (1928).
14. А. Е. Фаворский и сотрудники, ЖРХО, **37**, 643 (1905).
15. M. Brachin, Bull. Soc. chim., [3], **35**, 1177 (1906).
16. Ch. Moureu, Ann. chim., [8], **7**, 544 (1906); Bull. Soc. chim., [3], **35**, 38 (1906).
17. W. Treiber, Ber., **80**, 97 (1947).
18. R. Nagada, J. Chem. Soc., Japan, **75**, 727 (1954).
19. J. Sumerman-Craig, E. G. Davis, J. S. Lacke, J. Chem. Soc., **1954**, 874.
20. A. L. Henne, K. W. Greenlee, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2020 (1943); **67**, 484 (1945).
21. M. Mousseron, J. Jullien, Bull. Soc. chim., **5**, 239 (1946).
22. Т. Ваип, Р. К. Чистенсен, С. М. Хауг, Й. Стене, Н. А. Соренсен, Acta Chem. Scand., **5**, 1244 (1951).
23. R. Willstätter, J. Bruse, Ber., **40**, 3979 (1907).
24. Ам. пат. 2 038 593, С., **1936**, 11, 3359.
25. А. А. Петров, ЖОХ, **25**, 1483 (1955).
26. G. F. Неппю, D. E. Maloneу, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4735 (1951).
27. Т. А. Фаворская, И. А. Фаворская, ЖОХ, **10**, 451 (1940).
28. R. Quelet, R. Golse, С. р., **224**, 661 (1947).
29. R. Golse, J. Gavarret, Bull. Soc. chim., **1950**, 216.
30. А. Н. Пудовик, ЖОХ, **21**, 1462 (1951).

31. Т. И. Темникова, З. А. Баскова, ЖОХ, 21, 1823 (1951).
32. F. Moulin, Helv. chim. Acta, 34, 2416 (1951).
33. G. Eglinton, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1950, 3650.
34. F. Sondeheimer, там же, 1950, 877.
35. А. И. Захарова, Г. М. Мурашев, ЖОХ, 25, 1453 (1955).
36. А. И. Захарова, Г. М. Мурашев, ЖОХ, 26, 3328 (1956).
37. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабуров, В. Р. Скварченко, Вестн. МГУ, 1954, 1, 63.
38. A. L. Неппе, K. W. Greenlee, J. Am. Chem., Soc., 67, 484 (1945).
39. Ch. Prevost, Ann. Chim., 10, 356 (1928).
40. E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1953, 3317.
41. Ам. пат. 2455677; С. А., 45, 2216 (1949).
42. W. J. Croxall, J. O. Van Hook, J. Am. Chem. Soc., 76, 1700 (1954).
43. G. F. Неппин, С. С. Price, Т. М. Кеппин, там же, 76, 5160 (1954).
44. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, ЖОХ, 23, 1867 (1953).
45. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, ЖОХ, 29, 2830 (1959); 30, 1441 (1960).
46. А. А. Петров, ЖОХ, 10, 1682 (1940).
47. F. Straus, L. Kollek и сотрудники, Ber., 59, 1679 (1926); 63, 1899 (1930).
48. A. Roedig, Ann., 580, 20 (1953).
49. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмиянов, Справочник по магнийорг. соед. Изд. АН СССР, 1950.
50. K. N. Campbell, B. K. Campbell, L. T. Eby, J. Am. Chem. Soc., 60, 2882 (1938).
51. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева ЖОХ, 27, 1175 (1957).
52. R. Glise, Le-Van-Thoi, С. г., 230, 210 (1950).
53. Ам. пат. 2106180, С., 1938, 1, 4108.
54. И. А. Фаворская, ЖОХ, 18, 57 (1948).
55. H. H. Inhoffen, F. Bohmann, Ann., 565, 41 (1949).
56. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 18, 2153 (1948).
57. C. L. Leese, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1950, 2725.
58. I. Heilbron, E. R. Jones, J. B. Toogood, B. C. L. Weedon, там же, 1949, 1829.
59. А. И. Захарова, В. А. Базель-Сигрова, ЖОХ, 11, 68 (1941).
60. M. C. Newman, W. S. Fones, W. T. Booth, J. Am. Chem., Soc., 67, 1054 (1945).
61. E. D. Bergmann и сотрудники, J. Appl. Chem., 42, 97 (1953).
62. A. F. Thompson, N. A. Milas, I. Rovno, J. Am. Chem. Soc., 63, 754 (1941).
63. J. Colonge, F. Gelin, Bull. Soc. chim., 1954, 799.
64. G. F. Неппин, J. J. Sheehan, D. E. Malone, J. Am. Chem. Soc., 72, 3541 (1950).
65. A. F. Thompson, J. G. Burr, E. N. Shaw, там же, 63, 186 (1941).
66. A. F. Thompson, C. Margnetti, там же, 64, 574 (1942).
67. И. А. Фаворская, Э. М. Аувинен, Ю. П. Арцибашева, ЖОХ, 28, 1785 (1958).
68. Ам. пат. 2542551; С. А., 45, 7592 (1951).
69. Ам. пат. 1950441; С., 1934, II, 1037.
70. A. Mondon, Ann., 577, 181 (1952).
71. W. H. Carothers, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 54, 4074 (1932).
72. A. F. Thompson, E. N. Show, там же, 64, 363 (1942).
73. K. Alder, K. Heimbach, K. Neufang, Ann., 586, 138 (1954).
74. И. А. Фаворская, Ю. П. Арцибашева, Л. В. Федорова, ЖОХ, 27, 1490 (1957).
75. J. P. Pélassier, С. г., 243, 851 (1956).
76. Ам. пат. 2775626; С. А., 51, 8133 (1958).
77. Н. Маленок, И. Сологуб, ЖОХ, 6, 1904 (1936).
78. Н. Маленок, И. Сологуб, ЖОХ, 10, 150 (1940).
79. H. Fießelmann, K. Sasse, Ber., 89, 1775 (1956).
80. Ch. D. Hurd, R. N. Jones, J. Am. Chem. Soc., 56, 1924 (1934).
81. S. Sparreboom, Proc. Koninkl., 59, 472 (1956); РЖХим., 1957, 66009.
82. Ch. D. Hurd, W. D. McPhee, J. Am. Chem. Soc., 71, 398 (1949).
83. А. И. Захарова, ЖОХ, 17, 686 (1947).
84. А. И. Захарова, ЖОХ, 19, 83 (1949).
85. И. А. Шихеев, ЖОХ, 16, 657 (1946).
86. И. А. Фаворская, Л. В. Федорова, ЖОХ, 21, 634 (1951).
87. P. Taggart, D. A. Warner, R. E. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 75, 4360 (1953).
88. J. C. Hamlet, H. B. Henberg, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1951, 2652.
89. M. S. Neiman, I. Waltcher, H. F. Ginsberg, J. Org. Chem., 17, 962 (1952).
90. J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. Jansen, T. Walker, J. Chem. Soc., 1952, 1094.
91. R. H. Jaeger, H. Smith, Chem. Ind., 1954, 1106.
92. Х. В. Бальян, Н. А. Боровикова, ЖОХ, 29, 2882 (1959).
93. Сумегман-Сгайг, W. Martin, M. Moyll, P. C. Weiles, Austral. J. Chem., 9, 373 (1956).
94. А. И. Захарова, З. И. Сергеева, ЖОХ, 18, 1322 (1948).

95. T. Takeshima, J. Sci. Research Inst., **48**, 113 (1954). C. A., **49**, 13154 (1955).
96. Ам. пат. 2524865, С. А., **45**, 1617 (1951).
97. E. D. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1218 (1951).
98. M. F. Ansell, J. W. Hancock, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., **1956**, 911.
99. Н. М. Маленок, И. Соловьев, ЖОХ, **11**, 983 (1941).
100. J. L. Allain, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1953**, 3314.
101. Ph. Pomerantz, A. Fookson, Th. W. Mears, S. Rothberg, F. L. Howard, J. Research Natl. Bur. Standards, **1954**, 52.
102. L. Crombie, Chem. Ind., **1954**, 1109.
103. L. Crombie, A. S. Jacklin, J. Chem. Soc., **1957**, 1622.
104. W. Surber, V. Theus, L. Colombi, H. Schinz, Helv. chim. Acta, **39**, 1299 (1956).
105. R. Paul, S. Tchelitchew, C. r., **233**, 1116 (1951).
106. R. Paul, S. Tchelitchew, Bull. Soc. chim., **1953**, 417.
107. H. Normant, J. C. Montaigne, C. r., **235**, 1656 (1952).
108. Ch. D. Hurd, F. L. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1068 (1931).
109. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ, **16**, 937 (1946).
110. R. Lesprieau, Guillemonat, C. r., **195**, 245 (1932).
111. W. F. Anzilotti, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **61**, 572 (1939).
112. R. Quelet, R. Golse, Bull. Soc. chim., **1947**, 313.
113. R. Golse, Ann. Chim., (12) **3**, 527 (1948).
114. M. Bertrand, C. r., **244**, 619 (1957).
115. А. Т. Бабаян, Н. Г. Вартанян, И. Я. Зубаров, ЖОХ, **25**, 1610 (1955).
116. А. Т. Бабаян, И. Я. Зубаров, ЖОХ, **25**, 2445 (1955).
117. R. Willstätter, Ber., **33**, 465 (1900).
118. R. Lukes, J. Pliml, Chem. Listy, **49**, 1815 (1955).
119. Я. М. Слободин, Н. А. Селезнева, ЖОХ, **26**, 691 (1956).
120. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Усп. химии, **28**, 1052 (1959).
121. N. A. Dobson, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., **1955**, 3558.
122. А. Л. Клебанский, Л. Г. Цюрих, И. М. Долгопольский, Изв. АН СССР, ОХН, **1935**, 189.
123. А. Л. Клебанский, Каучук и резина, **1937**, № 4, 16.
124. Н. Д. Зелинский, Н. С. Козлов, Р. С. Штер, Изв. АН СССР, ОХН, **1934**, 141.
125. А. Л. Клебанский, З. Ф. Доблер, Труды ВНИИСК им. Лебедева, **1**, 50, 80 (1948).
126. А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, ДАН, **114**, 323 (1957).
127. Л. Г. Цюрих, Каучук и резина, **1937**, № 3, 3.
128. Л. Г. Цюрих, Е. М. Еремова, В. А. Барташев, Ю. Г. Яппу, ЖОХ, **6**, 197, (1936).
129. А. Е. Фаворский, Изв. АН СССР, ОХН, **1937**, 579; ПОХ, 131 (1937).
130. Ю. Н. Мартинсон, Н. И. Кобозев, ЖФХ, **21**, 85 (1947).
131. О. А. Чалтыкин, ЖОХ, **18**, 1626 (1948).
132. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, ДАН Арм. ССР, **23**, № 1, 23 (1956).
133. Р. Жаворонков, Прим. орг. хим., **2**, 219 (1936).
134. G. Egloff, The Reaction of Pure Hydrocarb., **401**, 1937, N.-Y.
135. G. Mignopac (de Saing - Аипау), C. r., **188**, 959 (1929).
136. H. Schmitz, H. J. Schumacher, Ztschr. Elektroch., **45**, 503 (1939).
137. J. Folliez, Ind. chim., **25**, 2 (1938).
138. H. J. Bacher, T. A. Blaas, Rec. trav. Pay-Bas, **61**, 787 (1942).
139. B. Krajewski, H. Niebojewska, Przem. chem., **10**, 350 (1954).
140. V. Tichy, Chem. Prümysl., **5**, 493 (1955).
141. R. Vestin, Acta chem. Scand., **3**, 650 (1949).
142. Ю. Ньюланд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИИЛ, 1947.
143. Дж. Коненхавер, М. Бигелоу, Статья в Сб. «Химия ацетилена», под ред. А. Д. Петрова, ИИЛ, 1954.
144. H. H. Schlubach, W. Wolff, W. Justus, C. H. Köhnecke, Ann., **568**, 141 (1950).
145. B. L. Dunicz, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2461 (1941).
146. M. Zelikoff, M. Aschenbrand, J. Chern. Phys., **24**, 1034 (1956).
147. G. Mignopac, E. Ditz, C. r., **199**, 367 (1934).
148. Швейц. пат. 206175; Ам. пат. 2216437, С. А., **35**, 757 (1941).
149. F. Zobel, Angew. Chem., **20**, 260 (1948).
150. D. Menegnini, I. Sorgato, Gas. chim., **62**, 627 (1932); С., **1932**, II, 3048.
151. W. Hinsmann, Ber., **83**, 213 (1950).
152. Н. З. Андреев, А. Н. Малашина, А. Е. Мальцева, Синт. кауч., **3**, № 3, 12. (1934).
153. А. Л. Клебанский, И. М. Добротильская, там же, **5**, № 9, 12 (1936).
154. А. И. Захаров, там же, **5**, № 5, 9 (1936).
155. М. А. Лурье, М. Н. Марушкин, М. М. Афанасьев, А. И. Пименов, там же, **3**, № 6, 19 (1934).

156. Ю. Перегуд, Каучук и резина, 1937, № 7/8, 63.
157. C. E. Starr, W. F. Ratcliff, Ind. Eng. Chem., 38, 1020 (1946).
158. C. E. Starr, T. Lane, Anal. Chem., 21, 572 (1949).
159. F. Strnad, M. Klatil, Chem., Listy, 45, 220 (1951).
160. R. Küger, T. Gössl, Angew. Chem., 65, 557, 598 (1953).
161. R. F. Robey, B. E. Hudson, H. K. Wiese, Anal. Chem., 24, 1080 (1952).
162. P. R. Thomas, L. Dopp, H. C. Becker, там же, 20, 209 (1948).
163. R. Truchet, C. r., 191, 856 (1930).
164. V. Grignard, L. Lapayeur, C. r., 192, 250 (1931).
165. J. R. Danehy, D. B. Killian, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 611, (1936).
166. А. П. Петров, ЖОХ, 26, 3319 (1956).
167. R. Lespieau, Journaud, Bull. Soc. chim., (4) 49, 423 (1931).
168. А. Ф. Платэ, В. И. Станко, ДАН, 113, 616 (1957).
169. R. A. Raphael, F. Sandheimer, J. Chem. Soc., 1950, 4865.
170. К. Сромб, там же, 1952, 2997.
171. H. K. Black, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1953, 1785; Chem. Ind., 1953, 40.
172. G. Gamponi, H. Schinz, A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta, 37, 964 (1955).
173. Англ. пат. 775723, С. А., 51, 16511 (1957).
174. L. Sromb, J. D. Shah, J. Chem. Soc., 1955, 4244.
175. L. Miginiac, C. r., 247, 2156 (1958).
176. H. Levy, A. C. Sore, J. Am. Chem. Soc., 66, 1684 (1944).
177. R. A. Jacobson, W. H. Sagrothers, там же, 55, 1623 (1933).
178. А. А. Петров, Е. А. Лепорская, ЖОХ, 23, 1038 (1953).
179. А. А. Петров, Б. С. Купин, К. С. Мингалева, Т. В. Яковлева, ЖОХ, 29, 3732 (1959).
180. Б. С. Купин, А. А. Петров, Труды ЛТИ им. Ленсовета, 60, 70 (1960).
181. S. D. Thorpe, G. F. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 796 (1936).
182. P. S. Wails, Chem. Ind., 1958, 1086.
183. И. Н. Назаров, Усп. химии, 14, 3 (1945).
184. А. Т. Бабаян, ЖОХ, 8, 578 (1938).
185. Э. Д. Данилова, В. И. Серкова, ЖОХ, 24, 998 (1954).
186. Т. А. Фаворская, Л. А. Павлова, ЖОХ, 27, 52 (1957).
187. A. B. Lamb, E. E. Roper, J. Am. Chem. Soc., 62, 813 (1940).
188. G. B. Heisig, там же, 55, 2304 (1933).
189. К. Кучинская, Н. Анитина, Сб. Трудов оп. зав. им. С. В. Лебедева, 1938, 26.
190. S. Капеко, J. Soc. Rubber, Ind., Japan, 15, 248 (1942).
191. H. Senftleben, H. Gladisch, Ztschr. Phys., 125, 653 (1949).
192. R. F. Stamm, F. Halverson, J. J. Whalen, J. Chem. Phys., 17, 107 (1949).
193. К. Кучинская, Н. Анитина, Труды оп. зав. СК, 1938, № 3—4, 42.
194. Физ.-хим. свойства индив. углеводородов, Под ред. М. Д. Тиличеева, НТИ Нефт. горн. топ. лит., 1947 г., вып. 2, 103.
195. H. Senftleben, H. Gladisch, Ztschr. Phys., 126, 289 (1949).
196. М. Х. Карапетянц, Нефт. хоз., 1947, № 10, 50.
197. П. Л. Чу, С. С. Чин, ЖФХ, 25, 118 (1951).
198. Kraus, C. A., 32, 372 (1938).
199. А. Калачева, М. Хохловкин, И. Петров, Сб. Трудов оп. зав. СК, 1939, № 2, 40.
200. Н. И. Панов, Г. А. Дудников, там же, 1940, № 4, 57.
201. А. В. Савицкий, ДАН, 87, 631 (1952).
202. M. M. Kreevo, J. Am. Chem. Soc., 81, 1608 (1959).
203. J. Serre, J. Chim. Phys. et phys. biol., 53, 284 (1956).
204. Г. Дудников, М. Хохловкин, Сб. Трудов оп. зав. СК, 1940, № 4, 55.
205. O. W. Birke, C. E. Starr, F. D. Tuemmler, Light Hydrocarbon Analyst, N 4, 256 (1951).
206. Герм. пат. 860212, С. А., 50, 4510 (1956).
207. F. Bohmann, Ber., 86, 657 (1953).
208. А. А. Петров, Б. С. Купин, К. С. Мингалева, ДАН, 123, 298 (1958).
209. Th. Tuhaö, Bull. Soc. chim., (4), 53, 1544 (1933).
210. D. J. Cram, N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., 78, 2518 (1956).
211. M. L. Huggins, там же, 63, 916 (1941).
212. F. Becker, Umschau in Wissenschaft u. Techn., 53, 37 (1953).
213. M. Sonders, C. S. Matthews, C. O. Hurd, Ind. Eng. Chem., 41, 1045 (1949).
214. В. Гусева, Сб. Трудов оп. зав. им. С. В. Лебедева, 1938, 41.
215. P. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 77, 2650 (1955).
216. А. А. Петров, В. А. Колесова, Ю. И. Порфириева, ЖОХ, 27, 2081 (1957).
217. H. Lombroso, R. Colse, A. Liermain, Bull. Soc. chim., 1956, 1608.
218. S. C. Lind, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., 55, 1036 (1933).
219. E. R. H. Jones, J. T. McCombie, J. Chem. Soc., 1943, 261.
220. I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. T. McCombie, R. Raphael, там же, 1945, 77; 1949, 287.

221. J. Sumerman, T. M. Heilbron, E. R. H. Jones, там же, **1945**, 90.
222. E. A. Braude, F. R. H. Jones, там же, **1946**, 122.
223. K. K. Georgieff, W. T. Cave, K. G. Blaikie, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5494 (1954).
224. I. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2597.
225. P. Gänsswein, K. Mecke, *Ztschr. Phys.*, **99**, 189 (1936).
226. E. Bartholome, J. Kargweil, *Ztschr. phys. Chem.*, **35**, 442 (1937).
227. L. J. Brady, *Ind. Eng. Chem., Anal.*, **16**, 422 (1944).
228. G. D. Meakins, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 4170.
229. J. L. H. Allan, G. D. Meakins, M. C. Whiting, там же, **1955**, 1874.
230. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, Г. И. Семенов, *ЖОХ*, **27**, 1167 (1957).
231. А. А. Петров, Т. В. Яковлева, *ЖОХ*, **29**, 1878 (1959).
232. Е. В. Lous, *Ind. Cem. Belg.*, **20**, 417 (1955).
233. N. Shepard, *J. Chem. Phys.*, **17**, 74 (1949).
234. B. Timm, R. Mecke, *Ztschr. Phys.*, **94**, 1 (1935).
235. G. Glockler, H. M. Devris, *J. chem. Phys.*, **2**, 883, 888 (1937).
236. L. Piaux, M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim.*, **1957**, 786.
237. Le Van Thoi, R. Golse, *C. r.*, **230**, 1762 (1950).
238. H. W. Morgan, J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1981 (1952).
239. J. L. Franklin, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1994 (1954).
240. F. L. Mohler, L. Williamson, H. M. Dean, *J. Research. Natl. Bur. Stand.*, **45**, 235 (1950).
241. A. P. I. Res. Project., **44**, № 2, 423 (1949).
242. А. А. Полякова, К. И. Зимина, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий, *ДАН*, **127**, 386 (1959); *ЖОХ*, **30**, 904 (1960).
243. M. Staekerberg, W. Stracke, *Ztschr. Elektroch.*, **53**, 212 (1949).
244. А. А. Петров, В. П. Петров, *ЖОХ*, **29**, 3987 (1959).
245. И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, *ЖПХ*, **31**, 911 (1958).
246. Герм. пат. 847005, С. А., **47**, 11218 (1953).
247. F. Bohmann, H. Sinn, *Ber.*, **88**, 1869 (1955).
248. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, *ЖОХ*, **26**, 699 (1956).
249. V. A. Engelhardt, J. E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1734 (1953).
250. Ам. пат. 2347358; С. А., **39**, 84 (1945).
251. В. М. Альбицкая, А. А. Петров, Е. М. Бляхман, Т. В. Яковлева, *ЖОХ*, **29**, 2278 (1959).
252. Н. М. Маленок, С. Д. Кулькина, *ЖОХ*, **24**, 1212 (1954).
253. Н. М. Маленок, С. Д. Кулькина, *ЖОХ*, **28**, 434 (1958).
254. Герм. пат. 613781, С., **1936**, II, 1613; Канад. пат. 349941, С., **1936**, I, 3214.
255. Герм. пат. 632755, С., **1936**, II, 3592; Швейц. пат. 177316, С., **1936**, I, 3906; Финн. пат. 16891, С., **1936**, II, 411.
256. С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. Н. Васильева, *ЖОХ*, **5**, 1421 (1935).
257. Л. Г. Цюрих, Ф. Б. Нанкина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1935**, 223.
258. А. Л. Клебанский, А. Д. Попов, Н. Я. Цукерман, *ЖОХ*, **16**, 2083 (1946).
259. L. Fugikawa, K. Nakaguti, T. Tukamoto, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **43**, 142 (1940); С., **1940**, II, 1373.
260. L. Fugikawa, N. Ikarigama, K. Imazeki, Sh. Uno, M. Omura, *J. Chem. Soc., Japan*, **51**, 100 (1948); С. А., **45**, 536 (1951).
261. T. Sasa, *J. Soc. Synth. Chem. Japan*, **12**, 24 (1954); С. А., **51**, 2779 (1957).
262. И. В. Гарманов, А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, *ЖОХ*, **29**, 824, 830, 836 (1959).
263. Х. В. Бальян, Н. А. Боровикова, *ЖОХ*, **29**, 2553 (1959).
264. Япон. пат. 175273, 175301, С. А., **44**, 6875 (1950).
265. Япон. пат. 175632, С. А., **44**, 8358 (1950).
266. Герм. пат. 727476, С. А., **37**, 6279 (1943); Франц. пат., 834111, С. А., **33**, 3393.
267. Япон. пат. 155698, С. А., **44**, 363 (1950).
268. Ам. пат. 2210828, С. А., **35**, 134 (1941).
269. Герм. пат. 722731; С. А., **37**, 5084 (1943).
270. Ам. пат. 2366311, С. А., **39**, 1648 (1945).
271. Х. В. Бальян, А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, *ЖОХ*, **26**, 1926 (1956).
272. Х. В. Бальян, А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, *ЖОХ*, **27**, 365 (1957).
273. Х. В. Бальян, З. А. Лерман, Л. А. Меркурьева, *ЖОХ*, **28**, 110 (1958).
274. A. F. Thompson, S. B. Wyatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2555 (1940).
275. K. Rengert, H. J. Schimacher, *Ber.*, **73**, 1025 (1940).
276. А. А. Петров, *Труды ВАИ*, **1**, 78 (1943).
277. А. А. Петров, Н. П. Солов, *ЖОХ*, **20**, 708 (1950).
278. А. А. Петров, Н. П. Солов, Г. И. Семенов, *ЖОХ*, **27**, 928 (1957).
279. Ch. Rgevost, P. Souchaud, J. Chauveilier, *Bull. Soc. chim.*, **1951**, 74.
280. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, *ДАН*, **89**, 873 (1953).
281. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, *ЖОХ*, **27**, 1805 (1957).
282. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, *ДАН*, **111**, 839 (1956).
283. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, Т. В. Яковлева, К. С. Мингалева, *ЖОХ*, **28**, 2320 (1958).
284. Е. М. Брайнина, Р. Х. Фрейдлина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1950**, 315.

285. А. А. Петров, К. Б. Ралль, ЖОХ, 27, 2402 (1957).
 286. А. А. Петров, Г. И. Семенов, К. Б. Ралль, ЖОХ, 28, 424 (1958).
 287. А. А. Петров, Усп. хим., 13, 203 (1944).
 288. W. E. Mochel, L. F. Salisbury, A. L. Вегнеру, Ind. Eng. Chem., 40, 2886 (1948).
 289. И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, Б. А. Бызов, ЖПХ, 31, 1534, (1958).
 290. Англ. пат. 590381; С., 1948, II, 1235.
 291. Ам. пат. 2451612, С. А., 43, 2218 (1949); 2519199 С. А., 45, 2497 (1951).
 292. W. H. Carothers, G. J. Berchet, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932).
 293. W. H. Carothers, G. J. Berchet, там же, 55, 2811 (1933).
 294. E. D. Bergmann, D. Herrmann, там же, 73, 4013 (1951).
 295. W. H. Carothers, L. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, там же, 53, 4203 (1931).
 296. W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby, там же, 55, 786 (1933).
 297. R. A. Jacobson, W. H. Carothers, там же, 55, 1625 (1933).
 298. Н. Козлов, Е. Чилтелеевич, Синт. кауч., 4, № 4, 31 (1935).
 299. L. Furukawa, S. Nakataga, J. Soc. chim. Ind., Japan, 41, 198 (1938); С., 1939, I, 2686.
 300. H. Yoshinada, J. Chem. Soc., Japan, 68, 11(1947); С. А., 43, 7899 (1949).
 301. А. А. Петров, Е. А. Лепорская, ЖОХ, 23, 1471 (1953).
 302. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, ЖОХ, 27, 2076 (1957).
 303. J.—C. Traupaud, C. R., 249, 136 (1959).
 304. Th. Hergertz, Ber., 92, 541 (1959).
 305. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, ДАН, 90, 561 (1953).
 306. А. Н. Ваит, R. R. Vogt, G. H. Неннюп, J. Am. Chem. Soc., 61, 1458 (1939).
 307. А. А. Петров, ЖОХ, 24, 803 (1954).
 308. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, Г. И. Семенов, ЖОХ, 28, 2325 (1958).
 309. А. А. Петров, Е. С. Браво, В. В. Давидович, О. С. Дяткова, Г. В. Кузнецова, ЖОХ, 23, 1120 (1953).
 310. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанов, Пром. орг. хим., 7, 663 (1940); ЖПХ, 13, 1464 (1940).
 311. Герм. пат. 615637, Франц. пат. 77584, англ. пат. 421676, С., 1935, II, 3703.
 312. Франц. пат. 810, 239, Англ. пат. 460862, С., 1937, II, 857.
 313. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, С. Г. Моцоян, В. М. Жамагорциан, ЖОХ, 23, 1986 (1953).
 314. И. Н. Назаров, С. Г. Моцоян, С. А. Вартанян, ЖОХ, 25, 1111 (1955).
 315. И. Н. Назаров, С. Г. Моцоян, С. А. Вартанян, ЖОХ, 27, 1818 (1957).
 316. Ю. А. Горин, Л. П. Богданова, ЖОХ, 28, 657 (1958).
 317. И. А. Фаворская, ЖОХ, 19, 2051 (1949).
 318. Ю. П. Арцибашева, И. А. Фаворская, ЖОХ, 28, 3238 (1958).
 319. E. M. McMahon, J. N. Roge, W. C. Utetmohlen, R. H. Hasenk, K. C. Nagaraj, J. N. Brant, J. Am. Chem. Soc., 70, 2971 (1948).
 320. G. F. Неннюп, R. B. Davis, D. E. Maloneу, там же, 71, 2814 (1949).
 321. А. А. Петров, Б. Т. Купин, ЖОХ, 28, 1999 (1958).
 322. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 2281 (1959).
 323. Ю. А. Горин, Л. П. Богданова, ЖОХ, 28, 1144 (1958).
 324. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 3999 (1959).
 325. A. Vagagnat, J. Colonge, С. г., 247, 1260 (1958).
 326. И. Н. Назаров, С. Г. Моцоян, ЖОХ, 27, 2115 (1957).
 327. С. Г. Моцоян, Г. Н. Гухаджан, С. А. Вартанян, ЖОХ, 29, 451 (1959).
 328. M. Koulkes, Bull. Soc. chim., 1957, 127.
 329. I. Marszak, M. Kulkes, там же, 1958, 93.
 330. M. Koulkes, С. г., 241, 1789 (1955).
 331. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 3738 (1959).
 332. И. Н. Назаров, Усп. химии, 20, 71 (1951).
 333. А. А. Петров, Б. С. Купин, ЖОХ, 29, 3153 (1959).
 334. D. B. Killian, G. F. Неннюп, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 1786 (1934).
 335. R. O. Norris, J. J. Verbanc, G. F. Неннюп, там же, 61, 887 (1939).
 336. M. Murakami, S. Senoh, Repts. Soc. Research Inst. Japan, 29, 533 (1953); С. А., 49, 10249 (1955).
 337. D. B. Killian, G. F. Неннюп, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 1658 (1936).
 338. А. А. Петров, Усп. хим., 21, 452 (1952).
 339. O. Wichterle, J. Prochazka, Chem. Listy, 36, 297 (1942).
 340. A. Treibs, Angew. Chem., 60, 289 (1948).
 341. R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 56, 1164 (1934).
 342. И. А. Фаворская, Н. Н. Копыло-Шахматов, ЖОХ, 27, 2406 (1957).
 343. А. И. Захарова, Уч. зап. ЛГУ, 2, № 11, 162 (1936).

344. И. А. Фаворская, И. Н. Макарова, ЖОХ, 25, 1477 (1955).
 345. И. А. Фаворская, Л. В. Федорова, ЖОХ, 24, 242 (1954); 23, 47 (1953).
 346. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 58, 892 (1936).
 347. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 1151 (1959).
 348. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. кауч., 4, № 4, 5 (1935).
 349. J. H. Wernitz, J. Am. Chem. Soc., 57, 204 (1935).
 350. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 511.
 351. Ам. пат. 2354632; С. А., 38, 6300 (1944).
 352. Ам. пат. 2013725; С., 1936, 1, 4502.
 353. Англ. пат. 578124, С. А., 41, 2429 (1947).
 354. M. Kotake, I. Mita, Y. Mikami, J. Chem. Soc. Japan, 62, 88 (1941); С. А., 37, 4055 (1943).
 355. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
 356. А. А. Петров, И. А. Мартина, ЖОХ, 29, 2458 (1959).
 357. А. А. Петров, Усп. химии, 22, 905 (1953).
 358. Ам. пат. 2175339, С., 1940, 1, 3450.
 359. Герм. пат. 731559, С., 143, II, 1233.
 360. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. Арм. АН ССР, 9, 107 (1956); 10, 347 (1957).
 361. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. Арм. АН ССР, 11, 185 (1958).
 362. А. А. Петров, В. А. Корнер, ДАН, 126, 1278 (1959); ЖОХ, 30, 910 (1960).
 363. В. А. Корнер, А. А. Петров, ЖОХ, 30, 1056 (1960); ДАН, 132, № 5 (1960).
 364. Ю. М. Зиновьев, Л. И. Муллер, Л. З. Соборовский, ЖОХ, 24, 380 (1954).
 365. Б. А. Бовси, Ю. А. Шаранин, А. А. Петров, Л. К. Маслий, Т. В. Яковлева, Докл. высш. школы 1, 335 (1958).
 366. А. А. Петров, Ю. И. Порфириева, В. Савченко, ЖОХ, 29, 3800 (1959).
 367. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 513.
 368. А. Л. Клебанский, У. А. Драницина, П. М. Добротильский, ДАН, 2, 229, (1935).
 369. A. F. Thompson, D. M. Surgeon, J. Am. Chem. Soc., 65, 486 (1943).
 370. А. А. Петров, В. А. Корнер, ДАН, 125, 1041 (1959).
 371. А. А. Петров, В. А. Корнер, ЖОХ, 30, 216 (1960).
 372. В. А. Корнер, А. А. Петров, Изв. высш. школы, 3, 112 (1960).
 373. А. А. Петров, К. В. Лэйтс, ДАН, 95, 285 (1953).
 374. И. А. Мартина, А. А. Петров, Т. В. Яковлева, ЖОХ, 29, 3992 (1959).
 375. А. А. Петров, К. В. Лэйтс, ЖОХ, 26, 407 (1956).
 376. Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 58, 1748 (1936).
 377. Англ. пат. 461080; С. А., 31, 4676 (1937).
 378. Ам. пат. 2322696; С. А., 38, 118 (1944).
 379. E. D. Bergmann, E. Zimkin, J. Chem. Soc., 1950, 3455.
 380. E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whiting, там же, 1951, 763.
 381. А. Я. Якубович, Е. В. Волкова, ДАН, 84, 1183 (1952).
 382. W. Reppre, Ann., 582, 1 (1953).
 383. W. J. Sgoxall, M. F. Fegley, J. Am. Chem. Soc., 71, 1261 (1949).
 384. А. Т. Трошенко, А. А. Петров, ДАН, 119, 292 (1958).
 385. Ам. пат. 2657244, С. А., 48, 12800 (1954).
 386. А. В. Домбровский, ЖОХ, 27, 3050 (1957).
 387. А. В. Домбровский, ДАН, 111, 827 (1956).
 388. А. А. Петров, Х. В. Бальян, Ю. И. Херузе, Т. В. Яковлева, ЖОХ, 29, 2101 (1959).
 389. E. A. Graude, E. S. Waight, J. Chem. Soc., 1952, 1116.
 390. Р. Я. Левина, С. Я. Левина, ЖОХ, 8, 1776 (1938).
 391. М. В. Дарбинян, Сб. Трудов хим. инст. Арм. филиала АН СССР, 1940, № 2, 42.
 392. Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
 393. H. W. Starkweather, там же, 56, 1870 (1934).
 394. А. Н. Акопян, Р. С. Гюш-Кевхян, ЖОХ, 17, 1534 (1947).
 395. И. М. Долгопольский, И. М. Добротильская, ЖОХ, 17, 1113 (1947).
 396. J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Meag, J. Chem. Phys., 5, 682 (1937).
 397. Я. М. Слободин, ЖОХ, 16, 1831 (1946).
 398. Ам. пат. 1812541, С., 1932, I, 296.
 399. Ам. пат. 2077485, С., 1937, II, 2273.
 400. Ам. пат. 2066330, С., 1937, I, 3416.
 401. Ам. пат. 2419008, С., 1947, 1127.
 402. Франц. пат. 969742, С., 1951, 1, 1670.
 403. Ам. пат. 2631127, РЖХим., 1954, 17393.
 404. Герм. пат. 880938, С. А., 51, 10123, (1957).
 405. Англ. пат. 730038; С. А., 50, 7854 (1956).
 406. G. Egloff, E. Wilson, G. Hull, P. M. Van Arsdell, Chem. Rev., 20, 345 (1937).

407. Г. С. Уитби, Синт. кауч., ИНТИКЛ, 1957, стр. 245, 724.
408. С. А. Угапеск, А. Е. Follett, Ind. Eng. Chem., 47, 1724 (1955).
409. Sh. Usami, J. Ukida, I. Kominami, Chem. High. Polym., Japan, 10, 466 (1953); С. А., 49, 9960 (1955).
410. П. Жаворонков, А. Рюмина-Алехина, Ж. рез. пром., 1936, 912.
411. Англ. пат. 773632, С. А., 51, 16512 (1957).
412. Ам. пат. 2419736, С., 1947, 1512.
413. А. Е. Фаворский, А. И. Захарова, ЖОХ, 7, 977 (1937).
414. Ам. пат. 2082569; С. А., 31, 5380 (1937).
415. Ам. пат. 2424182; С., 1947, 1627.
416. Ам. пат. 2736642; С. А., 50, 8160 (1956).
417. D. D. Collman, R. L. Barrick, R. D. Stamer, M. S. Raasch, J. Am. Chem. Soc., 71, 490 (1949).
418. М. А. Лурье, М. Н. Марушкин, В. О. Чистов, М. А. Шлосберг, Синт. кауч. 3, № 6 (1934).
419. Л. Г. Цюрих, А. А. Гинзбург, ЖОХ, 5, 1468 (1935).
420. И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, ЖОХ, 29, 2512 (1959).
421. И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, К. С. Моисеева, Ф. В. Нанкина, ЖПХ, 19, 1280 (1946).
422. H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Narkby, I. Wender, J. Am. Chem. Soc., 78, 120 (1956).
423. M. Ziegler, O. Glemser, Z. anal. Chem., 153, 246 (1956).
424. R. A. Jacobson, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 55, 4668 (1933).
425. T. H. Vaughan, J. A. Nieuwland, там же, 56, 1208 (1934).
426. А. Л. Клебанский, А. С. Волькенштейн, Л. П. Орлова, ЖОХ, 5, 1255 (1935).
427. F. Bohamapi, R. Hergbst, Ber., 91, 1631 (1958).
428. Т. Д. Нагибина, ЖОХ, 10, 431 (1940).
429. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 336 (1943).
430. M. Julia, J. M. Surgur, Bull. Soc. chim., 1956, 1620.
431. А. И. Шатенштейн, Усп. химии, 24, 377 (1955).
432. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, R. E. Dassy, J. Org. Chem., 20, 1545 (1955).
433. Ю. С. Залькинд, В. Плетц, ЖОХ, 4, 1088 (1934).
434. R. Lespieau, Guillemontat, Ution, Koll. Ztschr., 63, 86 (1933).
435. R. Vestin, A. Somersalo, Acta, Chem. Scand., 3, 125 (1949).
436. T. H. Vaughn, J. Am. Chem. Soc., 55, 4771 (1933).
437. W. H. Carothers, R. A. Jacobson, G. J. Bergschet, там же, 55, 4666 (1933).
438. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде и др., ДАН, 85, 1297 (1952); 93, 293 (1953); 115, 522 (1957); Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 722; 1955 181.
439. K. Bouwden, E. A. Graund, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 1946, 948.
440. И. А. Шихеев, М. Ф. Шостаковский, Л. А. Каютенко, ДАН, Аз. ССР, 14, 687 (1958).
441. А. А. Петров, В. С. Завгородний, ЖОХ, 60, 1055 (1960).
442. И. Н. Назаров, Н. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 495.
443. Герм. пат. 740988, С., 1944, 1, 961.
444. K. Adle, H. Brachet, Ann., 608, 195 (1957).
445. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 189.
446. И. М. Гвардители, ДАН, 72, 891 (1950).
447. W. H. Carothers, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., 55, 1097 (1933).
448. I. M. Neilborg, A. W. Johnson, E. R. H. Jones, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1943, 266.
449. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, ЖОХ, 20, 1114 (1950).
450. W. H. Carothers, G. J. Bergschet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1095 (1933).
451. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 683.
452. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, И. И. Зарецкая, там же, 1940, 444.
453. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, там же, 1946, 529.
454. M. Bergstrand, С. г., 247, 824 (1958).
455. И. Н. Назаров, Х. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 633; ЖОХ, 20, 2009 (1950).
456. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ, 20, 2021 (1950).
457. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, ЖОХ, 23, 801 (1953).
458. И. Н. Назаров, Л. И. Ухова, Б. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 498.
459. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, там же, 1943, 129.
460. И. Н. Назаров, Л. И. Ухова, Б. А. Руденко, там же, 1953, 730.
461. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гуревич, ЖОХ, 20, 376 (1950).
462. И. Н. Назаров, А. И. Кахиашвили, ЖОХ, сб. 2, 905, (1953).
463. А. И. Ногайдели, К. Я. Дзагнидзе, ЖОХ, Сб. 2, 1632, (1953).
464. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, ЖОХ, 20, 1829 (1950).
465. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорциян, ЖОХ, 24, 1953 (1954).

466. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагордян, ЖОХ, Сб. 2, 363 (1953); Изв. АН Арм. ССР, 11, 99 (1958); 12, 45 (1959).
467. А. Г. Терсзян, ЖОХ, 23, 1346 (1953); Изв. АН Арм. ССР, 6, 35 (1953).
468. Р. Каттег, Р. Schneider, Montash, 81, 111 (1955).
469. K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 44.
470. И. Н. Назаров, М. В. Кварзина, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 677.
471. J. L. H. Allan, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1955, 1862.
472. И. А. Фаворская, Л. В. Федорова, Синт. орг. соед., 2, 152 (1952).
473. И. Н. Назаров, Э. А. Мистриков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 335.
474. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 57, 1978 (1935).
475. С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагордян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 107 (1959).
476. И. Н. Азебаев, ЖОХ, 15, 412 (1945).

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета