

УДК 547.311.2

α-ЦИАНАЦЕТИЛЕНЫ**A. H. Волков, A. H. Никольская**

Рассмотрены проблемы синтеза, физические свойства и реакционная способность α -ацетиленовых нитрилов.
Библиография — 200 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	712
II. Способы получения α -цианацетиленов	712
III. Физические свойства	715
IV. Реакционная способность	718

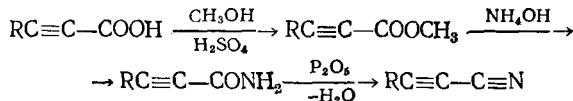
I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время α -цианацетилены представляют значительный интерес не только благодаря многогранности их химических свойств и разнообразию синтетических возможностей, но и из-за способности давать при горении в кислороде или озоне сверхвысокие температуры пламен¹. Кроме того, цианацетилен обнаружен в космическом пространстве²⁻⁶; высказываются предположения о его участии в дебиологическом синтезе важных азотсодержащих соединений^{7, 8} (пурины, пиримидины).

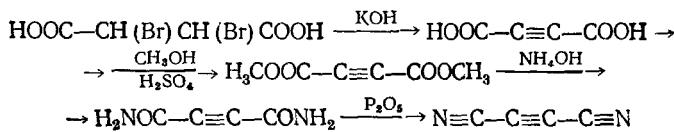
Однако до сих пор в литературе нет каких-либо обобщающих исследований по физическим и химическим свойствам этих интересных соединений. Данная работа является первой попыткой рассмотреть и систематизировать имеющиеся по этому вопросу литературные сведения.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ α -ЦИАНАЦЕТИЛЕНОВ

Первые наблюдения об α -цианацетиленах относятся к 1909 г. и принадлежат Муре, который и предложил способ синтеза цианацетиlena (ЦА), дицианацетиlena (ДЦА), дициандиациетиlena (ДЦДА) и других α -цианацетиленов⁹⁻¹¹:

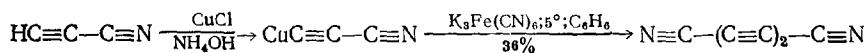


С тех пор этот способ довольно часто применяется в лабораторной практике для синтеза небольших количеств ЦА, ДЦА и других замещенных α -цианацетиленов⁹⁻¹⁵. Позднее многие исследователи¹⁶⁻²⁶ пытались модифицировать метод Муре, не изменяя его сути. Так, Бломквист и Винслоу¹⁷ осуществили синтез ДЦА следующим образом:



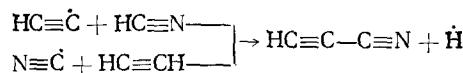
При 215° и 2 mm rt. st. дегидратация диамида протекает за 15 минут, при этом выход ДЦА составляет 37%. Куксону с сотр.²² удалось повысить выход ДЦА до 40% снижением температуры дегидратации диамида до 200° . Для синтеза ЦА в лабораторных условиях можно также использовать дегидратацию оксима пропаргилового альдегида уксусным ангидридом²⁷.

Единственный способ получения ДЦДА состоит в действии водного феррицианида калия на Cu(I)-производное пропиолонитрила¹¹. Брокман²⁸ детально исследовал эту реакцию, однако высокий выход ДЦДА достигнут не был:

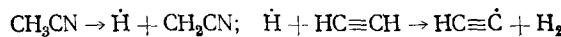


Другие исследователи^{1, 19, 21} также не смогли внести в методику синтеза ДЦДА существенных улучшений.

В 60-е годы нашего столетия различные авторы²⁹⁻⁴⁶ начинают усиленно разрабатывать принципиально новые, в основном, высокотемпературные способы получения ЦА и ДЦА. Так, в ряде патентов США показана возможность синтеза ЦА из ацетилена^{29, 30} или ацетонитрила³¹ при контакте в газовой фазе с цианистым водородом или дицианом при температуре $770-975^\circ$. Наряду с ЦА образуются акрилонитрил и другие примеси, причем с повышением температуры выход ЦА увеличивается, в то время как выход акрилонитрила понижается. Для того чтобы установить, является ли акрилонитрил промежуточным продуктом при образовании ЦА, проведены специальные опыты по пиролизу акрилонитрила при 770 и 935° . Как оказалось, выход ЦА должен быть значительно ниже, если ожидать, что акрилонитрил — промежуточный продукт. Поэтому была предложена простая радикальная схема протекания реакции:

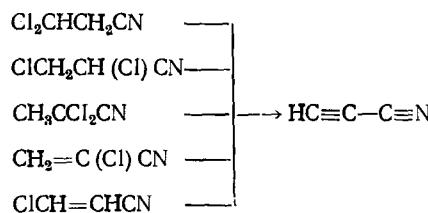


Предполагается, что инициатором реакции служит ацетонитрил, присутствующий в количестве 0,04% в исходном цианистом водороде:



При пропускании смеси паров цианистого водорода, ацетонитрила и инертного газа через кварцевую трубку при $700-900^\circ$ и продолжительности контакта 5—0,01 сек преимущественно образуются динитрил малоновой кислоты, акрилонитрил и дициан. При температуре $900-1100^\circ$ образуется ЦА (выход 18%), а главным образом — дициан³¹. Комп³² получал ЦА с выходом до 95% некatalитической конверсией ацетилена с дицианом при $800-900^\circ$. Хороший выход ЦА достигается за счет высокого разбавления ацетилена дицианом и инертным газом. В аналогичных условиях реагируют с дицианом и замещенные ацетилены. Дегидрирование пропионитрила и β -фенилпропионитрила над окислами металлов при $600-800^\circ$ приводит к ЦА и β -фенилпропионитрилу, однако выход целевых продуктов не указан³³. Образование ЦА отмечено также при добавлении ацетилена в активный азот, причем выход образующихся цианистого водорода, дициана и ЦА имеет максимум по мере увеличения подачи ацетилена в реакционную зону³⁴. Недавно Морита и Хасимото^{35, 36} осуществили синтез ЦА пиролитическим расщеплением галогенсодержащих нитрилов в кварцевой трубке, в токе азота, при температуре 1000° и давлении в системе $\sim 25\text{ mm rt. st.}$ Выход ЦА составлял 68—

73% в зависимости от исходного нитрила:

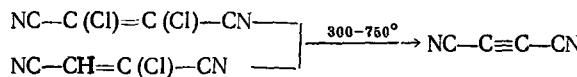


Более подробное изучение этого процесса показало, что наряду с ЦА в виде примесей образуютсяmonoхлоракрилонитрилы и акрилонитрил³⁷. Добавление CCl_4 ускоряет пиролиз дихлорпропионитрилов и подавляет образование акрилонитрила. Добавление даже небольших количеств β -хлорпропионитрила, который превращается в этих условиях в акрилонитрил, приводит к резкому снижению выхода ЦА и увеличивает содержание monoхлоракрилонитрилов. Эти данные, по мнению авторов³⁷, свидетельствуют о том, что рассматриваемые процессы дегидрохлорирования имеют радикальную природу. При пиролизе α , α , β -трихлорпропионитрила, α , β -дихлоракрилонитрила и β , β -дихлоракрилонитрила с хорошим выходом образуется хлорцианацетилен (ХЦА)³⁷.

Газофазное взаимодействие акрилонитрила и хлора при температуре 500—1200° и пониженном давлении (10—100 мм рт. ст.) приводит к ЦА без примеси побочных продуктов^{38, 39}.

Алкилзамещенные гомологи ЦА могут быть получены с хорошими выходами из соответствующих ацетиленидов лития и хлорциана⁴⁰, арилзамещенные (выход 38%) — из бромистого фенилацетиlena и цианистой меди⁴⁷ или фенилацетиленда натрия и дициана⁴⁸ *.

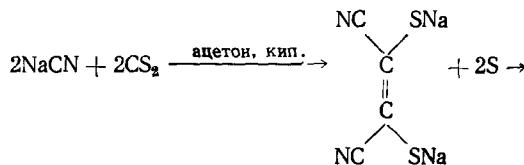
В США разработан способ получения ДЦА пиролизом дихлорпроизводного или смеси его сmonoхлорпроизводным динитрила 2-бутен-1,4-дикарбоновой кислоты при 300—750°⁴¹:



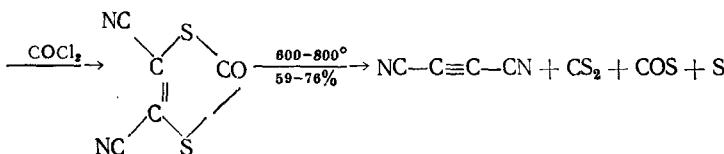
Реакция осуществляется в пиролизном реакторе при использовании в качестве носителя инертного газа, в частности, гелия (0,02—20% от объема смеси). Однако продукты пиролиза так легко взаимодействуют между собой даже при пониженной температуре, что возникает проблема их быстрого разделения.

Завитсанос^{42, 43} предложил способ синтеза ДЦА непосредственно из углерода и азота. Последний пропускают над графитовым цилиндром, нагретым до 2100—2700°. Продукты реакции, помимо ДЦА, содержат дициан и ДЦДА. Оказалось, что скорость образования ДЦА резко увеличивается с ростом температуры реакции от 2400 до 2700°.

Циганек с сотр.^{44, 45} получили ДЦА пиролизом паров 4,5-дициан-1,3-дитиол-2-она:



* Недавно появилось сообщение о способе введения нитрильной группы в бромзамещенные ацетиленовые спирты взаимодействием их с цианистой медью²⁰⁰.



Для preparативных целей ДЦА может быть получен из тетрацианэтгена (выход до 72%)⁴⁵.

ДЦА образуется также при ретродиеновом расщеплении диметил-5,6-дицианоксицикло[2,2,1]гепта-2,5-диендикарбоксилата⁴⁶. Другие попытки синтеза ДЦА, например, реакцией бромциана с $\text{LiC}\equiv\text{CLi}$, были безуспешны⁴⁹.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ЦА — подвижная легколетучая и легковоспламеняющаяся жидкость с т. кип. 42,5°, которая при охлаждении льдом легко превращается в кристаллы с т. пл. 5°, хорошо сохраняющиеся при пониженной температуре (−70°)³⁷. В кристаллах ЦА наблюдается бесконечно-параллельное расположение линейных цепей благодаря образованию водородных связей или комплексов с переносом заряда⁵⁰. Пары ЦА очень сильно раздражают слизистые оболочки и обладают лакrimаторным действием. При хранении на воздухе ЦА быстро темнеет, а при сжигании в кислороде дает очень яркое, бесцветное пламя (подобно ацетилену). ЦА плохо растворим в воде и хорошо в спирте, ацетоне. Его растворы быстро окрашиваются в коричневый цвет.

ДЦА — бесцветная прозрачная жидкость с т. кип. 76,5°, которая кристаллизуется⁴⁵ в кристаллы с т. пл. 20,5°. Исследование кристаллической структуры ДЦА показало, что при температуре 5° он образует моноклинные кристаллы, принадлежащие к пространственной группе $C_{2h}^5-P2_{1/a}$. На основании прецессионной фотографии установлено, что элементарная ячейка содержит две молекулы и имеет размеры $a=8,93$, $b=6,04$, $c=3,86 \text{ \AA}$; $\beta=99^\circ 20'$ ⁵¹.

В обычных условиях ДЦА — это токсичное и летучее вещество. Он потенциально взрывоопасен в чистом виде и концентрированных растворах, но его разбавленные растворы в инертных растворителях стабильны. Чистый ДЦА на воздухе быстро темнеет, так как чувствителен к присутствию кислорода, но может храниться в сухом льду почти неограниченное время.

ДЦДА сублимируется в форме тонких белых кристаллов с т. пл. 64,5°, весьма летучих и неустойчивых¹⁹. Однако образцы ДЦДА можно сохранять в вакууме или в атмосфере азота при комнатной температуре. После трех месяцев хранения заметное количество ДЦДА было сублимировано из первоначального образца¹⁹. Даже при 100° наблюдается только частичное разложение ДЦДА: Растворы ДЦДА в CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 , фуране и гексане медленно приобретают янтарный цвет, в циклогексане эти изменения наступают быстро. Раствор в толуоле медленно, а в бензоле почти мгновенно окрашивается в синий цвет.

ДЦДА имеет раздражающий запах и является сильным лакrimатором. Физические свойства членов ряда $\text{N}\equiv\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{C}\equiv\text{N}$, где $n=0-2$, довольно хорошо согласуются с общими закономерностями изменения давления пара, температур кипения, плавления и плотности с повышением молекулярного веса в гомологическом ряду. Кривая зависимости давления пара ДЦА и ДЦДА от температуры существенно линейна как для твердого, так и для жидкого состояния.

ДЦА и ДЦДА представляют особый интерес для достижения ультра высоких температур, так как, сгорая в подходящем количестве кислоро-

да, они образуют в основном эндотермические продукты — CO и N₂. С этим и связана возможность получения очень высоких температур сгорания, даже больших, чем при сожжении дициана⁵². Киршенбаум и Гроссе⁵³ нашли, что при горении ДЦА в кислороде развивается температура $\sim 5260^\circ\text{K}$ при 1 атм и 5750°K при 40 атм. С заменой же молекулярного кислорода на озон ожидалось получение температуры 5520°K при 1 атм. И действительно, впоследствии такие температуры были достигнуты⁵⁴. (Для ДЦДА температура пламени не была изучена из-за трудности получения достаточного количества последнего.)

В связи с изложенным выше, большой интерес представляют теплоты образования цианацетиленов, которые впервые были измерены Муре¹¹. Впоследствии Армстронг⁵⁵ более точно определил теплоту сгорания ДЦА и сообщил исправленную величину⁵⁶ ΔH_{298}^0 (сгор.) для жидкого вещества, равную $495,5 \pm 0,2$ ккал/моль, и рассчитанные по ней величины ΔH_{298}^0 (обр.) жидкого и газообразного ДЦА, равные соответственно 119,6 и 126,5 ккал/моль.

В литературе достаточно много работ, посвященных исследованию других физико-химических свойств α -цианацетиленов. В настоящее время изучены ИК-спектры ЦА^{21, 57–60}, ДЦА и ДЦДА, которые детально обсуждены в сборнике⁶⁷. Исследованы инфракрасные спектры ЦА и дегидрированного ЦА в газообразном и кристаллическом состоянии (77°K); измерены интегральные интенсивности следующих полос поглощения, отнесенных на основе расчета частот нормальных колебаний: валентных колебаний CH(CD)—3327 (2607) cm^{-1} , C≡C—2272 (2251) cm^{-1} , C≡N—2077 (1956) cm^{-1} , C—C—863 cm^{-1} (для газовой фазы)⁶⁸. Из анализа спектра сделан вывод о линейном строении такого типа молекул. Используя найденные частоты колебаний и применяя систему валентно-силовых координат, Миллер с сотр.⁵⁹ вычислили силовые константы в ДЦА для связей C≡N ($16,5 \cdot 10^5$ — $17,5 \cdot 10^5$ дн/см) и C—C ($6,0 \cdot 10^5$ — $7,5 \cdot 10^5$ дн/см).

ИК-спектры ДЦДА²¹ измерены в области 35—4000 cm^{-1} в парах и в растворах CCl₄ и CS₂, а Раман-спектры получены для растворов в CCl₄, гексане, фуране и толуоле. Полосы поглощения, отнесенные к валентным колебаниям C≡N [2235 cm^{-1} (КР), 2266 cm^{-1} (ИК)] и C≡C [2183 cm^{-1} (КР), 2057 cm^{-1} (ИК)] не взаимодействуют друг с другом, в отличие от двух колебаний C—C симметрии Σg^+ . В ИК-спектре валентные колебания C—C дают одну сильную полосу в области 717 cm^{-1} .

Вычислены⁶⁴ термодинамические функции ДЦДА в интервале 200—2000°K в приближении модели жесткого ротора. Поляризуемость связей и средняя молекулярная поляризуемость в основном электронном состоянии определена с использованием потенциальной функции, имеющей вид δ -функции. Для полносимметричных колебаний вычислены производные молекулярной поляризуемости. Для колебаний связей C≡N, C≡C и C—C получены силовые константы, равные соответственно 16,823, 15,614 и $6,753 \cdot 10^5$ дн/см для центральной связи и $6,357 \cdot 10^5$ дн/см для связей, примыкающих к C≡N. Силовые постоянные получены также из общего валентно-силового поля⁶⁵. Моффат⁶⁶ приводит методику расчета различных термодинамических характеристик дициана, ДЦА и ДЦДА: энтропии, теплоемкости, внутренней и свободной энергии, энталпии (три последние определяют по энергии диссоциации молекулы, рассчитанной из теплот образования и горения) и др.

Для α -цианацетиленов имеются крайне ограниченные сведения относительно вращательных спектров. Вестенберг и Вильсон⁶⁹ проанализировали чистый вращательный спектр нескольких изотопных серий ЦА и

дейтерированного ЦА в микроволновой области и рассчитали длины связей $\text{H}-\text{C}$ (1,057 Å), $\text{C}\equiv\text{C}$ (1,203 Å), $\text{C}-\text{C}$ (1,382 Å), $\text{C}\equiv\text{N}$ (1,157 Å).

Определена диэлектрическая проницаемость ЦА⁷⁰ в диапазоне 8850—9500 Mgz в газовой фазе при 42°, при этом молекулярная поляризация сохраняет постоянное значение 278 cm^{-3} . Молекулярная поляризация ЦА при 9400 Mgz такая же, как и при низких частотах. Измерены вращательные переходы $I=1\leftarrow 0$ и $I=2\leftarrow 1$ в основном колебательном состоянии⁷¹. Некоторые линии вращательных спектров ЦА впервые наблюдались в микроволновом диапазоне в источнике «Стрелец В 2»^{3-5, 72, 73}.

Для получения информации о разнице между энергией основного и электронно-возбужденного состояния использовали электронные спектры α -цианацетиленов. Газообразный ЦА обнаруживает в спектре много близко расположенных слабых полос при 230—260 nm ⁷⁴. На основе данных вращательных спектров определены длины связей и углы между ними в молекуле ЦА. Эти же авторы⁷⁵ исследовали диффузную полосу поглощения ЦА в газовой фазе в области 200—230 nm , для которой не удалось проанализировать вращательную структуру. В других работах^{76, 77} спектр ЦА получен с высоким разрешением и осуществлен анализ полос. По наблюдениям серии Ридберга рассчитан потенциал ионизации ЦА, равный 11,6 эв. Ранее Дибелер с сотр.⁷⁸ измерили масс-спектрометрическим методом потенциалы ионизации ЦА, ДЦА и ДЦДА, составившие соответственно 11,6; 11,4 и 11,4 эв.

Коннорс⁷⁹ изучил спектр поглощения ЦА в газовой фазе в области 105—200 nm . Первый переход (61 000—66 000 cm^{-1}), имеющий две основные полосы при 62 000 и 64 500 cm^{-1} , отнесен к возбуждению $v_2'(\sigma^+)$ или $v_3'(\sigma^+)$, а переход при 69 000 cm^{-1} отнесен к внутривалентной оболочке. Пик при 71 100 cm^{-1} , отделенный от первой полосы на 2100 cm^{-1} , можно представить как активное колебание $v_2'(\sigma^+)$ или $v_3'(\sigma^+)$.

Спектр ДЦА⁸⁰, полученный в растворе изооктана и в газовой фазе, показал, что молекула последнего в возбужденном состоянии остается плоской, причем сохраняется ее ядерная конфигурация $D_\infty h$. Для ДЦА⁷⁹ наблюдается сильное поглощение в области 150—165 nm , которое содержит три пика, расходящиеся на 2150 cm^{-1} , и может быть отнесено к симметричному колебанию $v_1'(\sigma_g^+)$ или $v_2'(\sigma_g^+)$. Выделена также серия Ридберга (8100—92 440 cm^{-1}). Спектр ДЦДА⁷⁹ в области 105—200 nm имеет более сложную структуру. Очень сильный переход в области 175—190 nm отнесен к симметричным колебаниям $v_1'(\sigma_g^+)$ или $v_2'(\sigma_g^+)$; кроме того, наблюдались три серии Ридберга, приводящие к значению первого потенциала ионизации $\sim 11,2$ эв (90 300 cm^{-1}). Для ДЦДА⁸¹ получен также непрерывный спектр поглощения в газовой фазе в области 230—310 nm . Основные особенности перехода позволяют предположить, что молекула линейна как в основном, так и в возбужденном состоянии.

В работе⁸² приведены расчеты относительной интенсивности фотоэлектронных спектров ЦА и ДЦА, а в сообщении^{83, 84} — величина магнитного вращения ДЦА.

Анализ нормальных координат ЦА^{85, 86} позволил определить распределение потенциальной энергии по колебаниям связей и валентных углов. Для ДЦА⁸⁷ применение обычных координат симметрии приводит к завышенным значениям силовых постоянных, поэтому предложен другой набор координат симметрии, в которых цепь $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-$ рассматривается как система трех сильно взаимодействующих осцилляторов⁸⁸. Выполнен также анализ нормальных координат ДЦДА⁸⁹ и составлены координаты симметрии для типов симметрии σ_g^+ и σ_u^+ группы $D_\infty\omega$.

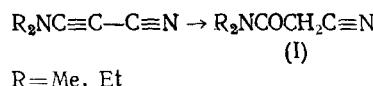
IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

α -Цианацетилены способны вступать в различные химические превращения с участием как связи $C\equiv C$, так и связи $C\equiv N$. Особенно активны они в реакциях с нуклеофильными реагентами, что обусловлено сопряжением тройной связи с электроноакцепторной нитрильной группой.

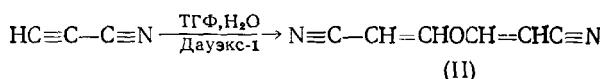
1. Гидратация

Естественно, что вопрос об ориентации при реакциях присоединения к сопряженным тройным связям вызывает большой интерес. Было показано, например, что диацетилен может присоединять одну или две молекулы воды с образованием ацетилацетиlena или диацетиlena соответственно⁹⁰. Напротив, ЦА при обработке (20°) 98%-ной серной кислотой, а затем льдом, не претерпевает изменений, в то время как хлорцианацетилен (ХЦА) в этих условиях дает β -хлорпропиоламид с выходом 75%⁹¹. Обработка ЦА серной кислотой в контролируемых условиях (при 35—40°) позволила получить пропиоламид с выходом 20%⁹².

α -Аминоцианацетилены легко гидратируются в водном растворе ТГФ в присутствии соляной кислоты, причем цианацетамиды (I) выделены с почти количественным выходом⁹³:

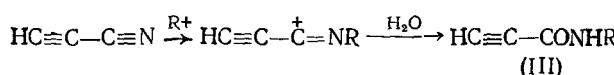


Совершенно иначе ведет себя ЦА в водном ТГФ в присутствии гидратной формы анионита Дауэкс-1. Сасаки⁹⁴ показал, что в этом случае образуется β,β -ди(цианвиниловый)эфир (II) с выходом до 60%:



Таким образом, в зависимости от условий реакции присоединение воды к α -цианацетиленам может протекать в различных направлениях.

ЦА и ХЦА способны вступать в реакцию Риттера, образуя соответствующие амиды пропиоловой кислоты (III) с выходом 10—80%^{91, 95}:



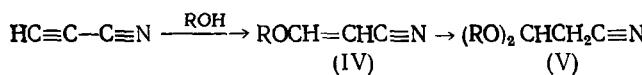
$R=$ *трем-С₄Н₉*, (С₆Н₅)₂С—СООН, (СН₃)₂С—CH₂Cl, С₁₁Н₁₇, С₁₁Н₁₅, С₆Н₁₁

Распространение этой реакции на более сложные объекты позволяет получать гетероциклические соединения, содержащие этинильную группу. Так, взаимодействие 2-метилпентандиола-2,4 с ЦА или ХЦА в серной кислоте приводит к 2-этинил- или 2-хлорэтинил-4,4,6- trimethyl-5,6-дигидрооксазинам-1,3⁹⁶. ДЦА и ДЦДА в этих условиях дают труднообрабатываемые смолы.

2. Присоединение спиртов и фенолов

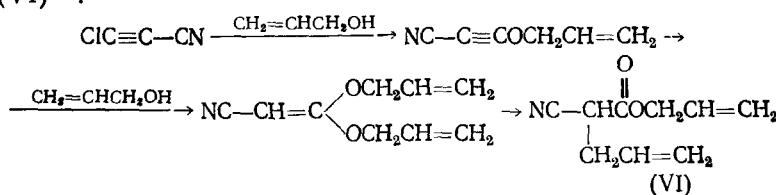
Катализируемое основаниями присоединение метанола и этанола к ЦА протекает очень легко уже при 10°, причем присоединяются два моля спирта с образованием β,β -диалкоксипропионитрила (V) (выход 50—78%)¹⁸. В присутствии KCN или поташа можно получить смесь β -этокси-

акрилонитрила (IV) и диэтоксипропионитрила (V):

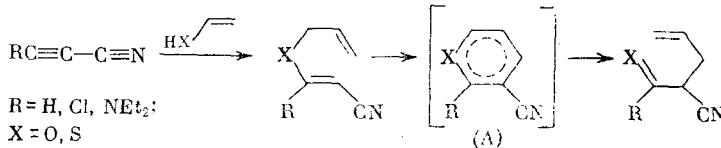


Аналогичным образом ЦА вступает в реакцию с гликолями, при этом из этиленгликоля получен 2-цианметилдиоксолан-1,3, а из 1,3-пропиленгликоля — 2-цианметилдиоксан-1,3. Выход продуктов не указан¹⁸.

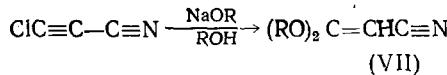
Присоединение низших спиртов к ХЦА протекает без катализатора при комнатной температуре с образованием 3-алкокси-3-хлоракрилонитрила: с аллиловым спиртом получен продукт кляйзеновской перегруппировки (VI)⁹³:



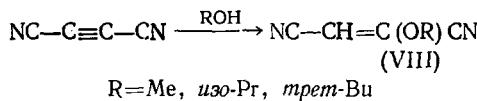
Диэтиламиноцианацетилен, взаимодействуя с аллиловым спиртом в присутствии эфирата BF_3 , при комнатной температуре, образует 2-циан-N,N-диэтилпентен-4-амид. Для этих случаев Сасаки⁹³ предложил механизм кляйзеновской перегруппировки с участием интермедиата квази-циклической структуры (A):



ХЦА реагирует с низшими спиртами в присутствии алкоголята Na с образованием β,β -диалкоксиакрилонитрилов (VII)⁹⁷:

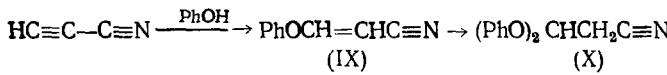


Как показал Муре¹¹, ДЦА также очень легко взаимодействует со спиртами в присутствии щелочных агентов, причем активность спирта с увеличением длины радикала уменьшается. Винтерфельдт с сотр.⁹⁸ изучили стереохимию этой реакции и показали, что она приводит к смеси *цис*-*транс*-продуктов (VIII) (выход 50—52%) в соотношении 4 : 1:



С использованием пиперидина при 0° реакция протекает стереоспецифично (*цис*-аддукт, 59%), при 20° получается смесь (9 : 1) *цис*- и *транс*-аддуктов (52%).

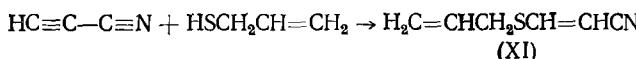
Присоединение фенола к ЦА в присутствии фенолята натрия протекает вяло и приводит к смесиmono- (IX) и диаддуктов (X), из которых удалось выделить только последний⁹⁹:



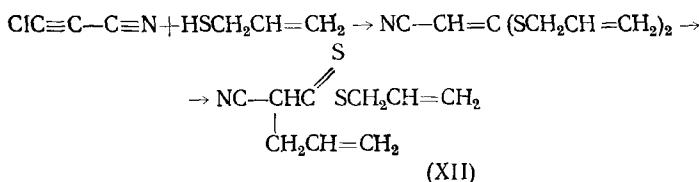
Применив эту реакцию к галогензамещенным фенолам, Миллер²⁰ разработал способ получения галогензамещенных β -феноксиакрилонитрилов типа (IX) (выход ~70%), которые нашли применение для борьбы с паршой яблонь, а также как почвенные фунгициды, инсектициды и гербициды.

3. Присоединение тиолов

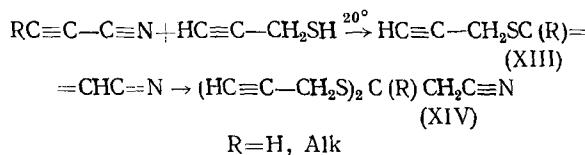
Сасаки с сотр.⁹³ показали, что присоединение аллилмеркаптана к ЦА в отсутствие катализатора протекает очень медленно, тогда как в присутствии метилата натрия реакция ускоряется и приводит к смеси *цик*- и *транс*- β -аллилтиоакрилонитрилов (XI) с выходом 46%:



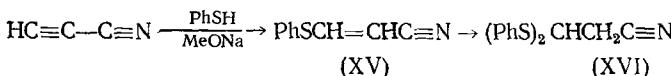
Подобно аллиловому спирту, аллилмеркаптан реагирует с ХЦА с диэтиламиноцианацетиленом с образованием продуктов кляйзеновской перегруппировки, например, (XII):



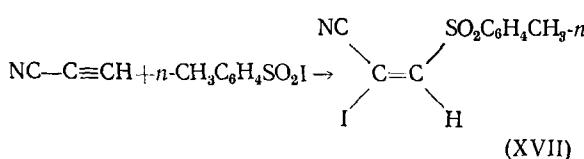
Велл и Брандсма⁴⁰ изучили реакцию присоединения пропин-2-тиола к алкил- σ -цианацетиленам и нашли, что в гексаметаполе эта реакция протекает экзотермически, без применения катализатора, и по существу заканчивается на стадии продукта (XIII), который при $R=H$ имеет *цис*-конфигурацию:



Тиофенол легко взаимодействует с ЦА в присутствии метилата натрия при охлаждении, причем выход β -фенилтиоакрилонитрила (XV) достигает 75%. В аналогичных условиях с избытком тиофенола наряду с аддуктом (XV) получен β,β -дифенилтиопропионитрил (XVI) ⁹⁹:



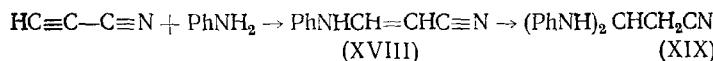
Столь же легко ЦА реагирует с *n*-толилмеркаптаном (при пониженной температуре в растворе метанола в присутствии *n*-толуилтиолята натрия), образуя исключительно *цикло*-аддукт (выход 100%)^{100, 101}. Трюс¹⁰² нашел новую реакцию присоединения *n*-толуолсульфонилиодида к ацетиленам, которая протекает стереоселективно и приводит к *транс*-аддукту (XVII):



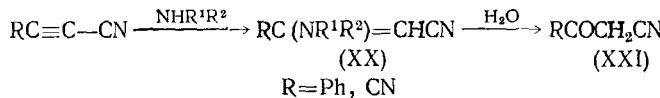
Реакция начинается при смешении компонентов уже на холода и сильно ускоряется УФ-светом.

4. Присоединение аминов, гидразинов и их производных

α -Цианацетилены легко взаимодействуют с самыми разнообразными аминами. Мурахаси с сотр.⁹⁹ получили β -пиперидиноакрилонитрил в результате экзотермической реакции ЦА с пиперидином в бензоле. Аналогичная реакция с анилином приводит, по данным Мурахаси с сотр.⁹⁹, к моноаддукту (XVIII) и диаддукту (XIX):

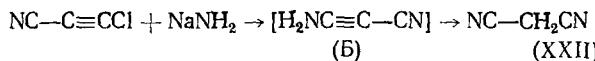


В более поздней работе Сасаки и сотр.¹⁰³ моноаддукт (XVIII) не был получен; выход (XIX) составил 65 %. Показано¹⁰³, что продукты присоединения (1 : 1) циклических вторичных аминов (морфолин, пирролидин, пиперидин, азиридин, имидазол) к ЦА имеют *транс*-конфигурацию. Аналогичным образом протекает реакция ЦА с другими аминами¹⁰⁴⁻¹⁰⁷, причем выделены моноаддукты как *цис*-, так и *транс*-конфигурации. ЦА способен вступать в реакцию с водным 28 %-ным раствором аммиака, в результате чего получен β -аминоакрилонитрил⁹⁹. О присоединении аммиака и аминов к ДЦА впервые сообщили Муре и Бонгранд¹¹. Они показали, что аммиак, первичные и вторичные амины энергично взаимодействуют с 1-фенил-2-цианацетиленом и ДЦА с образованием β -аминоакрилонитрилов, которые легко гидролизуются до β -кетонитрилов (XXI):

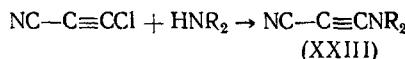


Так как соединения (XX) не были охарактеризованы, Вайс¹⁰⁸ повторил это исследование и нашел, что с ароматическими первичными аминами ДЦА с количественным выходом образует 1,2-дициан-1-(Аг-амино)-этилены, в то время как в случае алифатических аминов реакционная смесь осмоляется.

Сасаки с сотр.¹⁰⁹ исследовали возможность синтеза инаминов взаимодействием ХЦА со вторичными аминами. Известно⁶⁷, что α -галогенациетилены вступают в нуклеофильные реакции замещения с триалкиламиами и, главным образом, в реакции присоединения по $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи — со вторичными аминами. Присутствие нитрильной группы в ХЦА предполагает увеличение реакционной способности хлора в нуклеофильном замещении, поэтому обработка ХЦА в эфире амидом натрия позволяет получать нитрил малоновой кислоты (XXII) с хорошим выходом¹⁰⁹:

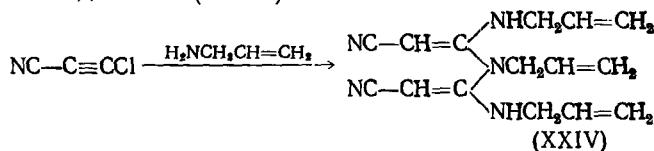


Предполагают, что амин (Б) является промежуточным продуктом реакции и превращается в нитрил (XXII) в результате прототропной изомеризации. Вторичные амины (диметиламин, диэтиламин, пиперидин, морфолин и пирролидин) с ХЦА дают соответствующие цианинамины (XXIII):

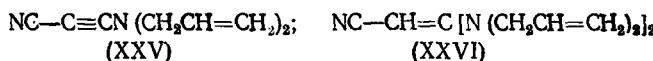


Более высокий выход соединения (XXIII) достигается проведением реакции при -50° с двойным избытком амина. Инакимины (XXIII) легко подвергаются кислотному гидролизу, превращаясь в цианацетамиды с почти количественным выходом. Они также легко реагируют с аминами, спиртами и другими соединениями¹⁰⁹.

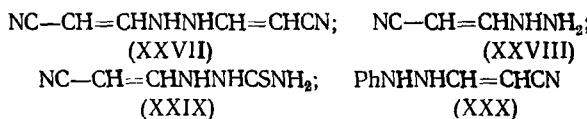
Взаимодействие ХЦА с аллиламином⁹³ протекает более сложно — с образованием соединения (XXIV):



В зависимости от условий проведения реакции ХЦА с диаллиламином, получают соединение (XXV) или (XXVI)^{93, 109}:

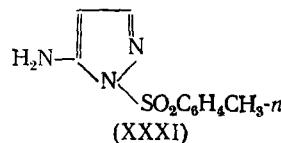


Гидразины и семикарбазиды являются более сильными основаниями и нуклеофилами, чем амины, и поэтому могут реагировать с ЦА как по тройной связи, так и по нитрильной группе, или одновременно атаковать оба реакционных центра. Например, гидразингидрат в эфирном растворе образует с ЦА 1,2-бис(β-цианвинил)гидразин (XXVII), а тиосемикарбазид в метаноле при 20° — β-тиосемикарбазидоакрилонитрил (XXIX)⁹⁹:



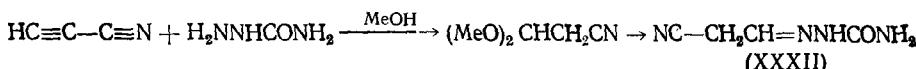
В других условиях ЦА с гидразингидратом дает смесь (3 : 1) соединения (XXVII) и β-цианвинилгидразина (XXVIII). ЦА и фенилгидразин, взятые в эквимолекулярном соотношении, в эфире при -40° образуют (1 : 1) аддукт *транс*-конфигурации (XXX)⁹⁹.

Попытки зациклизовать соединения (XXVIII) и (XXX) нагреванием в протонных или аprotонных растворителях закончились неудачно⁹². Однако с тозилгидразином ЦА образует 1-*n*-тозил-5-аминопиразол (XXXI), выход $\sim 50\%$ и только 23% нециклического продукта⁹⁷:

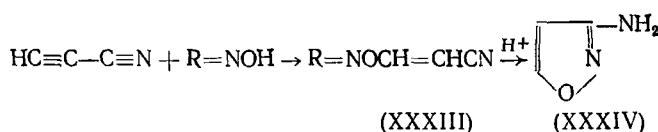


По этой реакции (бензол, 90°) получены 1-арилсульфонил-5-аминопиразолы¹¹⁰, которые находят применение в качестве анальгетиков, диуретиков и хемотерапевтических агентов.

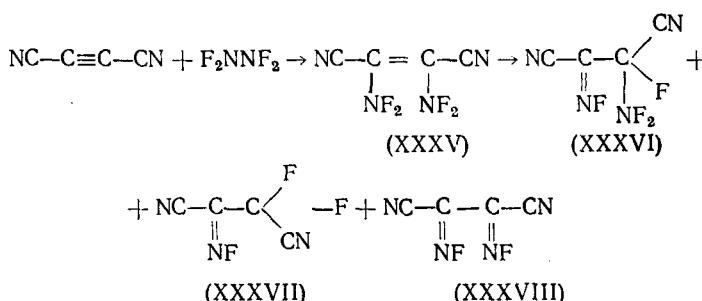
Раствор семикарбазида в метаноле реагирует с ЦА по следующей схеме и дает с выходом 99% семикарбазон цианацетальдегида (XXXII)⁹⁷:



Реакцией ЦА с алканооксимами получены алкилиденаминооксиакрилонитрилы (XXXIII), которые при гидролизе легко циклизуются в 3-аминоизоксазол (XXXIV)¹¹¹:



Тетрафторгидразин присоединяется в ДЦА в более жестких условиях (140° , 5 час), что, вероятно, объясняется снижением нуклеофильной активности гидразина при введении в его молекулу атомов фтора 112 . Вначале, по-видимому, образуется бис-дифторамино-1,2-дицианэтилен (XXXV), который затем изомеризуется в конечный динитрил (XXXVI) (выход 33%) и диспропорционирует на побочные в этом процессе продукты (XXXVII) (12%) и (XXXVIII) (15%):



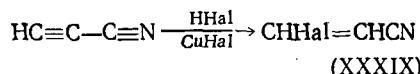
Конденсацией ДЦА с N-оксиуретаном ¹¹³ получен 3-аминоизоксазол, который затем переведен в 3-сульфаниламиноизоксазол, обладающий бактерицидной активностью.

5. Галогенирование и гидрогалогенирование

Присоединение брома и иода к ЦА в щелочных растворах KBr и KI протекает с малым выходом тригалогенакрилонитрилов¹¹⁴.

Аналогично другим ацетиленам, ЦА легко и с большой избирательностью галогенируется при 30—60° в спиртовых и спиртоводных растворах хлоридов и бромидов Cu(II), образуя α,β -дихлор- α,β -ди- и трибромпроизводные акрилонитрила^{115, 116}.

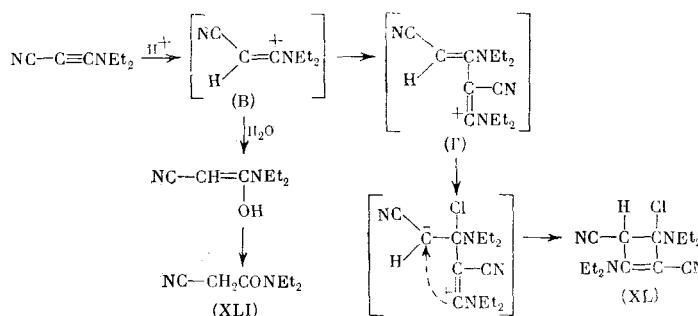
Б в подобных условиях галогенируется и бромцианацетилен. Галогенирование ЦА в метанольных растворах смеси $CuCl_2$ и $CuBr_2$ приводит к образованию α -бром- β -хлоракрилонитрила. В водных растворах соответствующих галогеноводородных кислот и галогенидов $Cu(I)$ при 30—35° ЦА легко образует исключительно *цикло*- β -галогенпроизводные акрилонитрила (XXXIX)¹¹⁷, что согласуется с общепринятым представлением об электронном смещении в ЦА:



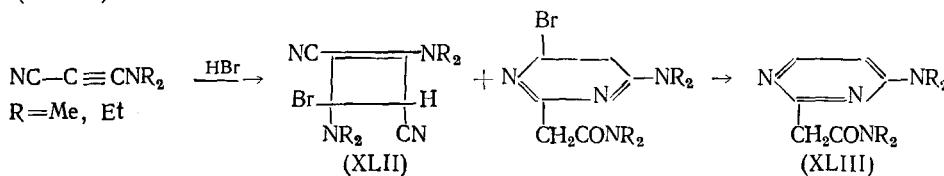
Гидрогалогенирование бромцианацетилена и иодцианацетилена протекает в аналогичных условиях. Присоединение HCl к ЦА в серной кислоте в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит к β,β -дихлорпропионитрилу²¹. В поисковых работах по реализации модели Литтла одномерного органического сверхпроводника продукты присоединения HBr и ICN к ДЦА были использованы для введения 1,2-дицианвинильных групп в азо-, цианиновые и мероцианиновые красители²⁴.

Совершенно иначе ведут себя в присутствии галогеноводородов аминоцианацетилены^{118, 119}. Сасаки¹¹⁸ установил, что реакция N,N-диэтиламиноцианацетилена в растворе дихлорметана при 0—5° с газообраз-

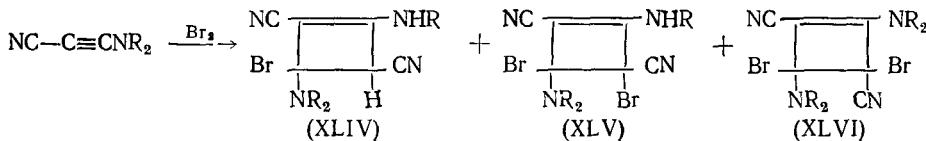
ным хлористым водородом приводит к циклобутену (XL) (выход до 85%). Механизм образования такого циклобутена состоит, по-видимому, в первоначальном протонировании инамина с образованием интермедиата (B), который реагирует далее с нуклеофильным центром исходного соединения и дает промежуточный продукт (Г):



Последний подвергается быстрой атаке анионом хлора с последующей циклизацией в циклобутен (XL). Аналогичная реакция в присутствии небольших количеств воды приводит исключительно к цианацетамиду (XL I). Присоединение к исходному инамину бромистого водорода при 0° протекает по двум направлениям с образованием продуктов (XLII) и (XLIII):

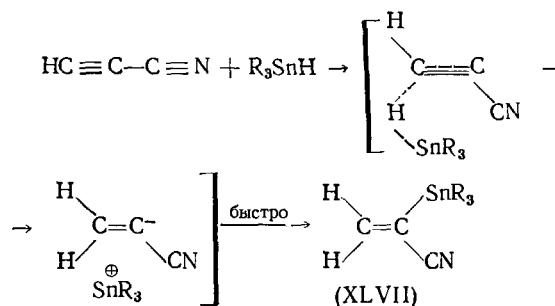


При взаимодействии этих инаминов с бромом также получены производные циклобутена (XLIV)–(XLVI), соотношение которых зависит от количества используемого брома¹¹⁸:

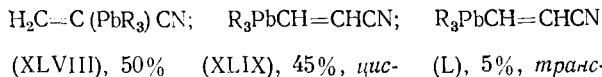


6. Реакции α -цианацетиленов с соединениями металлов

ЦА экзотермически реагирует с моногидридами олова по механизму *транс*-присоединения, что подтверждено опытами с дейтерированными триалкилсттаннанами^{120–122}:



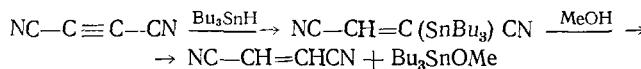
Реакция имеет суммарный второй порядок: по влиянию на ее скорость заместители R в оловогидридах располагаются в ряд: $\text{Ph} \ll \text{Me} < \text{Et}$, изо-Ви^{121, 123}. Гидриды свинца¹²⁴ также вступают в реакцию с ЦА, но в этом случае образуется смесь соединений (XLVIII) — (L):



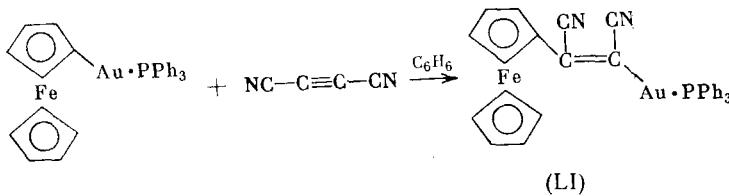
Стереохимия этого процесса подробно не изучена; предполагается, что образование (XLVIII) и (XLIX) протекает по механизму *trans*-присоединения, а соединение (L) получается в результате перегруппировки (XLIX) в присутствии исходного гидрида свинца¹²⁴.

Лейзинк, Нолтес и сотр. наблюдали обмен гидридного водорода между органическими соединениями олова и свинца. Смешение R_3PbOAc с Ph_3SnH в ТГФ при -80° и последующее добавление ЦА приводит к образованию смеси (3 : 7) продуктов (XLVIII) и (XLIX)¹²⁵.

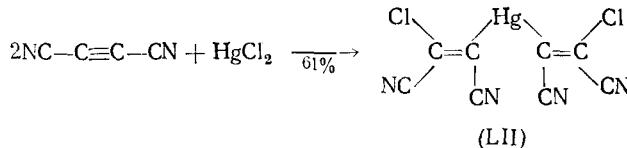
Как показали Гюнтер и Перейре¹²⁶, взаимодействие ДЦА с трибутилсттаннаном в метаноле протекает с восстановлением тройной связи:



Несмиянов с сотр.¹²⁷ исследовали реакционную способность комплекса ферроценилзолота с трифенилfosфином по отношению к тетрацианэтлену и ДЦА. Как оказалось, ДЦА (20° , 15 мин) внедряется по связи C—Au с образованием 1-ферроценил-1,2-дициан-2-(золототрифенилfosфин)-этилена (LI) (выход 76 %):

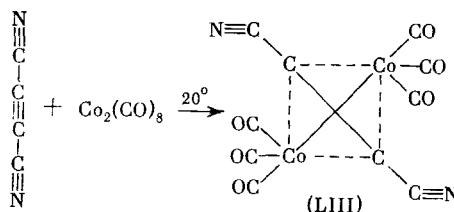


В насыщенном водном растворе NaCl сульфема присоединяется к ДЦА ($5-10^\circ$, 20 мин)¹⁰⁸:



Показано, что ион $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ в водном этаноле образует устойчивые соединения состава $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}\text{A}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с ацетиленами (A), имеющими электроноакцепторные заместители (в том числе и с ДЦА)¹²⁸.

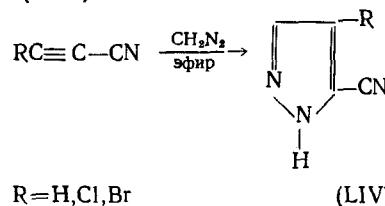
Диксон¹²⁹ получил гексакарбонил-*m*-дицианацетилендикобальт⁺ (LIII) реакцией ДЦА и октакарбонилдикобальта в гексане:



При взаимодействии ДЦА с $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ и никелеценом были получены (с низким выходом) комплексы, в которых атом металла соединен π -связью с ацетиленовым лигандом¹³⁰.

7. Циклоприсоединение 1,3-диполей

Известны многочисленные примеры реакций алкинов, особенно сопряженных, с различными типами диполей⁶⁷. Например, на взаимодействии α -цианацетиленов с диазоалканами^{92, 131} основан метод получения 4-R-5-цианпиразолов (LIV):

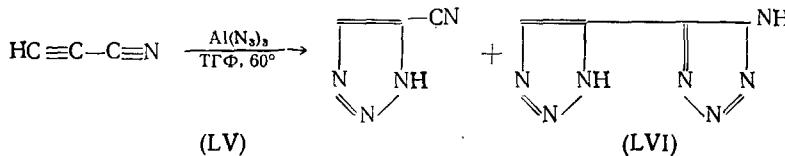


$\text{R} = \text{H, Cl, Br}$ (LIV)

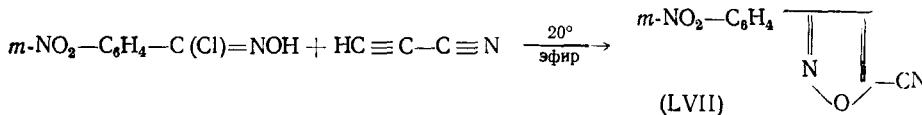
Такие пиразолы могут быть использованы для синтеза пиразолдикарбоновой-3,5-кислоты, которая обладает гипогликемическим действием.

Сасаки¹³² описал синтез 3-(5-нитрофурил)-5-цианпиразола (выход 36%) из ЦА и 5-нитро-2-фурилдиазометана в эфире при 20° в присутствии триэтиламина.

В 1969 г. Арнольд¹³³ осуществил циклизацию ЦА с азидом алюминия и получил смесь 4-циантриазола-1,2,3 (LV) (выход 32%) и 5-(триазолил-1,2,3)-4-тетразола (LVI) (выход 47%):

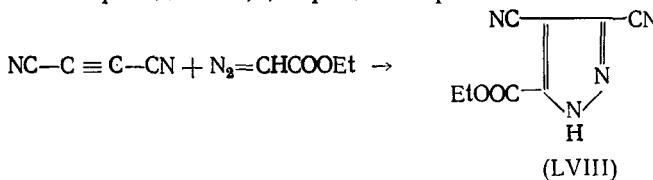


Конденсацией ЦА с хлорангидридом *m*-нитрофенилгидроксамовой кислоты¹³⁴ с выходом 36% получен 5-цианизоксазол (LVII):

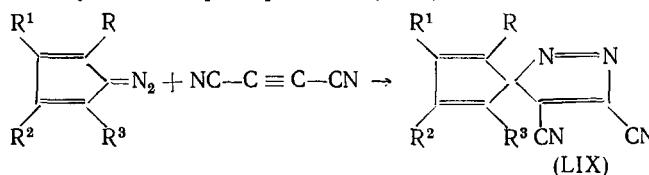


Вайс¹⁰⁸ нашел, что присоединение ДЦА к N-окиси бензонитрила и диазометану приводит соответственно к 3-фенил-4,5-дицианизоксазолу (выход 81%) и N-метил-3,4-дицианпиразолу (выход 99%). Из ДЦА и этилового эфира диазоуксусной кислоты¹³⁵ с выходом 40% синтезирован этиловый эфир 3,4-дицианпиразол-5-карбоновой кислоты (LVIII), кото-

рый был затем переведен в 3,4,5-трицианпиразол:

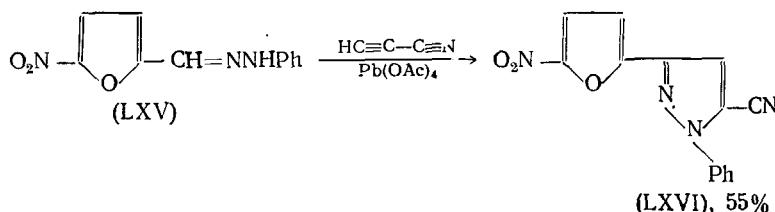


Реакцией с диазосоединениями могут быть получены различные поликлинические аддукты. Например, Дюрр с сотр. ^{136, 137} осуществили 1,3-диполярное циклоприсоединение диазоцикlopентадиенов к ДЦА (20°, 1—2 часа) и получили спиропиразолы (LIX):

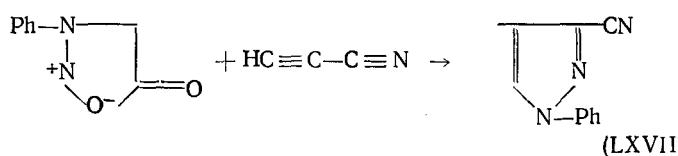


Взаимодействие 1-цикlopентадиенидов пиридиния и трифенилfosфина с ЦА (-50° , N_2) приводит к соответствующим илидам 1-(2-транс- β -цианвинил)цикlopентадиена.

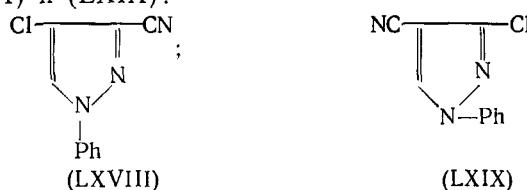
Конденсацией ЦА с нитрилимином (LXV) в среде ТГФ — бензол при 20° в присутствии ацетата свинца синтезирован 5-циан-3-(5-нитро-2-фурил)-1-фенилпиразол (LXVI)¹⁴¹:



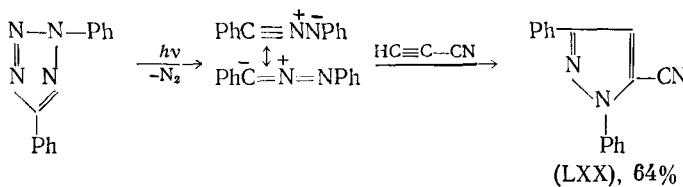
Пиразол (LXVII) получен с удовлетворительным выходом при взаимодействии ЦА с N-фенилсайдноном в хлорбензole при 110°:



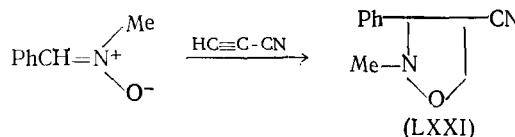
В аналогичных условиях с ХЦА образуется смесь (2 : 3) изомерных пиразолов (LXVIII) и (LXIX):



Дифенилнитрилимин⁹², который получают УФ-облучением раствора 2,5-дифенилтетразола в ТГФ, легко взаимодействует с ЦА и дает 1,3-дифенил-5-цианпиразол (LXX):

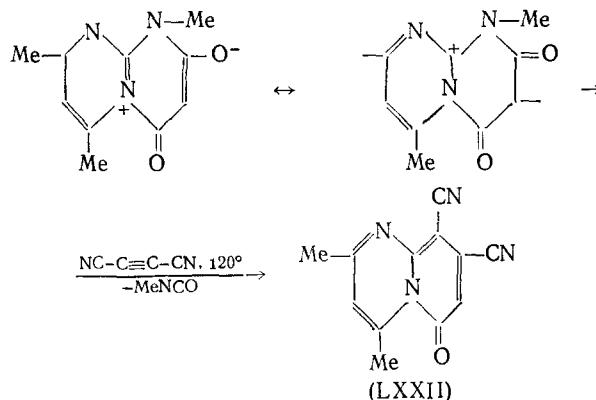


Симс¹⁴² установил, что ЦА с С-фенил-N-метилнитроном в бензоле при 25° образует исключительно 2-N-метил-3-фенил-4-цианизоксазолин (LXXI), а с N-*трет*-бутилнитроном — смесь (1 : 1) 4-циан- и 5-циан-N-*трет*-бутилизоксазолинов:



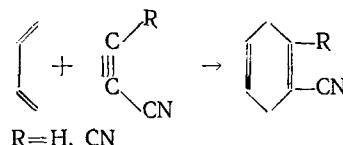
В качестве ацетиленового диполярофилла ДЦА вступает в реакцию 1,4-циклоприсоединения с системой ангидро-2-окси-4-оксо-1,6,8- trimетил-

пиримидо-[1,2-*a*]-пиримидиния¹⁴³ — новым гетероароматическим бетаином с конденсированным ядром:

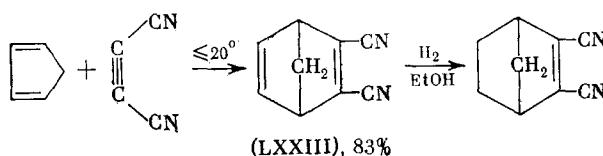


8. α -Цианацетилены в реакции Дильса — Альдера

Диеновый синтез представляет собой один из удобных методов построения циклических и гетероциклических систем на основе разнообразных непредельных соединений. В качестве диенофилов ацетиленового ряда в последнее время довольно часто используют ЦА и особенно ДЦА. Диенофильная активность α -цианацетиленов согласуется с тем, что скорость реакции диенового синтеза возрастает при введении электронодонорных заместителей в диены и электроноакцепторных — в диенофилы, причем протекают эти реакции по общей схеме:



В 1945 г. Бломkvист и Винслоу¹⁷ впервые использовали ДЦА в качестве диенофилла в реакции с одним из наиболее распространенных и активных диенов — цикlopентадиеном-1,3 (ЦПД) — с целью получения инсектицидов, обладающих свойствами пиретрума:

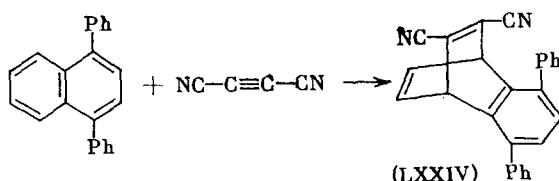


Аддукт (LXXIII) был получен и другими авторами^{22, 144}. ЦА реагирует с ЦПД гораздо труднее, чем ДЦА; так, в петролейном эфире (30°, 12 час) бицикло[2,1,2]гептадиен-1,3-нитрил образуется с выходом 37%⁹⁹. В дальнейшем в диеновый синтез с α -цианацетиленами были вовлечены многочисленные диены разнообразного строения: бутадиен^{99, 108}, изопрен и хлоропрен⁹⁹, аллооцимен¹⁴⁵, циклогексадиен-1,3^{22, 108, 144} и 3-дифенилциклогексадиен-1,4¹⁴⁶, циклооктатетраен¹⁰⁸ и фторциклооктатетраен¹⁴⁷, фуран^{48, 108} и тиофен¹⁴⁸⁻¹⁵⁰, бензол¹⁵¹ и его производные (дурол, вератрол, метил-*m*-крезиловый эфир, арсабензол)^{22, 144, 151, 152}, нафталин и 1,4-дифенилнафталин^{22, 153}, антрацен^{22, 108, 154, 155} и 9,10-дифенилантрацен¹⁵⁶, нафтацен¹⁵⁷, диметил- и дифенилфульвены^{17, 22}, бицикло[2,2,1]гептадиен^{22, 108}, бицикло[2,2,2]октатриен-2,5,7¹⁵⁸, *cis*-би-

цикло[6,1,0]нонатриен^{159, 160} и спиро-(2,6)-нонатриен¹⁶¹, норборнадиен¹⁶², [2,2]-парациклофан¹⁵¹, эргостерилацетат¹⁶³, [8](2,5)-фурано-фан¹⁶⁴, 6-хлор-3-циан-2,4-бис-(диметиламино)-пиридин¹⁶⁵.

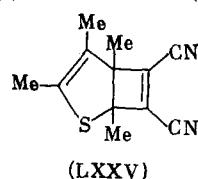
Производные бензола относительно инертны как диены в реакции Дильса — Альдера, однако с ДЦА они способны вступать в конденсацию, которая, как установил Циганек¹⁵¹, сильно ускоряется хлористым алюминием. Так, 2,3-дицианбицикло[2,2,2]октатриен-2,5,7 образуется в реакции бензола с ДЦА (180°, 48 час) с выходом 14%, а в присутствии $AlCl_3$ (20°) — с выходом 63%. Конденсация ДЦА с гексаметилбензолом (бензол, 130°) протекает значительно быстрее, чем с незамещенным бензолом, и приводит к хорошему выходу целевого продукта (83%).

ДЦА легко конденсируется с нафталином²², антраценом^{22, 108}, 1,4-дифенилнафталином¹⁵³, причем в последнем случае атака направляется на незамещенное бензольное ядро, и образуется аддукт (LXXIV):



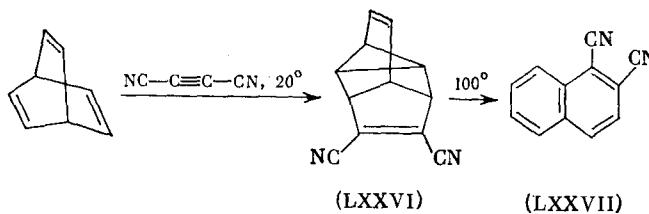
ДЦА при кипячении с антраценом (1 час, 100°) количественно образует продукт (1 : 1) 9,10-присоединения¹⁰⁸, а с 9,10-дифенилантраценом — 2 : 1-аддукт¹⁵⁶.

Тиофены, в отличие от бензола, не вступают с ацетиленами в реакцию Дильса — Альдера в качестве диенов. В ходе изучения реакции ДЦА и тиофена¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ выявлено большое влияние хлористого алюминия на направление конденсации. По мнению Винберга и Хельдера¹⁴⁹, при этом происходит одностадийное расширение кольца тиофена в тиепин (57%). Другие авторы при помощи ЯМР по ¹³C показали, что в этом случае образуется 2-тиобицикло[3,2,0]гептадиен-3,6 (LXXV), т. е. происходит [2+2]-циклоприсоединение замещенных тиофенов к ДЦА¹⁵⁰.



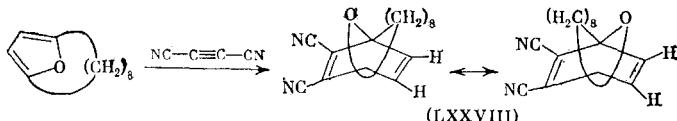
Циклоприсоединение к α -цианацетиленам таких диенов, как норборнадиен^{108, 162}, циклогексадиен-1,4¹⁴⁶ или баррелен¹⁵⁸, можно рассматривать как своеобразное расширение границ реакции Дильтса — Альдера.

Баррелен при конденсации с ДЦА¹⁵⁸ превращается в нафталиновое производное (LXXVII). Интермедиат (LXXVI), выделенный при более низких температурах, подвергается перегруппировке в 9,10-дигидронафталин, который превращается в конечный продукт (выход — 63%):

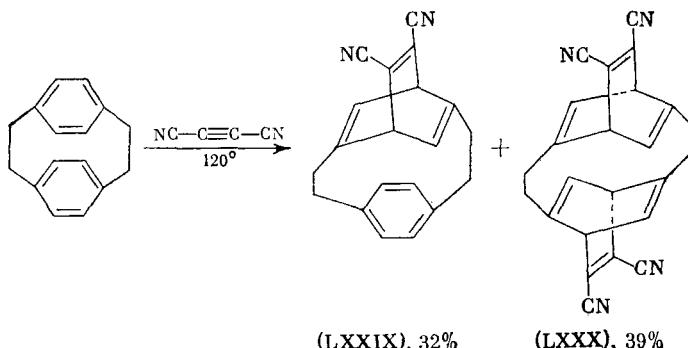


Другие циклополиены^{147, 150–161} конденсируются с ДЦА аналогичным образом.

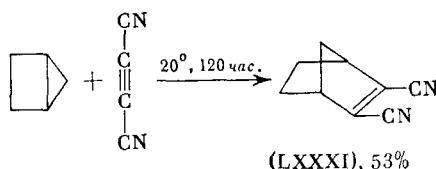
Присоединение ДЦА к некоторым циклофанам^{151, 164} по Дильсу — Альдеру приводит к необычным трициклическим системам (LXXVIII):



При нагревании ДЦА с [2,2]-парациклофаном¹⁵¹ образуется смесь поликлинических продуктов (LXXIX) и (LXXX):

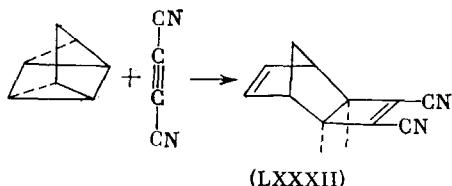


Легко вступают в реакцию Дильса — Альдера с ДЦА напряженные алициклические системы. Так, бицикло[2,1,0]пентан^{166, 167} присоединяет ДЦА с разрывом трехчленного цикла (аддукт (LXXXI)):



Трицикло[4,1,0,0^{3,7}]гептан¹⁶⁸ реагирует с ДЦА в более жестких условиях (70°, 14 час) с образованием 1 : 1-аддукта (по радикальному механизму).

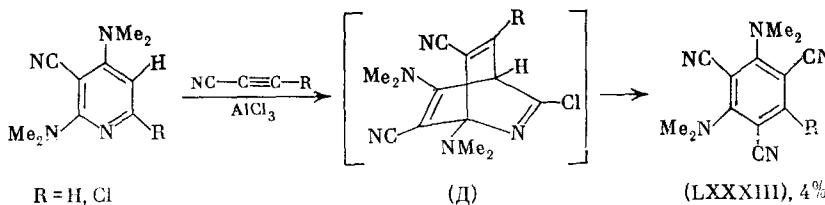
Синтезированный Гассманом с сотр.¹⁶⁹ трицикло[3,2,1,0^{4,5}]октан — высоконапряженный «пропеллеран» — очень энергично взаимодействует с ДЦА при 20° и несколько медленнее при —78°. Реакция квадрициклона¹⁷⁰ с ДЦА в дихлорметане протекает экзотермично и приводит к образованию 1 : 1-аддукта (LXXXII) с выходом 78%:



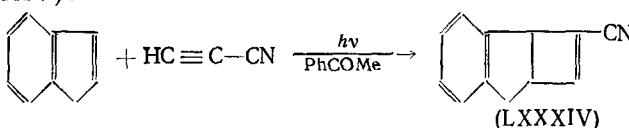
ЦА при нагревании в присутствии небольшого количества AlCl_3 взаимодействует с 6-хлор-3-циан-2,4-бис(диметиламино)пиридином¹⁶⁵. Реакция протекает через циклический интермедиат (Д) и заканчивается

ся образованием (LXXXIII):

2,4-бис(диметиламино)-1,3,5-трицианбензола

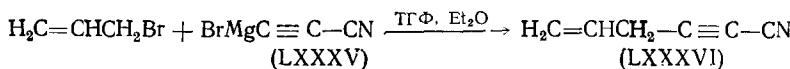


При фотолизе индена и ЦА^{171, 172} в бензole в присутствии сенсибилизатора (ацетофенона) получен с удовлетворительным выходом цианцикlobутен (LXXXIV):

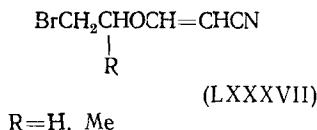


9. Цианацетилен в реакциях замещения

Подвижность атома водорода в ЦА обусловлена не только самой природой ацетиленовой связи, но и присутствием электроноакцепторной нитрильной группы. Так, кислотность ацетиленового водорода ЦА находит свое отражение в его отчетливо выраженной способности образовывать водородные связи, причем не только с типичными акцепторами протонов основной природы, но также и с электронами тройной связи (самоассоциация)⁵⁰. Склонность ЦА к реакциям замещения проявляется прежде всего при взаимодействии с металлами. Так, цианацетиленид меди²¹ получен в виде желтого осадка при действии ЦА на раствор CuCl в водном растворе аммиака. Попытка приготовить Na-производное ЦА в жидким аммиаке окончилась неудачно²⁶. Цианацетиленид лития²⁵ получен из бутиллития и ЦА при температуре —70°. Магнийбромпроизводное ЦА (LXXXV) гладко образуется при пониженной температуре в абсолютном серном эфире и может реагировать практически со всеми реагентами, вступающими в реакции магнийорганического синтеза¹⁷³. В присутствии CuCl (LXXXV) реагирует с органогалогенидами, например, с аллилбромидом:

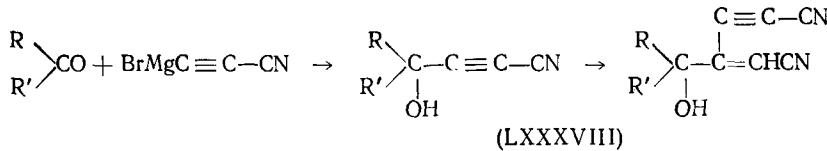


Действие фосгена на (LXXXV) приводит к бромцианацетилену, а этилового эфира хлоругольной кислоты — к 1,6-дициан-3-этоксигексен-2-ину-4. Уксусный ангидрид присоединяется по тройной связи (LXXXV) и дает 2,3-диацетил-3-бромакрилонитрил. С окисями этилена и пропилена получены транс-акрилонитрилы (LXXXVII):

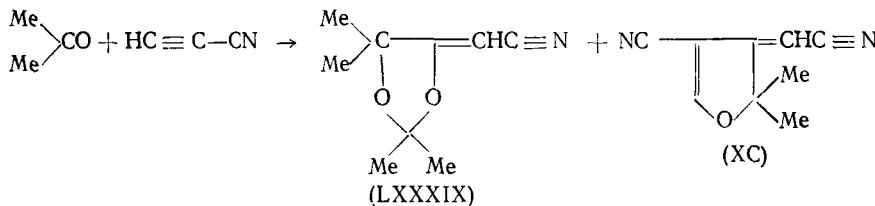


Карбонильные соединения (ацетон, циклогексанон, формальдегид и др.) с (LXXXV) образуют соответствующие карбинолы (LXXXVIII),

которые могут претерпевать дальнейшие превращения с присоединением еще одной молекулы ЦА¹⁷³:



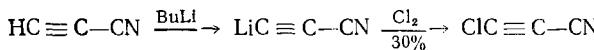
Реакция ЦА с ацетоном¹⁷³ в присутствии 20%-ного водного раствора NaOH приводит к диоксолану (LXXXIX) и дигидрофурану (ХС):



MgI-производное ЦА при обработке *n*-толуолсульфенилхлоридом дает не ХЦА, а иодцианацетилен²⁵:



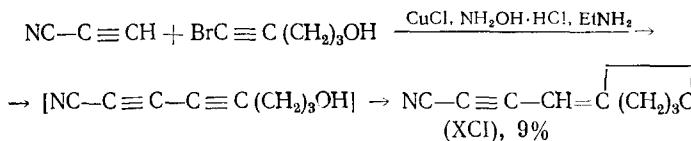
ХЦА может быть получен только через литийацетиленид:



В отличие от ХЦА, бром- и иодцианацетилены получают взаимодействием ЦА соответственно с бромом или иодом в водно-щелочных растворах KBr или KI с выходом 40—60%¹⁷⁴.

Известно²⁷, что димеризация ЦА осуществляется в присутствии феррицианида калия. Эта же методика может быть использована для несимметричного сочетания. Так, Джонс¹⁷⁵ описал синтез 7-циангептен-2-диин-4,6-ола из ЦА и пентен-2-ин-4-ола. Ацетиленовые соединения сначала переводят в ацетилениды меди, а затем обрабатывают феррицианидом калия.

В последнее время было показано¹⁷⁶, что ЦА вступает в конденсацию Ходкевича — Кадио, однако его использование ограничивается побочными процессами и неустойчивостью образующихся продуктов. ЦА был успешно применен в синтезе аналога природного ацетилена (ХСI):

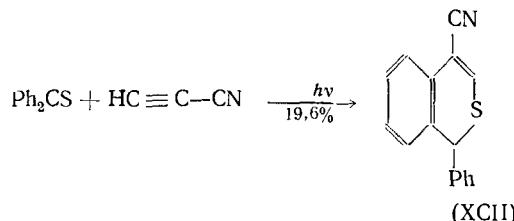


В качестве побочного продукта выделен 5-аминоизоксазол¹⁷⁶.

10. Прочие реакции α -цианацетиленов

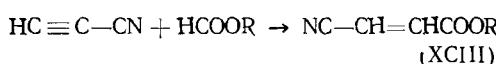
Для α -цианацетиленов, помимо уже рассмотренных реакций, описан ряд превращений, не носящих общего характера.

ЦА при облучении натриевой лампой претерпевает фотоциклизацию с единением к дифенилтиону¹⁷⁷ с образованием соединения (ХСII):

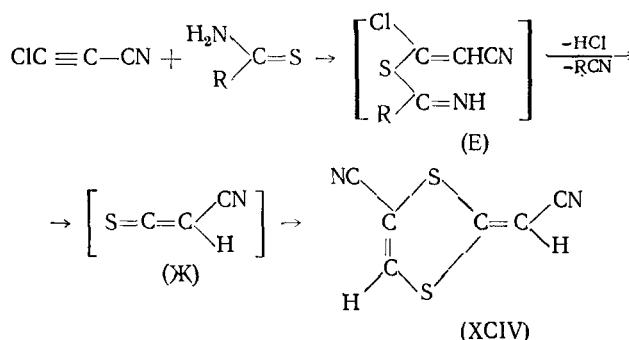


Высокотемпературная реакция бензола с ЦА протекает с небольшой конверсией (1—2%); среди продуктов реакции выделены PhCN и дифенил¹⁷⁸.

При взаимодействии ЦА с эфиром муравьиной кислоты¹⁷⁹ в присутствии HgCl_2 или $\text{CuCl}_2-\text{Zn}(\text{OAc})_2$ получен цианакрилат (ХСIII):

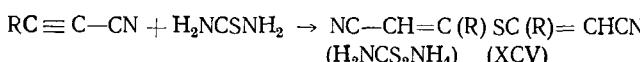


Сасаки с сотр.¹⁸⁰ нашли, что взаимодействие эквимолекулярных количеств ХЦА и тиоацетамида в метаноле при 0° приводит к 1,4-дитиофульвену (ХСIV). Аналогичным образом ХЦА реагирует с другими тиокарбонильными соединениями: тиомочевиной, N,N-диметил- и N-фенилтиомочевиной:



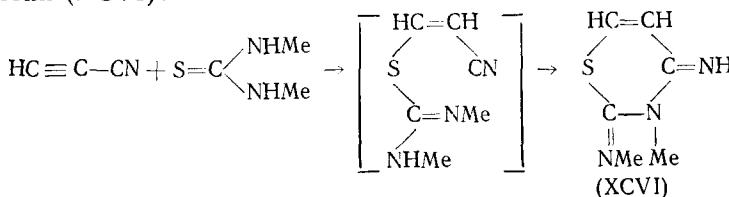
Авторы считают, что реакция начинается нуклеофильной атакой тиокарбонильной группы по тройной связи с образованием интермедиата (E), который теряет молекулу хлористого водорода и RCN и превращается в неустойчивый тиокетен (Ж), димеризующийся в соединение (ХСIV).

Реакция ЦА, метил- и фенилцианацетиленов с тиомочевиной и дитиокарбаматом аммония¹⁸¹ в спирте протекает стереоспецифично и приводит к синтезу *цикло-цикло*-тиодиакрилонитрилов (ХСV):



Сасаки¹⁸⁰ нашел, что и другие тиокарбонильные соединения (тиоацетамид, N-фенил-, N-фенил-N'-метил- и N,N'-дифенилтиомочевины) в аналогичных условиях в растворе метанола или ацетона дают с ЦА тиодиакрилонитрилы с выходом 70—90%. В случае N,N'-диметилтиомочевины с выходом 60% выделен 2-метилимино-3-метил-4-имино-2,3-дигид-

ро-1,3-тиозин (ХCVI):



Башби¹⁸² описал реакцию между ДЦА и простыми эфирами. При нагревании (16 час) смеси ДЦА и ТГФ автор получил тетрагидроура-нил-2-фумаронитрил (37%), фотохимическая изомеризация которого приводит к образованию тетрагидроуранил-2-малеонитрила. Аналогично из диэтилового эфира и ДЦА был получен 1-этоксиэтилфумаронитрил (48%), а из 1,2-диметоксиэтана — смесь (1,2-диметоксиэтил)фумаронитрила (6%) и (2-метоксиэтокси) — метилфумаронитрила (6%).

Рэдди и Вайс¹⁸³ получили продукт присоединения ДЦА к трифенилфосфину (ацетонитрил, 25—30°), имеющий, по уточненным данным¹⁸⁴, строение 1,2,3,4,5,6-гексациангекса-2,4-диен-1,6-диилиден-1,6-бис-трифенилфосфорана.

11. Полимеризация цианацетиленов

На основе ЦА^{185, 186} получены новые полисопряженные системы — полипропиолонитрил и его сополимер с фенилацетиленом, обладающие высокими термостойкостью и электросопротивлением.

Рядом авторов^{187—191} было показано, что ЦА при пониженной температуре под влиянием анионных катализаторов образует низкомолекулярные полимеры. Например, полимеризацию ЦА и его сополимеризацию с акрилонитрилом инициируют CH_3ONa или KCNS ¹⁸⁹. Считают, что полимеризация протекает по ацетиленовой связи, так как полимеры легко взаимодействуют с H_2O_2 по нитрильной группе с образованием амидов. В другом случае полимеризацию ЦА инициировали BuLi ¹⁹¹. Полимеризация ЦА на катализаторах Циглера — Натта¹⁹² приводит к смеси триметилянтонитрила и полипропиолонитрила с низким выходом. По ИК-спектрам установлено, что полипропиолонитрил имеет структуру $[-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-]$.

В присутствии инициаторов свободно-радикальной полимеризации в растворе ТГФ ЦА образует сополимеры с олефиновыми соединениями, например, с N -винилкарбазолом¹⁹³.

Чухаджян с сотр.^{194, 195} показали, что активными катализаторами полимеризации ЦА являются π -аллильные производные никеля. Авторы считают, что полимеризация ЦА протекает по тройной связи ацетиленовой группы; образовавшийся полимер имеет *транс*-строение сопряженной цепи двойных связей, что подтверждается ИК-спектрами и рядом химических превращений.

Гомополимеризация ДЦА впервые¹⁹⁶ была осуществлена в присутствии анионного катализатора — бутиллития (гептан — ТГФ, —73°) и привела к получению (с выходом 90%) порошкообразного полимера. В ИК-спектре последнего обнаружены полосы поглощения, характерные для систем сопряженных связей с нитрильными группами, а в спектре ЭПР — узкий одиночный сигнал без определенной структуры (число неспаренных электронов $\sim 10^{18}$ на 1 г). С литийнафталином полимеризация ДЦА протекает с большим экзотермическим эффектом, требует значительных количеств катализатора и приводит к образованию олигомеров (м. в. 400—500), растворимых в ацетоне, спиртах, ДМФА,

ТГФ, воде и H_2SO_4 и имеющих удельное сопротивление (вакуум, 20°) $\sim 10^9$ — 10^{12} $\text{ом} \cdot \text{см}^{197}$.

Бирд^{49, 198} осуществил гомополимеризацию ДЦА в свободно-радикальных условиях (динитрил 2-азо-бис-изомасляной кислоты — ДИНИЗ, 55°, 1400 час); выход полимера — 7%. При сополимеризации ДЦА со стиролом в среде ТГФ, ацетона или толуола с тем же катализатором конверсия достигала 80—97%.

Рембаумом и Генри¹⁹⁹ предложен способ получения сополимеров ДЦА с различными виниловыми (5—90 вес.%) соединениями: стиролом, метилметакрилатом, бутадиеном, изопреном, изобутиленом, акрилонитрилом, этиленом и пропиленом. Полимеризация осуществляется в полярных органических растворителях (ТГФ, диоксан, метилэтилкетон и др.) в присутствии ДИНИЗ, перекиси бензоила, гидроперекиси трет-бутила, бутиллития, бутилмагнийбромида и натрийнафталина (40—70°, 10—30 час, 10⁻⁵ мм рт. ст., выход 70—95%). Полученные сополимеры обладают умеренной термостойкостью (стабильны до 280°) и являются полупроводниками, что позволяет использовать их в транзисторах и солнечных батареях.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. Grosse, C. S. Stokes, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., P. B. Rept. 161460, 26 (1960); C. A., 56, 9432 (1962).
2. S. Mitton, New Sci., 47, 369 (1970); C. A., 73, 92836 (1970).
3. B. E. Turner, Astrophys. J., 163, 35 (1971); C. A., 74, 81254 (1971).
4. R. L. De Zafra, Там же, 170, 165 (1971); C. A., 76, 29437 (1972).
5. D. F. Dickinson, Astrophys. Letters, 12, 235 (1972).
6. P. M. Solomon, Phys. Today, 26, 32 (1973); C. A., 78, 130434 (1973).
7. R. A. Sanchez, J. P. Ferris, L. E. Orgel, Science, 154, 784 (1966).
8. J. P. Ferris, R. A. Sanchez, L. E. Orgel, J. Mol. Biol., 33, 693 (1968).
9. Ch. Moureu, Bull. Soc. chim. France, 1909, 846.
10. Ch. Moureu, J. C. Bongrand, Compt. rend., 151, 946 (1910).
11. Ch. Moureu, J. C. Bongrand, Ann. Chim., 14, 5, 47 (1920).
12. Ch. Moureu, J. Lazennec, Bull. Soc. chim. France, 3, 35, 520 (1906).
13. H. Adkins, G. M. Whitman, J. Am. Chem. Soc., 64, 150 (1942).
14. B. C. Curran, H. H. Wenke, Там же, 59, 943 (1937).
15. E. R. H. Jones, J. M. Thompson, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1957, 2012.
16. H. Mommaerts, Bull. Soc. Chim. Belg., 52, 79 (1943).
17. A. T. Blomquist, E. C. Winslow, J. Org. Chem., 10, 149 (1945).
18. S. Murahashi, T. Takizawa, S. Kurihara, S. Mackawa, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 77, 1689 (1956); РЖХим., 1957, 54295.
19. A. J. Saggiomo, J. Org. Chem., 22, 1171 (1957).
20. Пат. США 3128300 (1964); РЖХим., 1966, 9Н478.
21. F. A. Miller, D. H. Lemmon, Spectrochim. Acta, 23A, 1415 (1967).
22. R. C. Cookson, J. Dance, M. Godfrey, Tetrahedron, 24, 1529 (1968).
23. L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Amsterdam — London — N. Y., 1971.
24. R. Liepins, C. Walker, Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 10, 401 (1971); C. A., 76, 73698 (1972).
25. E. Kloster-Jensen, Acta Chem. Scand., 18, 1629 (1964).
26. E. Kloster-Jensen, Там же, 17, 1859 (1963).
27. Пат. США 3006948 (1961); C. A., 56, 8574 (1962).
28. F. J. Brockman, Canad. J. Chem., 33, 507 (1955).
29. Пат. США 3079424 (1963); РЖХим., 1964, 24Н54.
30. L. J. Krebaum, J. Org. Chem., 31, 4103 (1966).
31. Пат. США 3055738 (1962); РЖХим., 1964, 8Н71.
32. Пат. США 3079423 (1963); РЖХим., 1964, 24Н53.
33. Франц. пат. 790262 (1935); C. A., 30, 2991 (1936).
34. C. A. Arrington, O. O. Berhardini, G. B. Kistiakowsky, Proc. Roy. Soc., A310, 161 (1969).
35. Пат. США 3493600 (1970); РЖХим., 1971, 5Н113.
36. Франц. пат. 1532848 (1968); C. A., 71, 38380 (1969).
37. N. Hashimoto, K. Matsumura, T. Saraie, Y. Kawano, K. Morita, J. Org. Chem., 35, 675 (1970).
38. Пат. США 3634488 (1970); РЖХим., 1972, 20Н80.
39. Пат. ФРГ 1940705 (1970); C. A., 73, 87475 (1970).

40. R. A. Welle, L. Brandsma. Rec. trav. chim., 92, 667 (1973).
41. Пат. США 3070622 (1962); С. А., 59, 454 (1963).
42. Пат. США 3336359 (1967); РЖХим., 1968, 18Н105.
43. Франц. пат. 1460282 (1966); С. А., 67, 63861 (1967).
44. Пат. США 3322816 (1967); С. А., 67, 90414 (1967).
45. E. Ciganek, C. G. Krespan, J. Org. Chem., 33, 541 (1968).
46. C. D. Weis, Там же, 27, 3520 (1962).
47. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин. Изв. АН СССР, ОХН, 1964, 392.
48. Ch. Mougeu, Delange, Bull. Soc. chim. France, 3, 25, 99 (1901).
49. N. R. Byrd, Sci. Tech. Aerospace Rept., 2(13), 1566 (1964); NASA Accession № 64-20601, Rept. NASA—CR—56035; Rept. 166-F, 32 (1964); С. А., 62, 2831 (1965).
50. F. V. Shalleross, G. B. Carpenter, Acta Cryst., 11, 490 (1958).
51. R. B. Hannan, R. L. Collin, Там же, 6, 350 (1953).
52. J. B. Conway, W. F. R. Smith, W. J. Liddell, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., 77, 2026 (1955).
53. A. D. Kirshenbaum, A. V. Grosse, Там же, 78, 2020 (1956).
54. D. Altman, Proc. Symposium High Temp., Berkeley, 1956, 47; С. А., 52, 8696 (1958).
55. G. T. Armstrong, S. Marantz, J. Phys. Chem., 64, 1776 (1960).
56. G. T. Armstrong, Там же, 67, 2888 (1963).
57. G. C. Turrell, W. D. Jones, A. J. Maki, J. Chem. Phys., 26, 1544 (1957).
58. V. A. Job, G. W. King, Canad. J. Chem., 41, 3132 (1963).
59. F. A. Miller, R. B. Hannan, J. Chem. Phys., 21, 110 (1953).
60. F. A. Miller, R. B. Hannan, C. R. Cousins, Там же, 23, 2127 (1955).
61. F. A. Miller, D. H. Lemmon, R. E. Witkowski, Spectrochim. Acta, 21, 1709 (1965).
62. K. Venkateswarlu, Mathew, P. Mariamma, V. Devi, J. Mol. Struct., 3, 119 (1969).
63. S. J. Cyvin, Там же, 3, 520 (1969).
64. G. Nagarajan, J. R. During, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 36, 552 (1967); РЖХим., 1968, 15Б47.
65. V. M. Devi, J. A. Sarma, K. Venkateswarlu, Там же, 37, 508 (1968); С. А., 70, 81044 (1969).
66. J. B. Moffat, A. J. Knowles, J. Chem. Eng. Data, 14, 215 (1969); С. А., 71, 7135 (1969).
67. Химия ацетиленовых соединений, ред. Г. Г. Буле, «Химия», М., 1973, стр. 45.
68. M. Uyemura, S. Maeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2930 (1974).
69. A. A. Westenberg, E. B. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 72, 199 (1950).
70. J. E. Boggs, C. M. Thompson, C. M. Crain, J. Phys. Chem., 61, 1625 (1957).
71. D. R. Johnson, F. Lovas, Astrophys. J., 169, 617 (1971); РЖХим., 1972, 4Ж356.
72. R. X. McGee, L. M. Newton, R. A. Batchelor, A. R. Kerr, Astrophys. Letters, 13, 25 (1973).
73. P. M. Solomon, A. A. Penzias, K. B. Jefferts, Astrophys. J., 185, 63 (1973); РЖФиз., 1974, 4Ж523.
74. V. A. Job, G. W. King, J. Mol. Spectrosc., 19, 155 (1966).
75. V. A. Job, G. W. King, Там же, 19, 178 (1966).
76. C. Baker, D. W. Turner, Proc. Roy. Soc., 308A, 19 (1968); РЖХим., 1969, 16Б125.
77. B. Narayan, Proc. Indian Acad. Sci., 75A, 92 (1972); РЖХим., 1972, 16Б184.
78. V. H. Dibeler, R. M. Reese, J. L. Franklin, J. Am. Chem. Soc., 83, 1813 (1961).
79. R. E. Connors, J. L. Roeber, K. Weiss, J. Chem. Phys., 60, 5011 (1974).
80. F. A. Miller, R. B. Hannan, Spectrochim. Acta, 12, 321 (1958).
81. H. D. Jr. McSwiney, J. A. Merritt, J. Chem. Phys., 52, 5184 (1970).
82. W. Thiel, A. Schweig, Chem. Phys. Letters, 16, 409 (1972).
83. J. F. Labarre, A. Turpin, D. Voigt, Compt. rend., 256, 2173 (1963).
84. F. Gallais, J. F. Labarre, J. chim. phys. et phys. chim. biol., 61, 717 (1964).
85. S. J. Cyvin, P. Klaeboe, Acta Chem. Scand., 19, 697 (1965).
86. K. Ramaswamy, K. Srinivasan, Austral. J. Chem., 21, 575 (1968).
87. G. Nagarajan, E. R. Lippincott, J. M. Stutman, Z. Naturforsch., 20A, 786 (1965).
88. K. Ramaswamy, K. Srinivasan, Austral. J. Chem., 22, 1123 (1969).
89. K. Ramaswamy, K. Srinivasan, Там же, 23, 825 (1970).
90. М. Ф. Шостаковский, А. В. Боданова, Химия диацетиленов, «Наука», М., 1971.
91. T. Sasaki, S. Equchi, K. Shoji, J. Chem. Soc., C, 1969, 406.
92. T. Sasaki, K. Kanematsu, Там же, C, 1971, 2147.
93. T. Sasaki, A. Kojima, M. Ohta, Там же, C, 1971, 196.
94. T. Sasaki, S. Shoji, Tetrahedron Letters, 1969, 1811.
95. T. Sasaki, T. Yoshika, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1254 (1970).
96. T. Sasaki, S. Equchi, M. Sagimoto, Там же, 46, 540 (1973).
97. K. Matsumura, T. Saraie, Y. Kawano, N. Hashimoto, K. Morita, J. Takeda, Res. Lab., 30, 475 (1971); РЖХим., 1972, 9Ж430.
98. E. Winterfeldt, W. Krohn, H. Preuss, Chem. Ber., 99, 2572 (1966).
99. S. Murahashi, B. Ryutani, Y. Shuto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 324 (1957); РЖХим., 1958, 28672.
100. W. E. Truce, G. J. W. Tichenor, J. Org. Chem., 37, 2391 (1972).

101. *W. E. Truce, G. J. W. Tichenor*, *Int. J. Sulfur Chem.*, **A2**, 3, 210 (1972).
102. *W. E. Truce, G. C. Wolf*, *J. Org. Chem.*, **36**, 1727 (1971).
103. *T. Sasaki, T. Yoshioka, K. Shoji*, *J. Chem. Soc., C*, **1969**, 1086.
104. *Р. Г. Костяковский, О. А. Южанова, В. Ф. Быстров*, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **10**, 229 (1965).
105. *W. J. Fanshawe, V. J. Bauer, S. R. Safir*, *J. Org. Chem.*, **30**, 1278 (1965).
106. *Z. B. Papapanastassion, R. J. Bruni, E. V. White*, *J. Med. Chem.*, **10**, 701 (1967).
107. *W. E. Truce, M. Z. Gorbaty*, *J. Org. Chem.*, **35**, 2113 (1970).
108. *C. D. Weis*, *Там же*, **28**, 74 (1963).
109. *T. Sasaki, A. Kojima*, *J. Chem. Soc., C*, **1970**, 476.
110. Япон. пат. 73 15305 (1972); С. А., **79**, 42496 (1973).
111. Япон. пат. 33890 (1970); РЖХим., **1971**, 18Н363.
112. *G. N. Sausen, A. L. Logothetis*, *J. Org. Chem.*, **32**, 2261 (1967).
113. Япон. пат. 33650 (1970); РЖХим., **1971**, 19Н386.
114. *E. Kloster-Jensen*, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1866 (1963).
115. *А. Е. Калайджян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян*, *Арм. хим. ж.*, **27**, 668 (1974).
116. *А. Е. Калайджян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян*, *Авт. свид. СССР № 374290; Бюлл. изобр.*, **1973**, № 15, 47.
117. *А. Е. Калайджян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян, Э. М. Назарян*, *Авт. свид. СССР № 374291; Бюлл. изобр.*, **1973**, № 15, 47.
118. *T. Sasaki, A. Kojima*, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 3639.
119. *T. Sasaki, A. Kojima*, *J. Chem. Soc., C*, **1971**, 3056.
120. *A. J. Leusink, J. W. Marsman, H. A. Budding*, *Rec. trav. chim.*, **84**, 689 (1965).
121. *A. J. Leusink, J. W. Marsman*, *Там же*, **84**, 1123 (1965).
122. *A. J. Leusink, H. A. Budding, W. Drenth*, *J. Organometall. Chem.*, **9**, 295 (1967).
123. *A. J. Leusink, H. A. Budding, J. W. Marsman*, *Там же*, **9**, 285 (1967).
124. *A. J. Leusink, G. J. Kerk*, *Rec. trav. chim.*, **84**, 1617 (1965).
125. *J. C. Cremers, A. J. Leusink, J. G. Noltes, G. J. Kerk*, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3167.
126. *J. P. Quintard, M. Pereyre*, *J. Organometall. Chem.*, **42**, 75 (1972).
127. *Э. Г. Перевалова, Д. А. Леменовский, В. П. Алексеев, К. И. Грандберг, А. Н. Несмиянов*, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 1869.
128. *M. E. Kimball, J. P. Martella, W. C. Kaska*, *Inorg. Chem.*, **6**, 414 (1967).
129. *R. S. Dickson, D. B. W. Jawhey*, *Austral. J. Chem.*, **21**, 1077 (1968).
130. *M. J. Bruce, M. L. Iqbal*, *J. Organometall. Chem.*, **17**, 469 (1969).
131. Япон. пат. 7789 (1972); РЖХим., **1973**, 4Н358.
132. *T. Sasaki, S. Egushi, A. Kojima*, *J. Heterocycl. Chem.*, **5**, 243 (1968).
133. *C. Jr. Arnold, D. N. Thatcher*, *J. Org. Chem.*, **34**, 1141 (1969).
134. *T. Sasaki, T. Yoshioka*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2212 (1968).
135. *C. D. Weis*, *J. Org. Chem.*, **27**, 3695 (1962).
136. *H. Dürr, L. Schrader*, *Naturforsch.*, **24b**, 536 (1969).
137. *H. Dürr, R. Sergio*, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3479.
138. *T. Sasaki, K. Kanematsu, Y. Yukimoto, S. Ochiai*, *J. Org. Chem.*, **36**, 813 (1971).
139. *Y. Kobayashi, I. Kumadaki, Y. Sekine, T. Kutsuma*, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1118 (1973).
140. *T. Sasaki, K. Kanematsu, Y. Yukimoto*, *J. Chem. Soc., C*, **1970**, 481.
141. *T. Sasaki, T. Yoshioka*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 1254 (1970).
142. *J. Sims, K. N. Houk*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5798 (1973).
143. *K. T. Potts, R. K. C. Hsia*, *J. Org. Chem.*, **38**, 3485 (1973).
144. *R. C. Cookson, J. Dance*, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 879.
145. *T. Sasaki, S. Eguchi, H. Yamada*, *J. Org. Chem.*, **36**, 1584 (1971).
146. *N. K. Hamer, M. E. Stubbs*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 2971.
147. *G. Schröder, G. Kirsch, J. Oth, R. Huisgen, W. E. Konz, U. Schnegg*, *Chem. Ber.*, **104**, 2405 (1971).
148. *R. Helder, H. Wynberg*, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 605.
149. *H. Wynberg, R. Helder*, *Там же*, **1972**, 3647.
150. *D. N. Reinhoudt, H. C. Volger, C. G. Kouwenhoven, H. Wynberg, R. Helder*, *Там же*, **1972**, 5269.
151. *E. Ciganek*, *Там же*, **1967**, 3321.
152. *G. Märkl, J. Advena, H. Hauptmann*, *Там же*, **1972**, 3961.
153. *Ch. Dufrasise, J. Rigandy, M. Ricard*, *Tetrahedron Suppl.*, **1966**, № 8, 491.
154. *В. Н. Конраненков, Г. И. Румянцева, Е. А. Лукьянец*, *Ж. общей химии*, **42**, 2586 (1972).
155. Пат. ФРГ 2236579 (1972); С. А., **78**, 159321 (1973).
156. *J. Rigandy, M. Ricard*, *Tetrahedron*, **24**, 3241 (1968).
157. *В. Н. Конраненков, Е. А. Лукьянец*, *Ж. орг. химии*, **8**, 1690 (1972).
158. *H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1434 (1964).
159. *C. S. Baxter, P. J. Garratt*, *Там же*, **92**, 1062 (1970).
160. *C. S. Baxter, P. J. Garratt*, *Tetrahedron*, **27**, 3285 (1971).
161. *C. J. Rostek, W. M. Jones*, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 3957.

162. *T. Sasaki, S. Eguchi, M. Sugimoto, F. Hibi*, *J. Org. Chem.*, **37**, 2317 (1972).
163. *A. Abramovitch, P. W. Le Quesne*, *Там же*, **39**, 2197 (1974).
164. *R. Helder, H. Wynberg*, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 4321.
165. *T. Sasaki, A. Kojima*, *Там же*, **1971**, 4593.
166. *P. G. Gassman, K. T. Mansfield*, *Chem. Commun.*, **1965**, 391.
167. *P. G. Gassman, K. T. Mansfield*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1517 (1968).
168. *P. G. Gassman, C. D. Richmond*, *Chem. Commun.*, **1968**, 1630.
169. *P. G. Gassman, A. Topp, J. W. Keller*, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 1093.
170. *C. D. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4273 (1966).
171. *R. M. Bowman, J. J. McCullough, J. S. Swenton*, *Canad. J. Chem.*, **47**, 4503 (1969).
172. *С. А. Миллер*, Ацетилен, его свойства, получение и применение, «Химия», Л., 1969, т. 1.
173. *K. Matsumura, T. Saraie, N. Hashimoto, J. Takeda*, *Res. Lab.*, **30**, 682 (1970); РЖХим., **1972**, 12К114.
174. *E. Kloster-Jensen*, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1862 (1963).
175. *P. J. Ashworth, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, K. Schlögl, J. M. Thompson, M. C. Whiting*, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 950.
176. *M. T. W. Hearn, E. R. H. Jones, V. Thaller, J. L. Turner*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 2335.
177. Япон. пат. 7301077 (1972); С. А., **78**, 147802 (1973).
178. *R. A. Firestone, J. S. Amado*, *Tetrahedron*, **26**, 5195 (1970).
179. Япон. пат. 7330619 (1973); С. А., **80**, 26769 (1974).
180. *T. Sasaki, K. Kanamatsu, K. Shoji*, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2371.
181. *Y. Kishida, A. Tarada*, *Chem. Pharm. Bull.*, **16**, 1351 (1968).
182. *R. J. Bushby*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 274.
183. *G. S. Reddy, C. D. Weis*, *J. Org. Chem.*, **28**, 1822 (1963).
184. *M. A. Shaw, J. C. Tebby, R. S. Ward, D. H. Williams*, *J. Chem. Soc., C*, **1968**, 1609.
185. *С. А. Низова, И. И. Паталах, Я. М. Паушкин*, *ДАН СССР*, **153**, 144 (1963).
186. *Я. М. Паушкин, Б. М. Вул, Э. И. Заварицкая, О. И. Яцко, Ю. Я. Марков, С. А. Низова, А. Ф. Лунин*, Высокомол. соед., **B9**, 671 (1967).
187. *J. Manassen, J. Wallach*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2671 (1965).
188. *B. J. Mac-Nulty*, *Polymer*, **7**, 275 (1966).
189. *J. Wallach, J. Manassen*, *J. Polymer Sci., A-1*, **7**, 1983 (1969).
190. *J. Peška, M. J. Beneš*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 2595 (1973).
191. *M. J. Beneš, J. Peška*, *Там же*, **38**, 3762 (1973).
192. *A. Misono, H. Moguchi, S. Noda*, *J. Polymer Sci., B*, **4**, 985 (1966).
193. *A. M. North, K. E. Whitelock*, *Polymer*, **9**, 590 (1968).
194. *Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, Э. М. Назарян*, Доклады IV Всесоюзн. конф. по химии ацетиlena. Алма-Ата, 1972, т. 3, стр. 161.
195. *Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, Э. М. Назарян*, Высокомол. соед. **B15**, 715 (1973).
196. *M. J. Beneš, J. Peška, O. Wichterle*, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 562.
197. *M. J. Beneš, J. Peška, O. Wichterle*, *J. Polymer Sci., C*, **4**, р. 2, 1377 (1964).
198. *N. R. Byrd, F. D. Kleist, A. Rembaum*, *J. Macromolec. Sci.*, **A1**, **4**, 627 (1967).
199. Пат. США 3419537 (1968); РЖХим., **1970**, 11C417.
200. *S. R. Landor, B. Demetriou, R. Grzeskowiak, D. F. Pavey*, *J. Organometall. Chem.*, **93**, 129 (1975).

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР