

547.31

О КУМУЛЕНАХ

*П. Кадьо, В. Ходкевич, Ж. Раусс-Годио **

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	617
II. Получение соединений, имеющих одну кумуленовую систему с нечетным числом двойных связей	618
А. Получение бутатриенов	618
Б. Получение гексапентаенов	625
В. Получение октагептаенов и деканонаенов	630
III. Получение соединений, содержащих кумуленовую систему, сопряженную с хиноидной	632
А. Методы получения	632
Б. Общие свойства	633
IV. Получение соединений, содержащих две кумуленовые системы, сопряженные с ароматическим ядром	633
А. Бис-бутатриены	635
Б. Бис-гексапентаены	635
V. Приготовление соединений, содержащих две кумуленовые системы, сопряженные с гидроароматическим ядром	636
А. Создание системы n' -числом двойных связей из соединений, в которых уже есть n двойных связей	636
Б. Бис-гексапентаены	638
VI. Изомерия кумуленовых систем с нечетным числом двойных связей	641
VII. Свойства кумуленов с нечетным числом двойных связей	642
А. Химические свойства	642
Б. Физические свойства	646
В. Теоретические исследования	648
VIII. Кумулены с четным числом двойных связей — тетраарилпентатетраены	648
А. Получение	648
Б. Свойства	649

I. ВВЕДЕНИЕ

Кумулены — вещества, содержащие систему сопряженных двойных связей типа (I):



Только кумулены с нечетным числом n могут быть получены несколькими общими методами (от $n=1$ до $n=9$), ряд с четными n практически известен лишь для алленовых соединений.

Большинство кумуленов, описанных до настоящего времени, замещено четырьмя ароматическими радикалами; такой тип замещения придает им большую устойчивость.

* Перев. с франц. М. В. Лазаревой под ред. А. М. Сладкова из Bull. Soc. Chim. France, 1961, 2176.

Первые работы по кумуленам относятся к 1920 г. Изучение этих веществ значительно продвинулось в течение последних 20 лет, особенно благодаря развитию области химии ацетиленовых соединений. Недавно было описано несколько типов соединений, состоящих из двух кумуленовых систем. Достигнутые результаты оправдывают внимание, которое мы уделяем кумуленам, содержащим более двух двойных связей (I, $n \geq 3$).

II. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, ИМЕЮЩИХ ОДНУ КУМУЛЕНОВУЮ СИСТЕМУ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Соединения типа (II) были получены с $n=3, 5, 7$ и 9 и являются в большинстве изученных случаев кумуленами, замещенными четырьмя арильными радикалами (в *o*-, *m*- или *p*-положении):

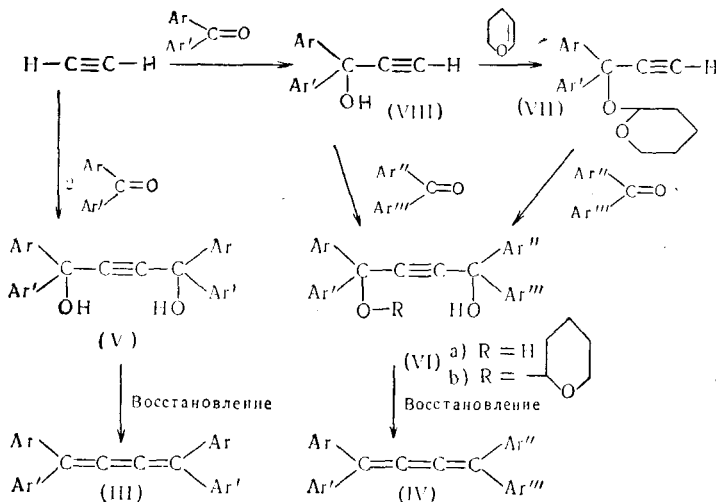


Соединения (II) составляют самый обширный класс описанных кумуленов.

А. Получение бутатриенов

1. Восстановление бутин-диолов-1,4

Восстановление бутин-2-диолов-1,4 оказалось наиболее доступным методом получения бутатриенов. Чаще всего этот метод использовался для синтеза симметричных (III) и несимметричных (IV) тетраарилбутатриенов. Ниже приводится схема получения таких соединений из ацетилена:



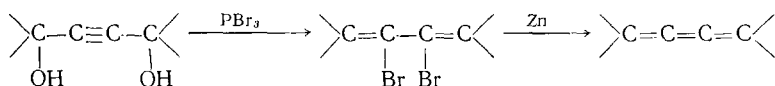
Восстановление двух диастереоизомеров тетраарилбутиндиола также приводит к получению тетраарилбутатриена; так, из диолов (V) и (VI) образуются, соответственно, триены (III) и (IV).

В то время как симметричные диолы (V) могут быть легко получены в чистом виде обычными методами алкинирования ароматических кетонов, получение несимметричных диолов (VI) несколько затруднено вследствие хорошо известной обратимости реакций такого типа^{1,2}. В этом случае лучше проводить синтез в несколько стадий: защита гид-

роксила спирта (VIII) превращает его в пирановый эфир (или метокси-пирановый эфир) и позволяет получить монопирановое производное (VI b), восстановление которого в триен легко осуществляется в кислой среде.

Основные применяемые восстановители: HJ в уксуснокислом³, водном^{4,5} или водно-ацетоновом⁵ растворе, при разной продолжительности восстановления; смесь KJ с серной кислотой в спирте⁶; PJ₂ в эфире^{7,8} или сероуглероде⁹ в присутствии триэтиламина¹⁰; PBr₃ в пиридине^{1,5,10-16}.

С некоторыми алифатическими или ариалифатическими гликолями образуется соответствующий 2,3-дибромбутadiен, который затем восстанавливают цинком^{10,17}:



CrCl₂ в безводном эфире, насыщенном соляной кислотой¹⁰; SnCl₂ в водных или безводных средах в присутствии соляной¹⁸ или серной¹³ кислот; натрий в жидком аммиаке⁵.

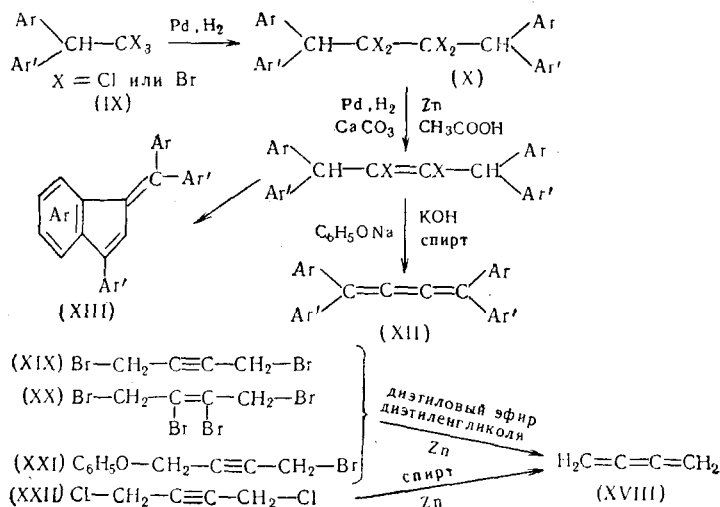
Чаще всего применяют трехбромистый фосфор в пиридине и соли двухвалентного олова в кислой среде.

Эти методы позднее были распространены на бутатриены, частично замещенные водородом¹⁸, алифатическими радикалами (метильным, трет.-бутильным, стирильным^{12,18}) или на радикалы, образующиеся из объемистых циклических кетонов (2,2,5,5-тетраметилциклогексанон)¹⁰.

Из табл. 1 видна зависимость выходов бутатриенов от природы и величины четырех радикалов, замещающих атомы водорода ненасыщенной системы.

2. Дегидрогалогенирование 1,1,4,4-тетраарил-2,3-дигалоидбутенов

Применявшиеся реакции обобщены в нижеприведенной схеме; частичное восстановление диарилтригалоидэтанов (IX) приводит к образованию 2,2,3,3-тетрагалоидбутанов (X), которые при дальнейшем восстановлении превращаются в 1,1,4,4-тетраарилдигалоген-2,3-бутены (смеси *цис*- и *транс*-изомеров) (XI). Последующее дегидрогалогенирование продолжительным кипячением в спиртовом растворе в присутствии этилата натрия или калия приводит к соответствующим триенам (XII):




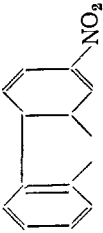
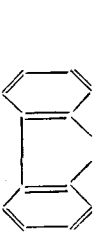
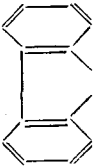
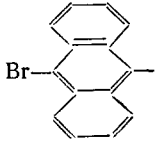
$C_{28}H_{16}Cl_4$	$p-ClC_6H_4-$ 	$p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	B ^{26, 27}	285 288
$C_{28}H_{17}Br$	C_6H_5- 	C_6H_5-	$p-BrC_6H_4-$	A PBr_3^1	46 242 456
$C_{28}H_{17}NO_2$	C_6H_5- 	C_6H_5-	$p-NO_2C_6H_4-$	A PBr_3^{16}	(d) 188 470
$C_{28}H_{18}$	C_6H_5- 	C_6H_5-	$p-ClC_6H_4-$	A $PBr_3^{1, 16}$	51 242—245 ¹⁶ 454 455 ¹⁶
$C_{28}H_{18}Br_2$	C_6H_5- $m-BrC_6H_4-$	$m-BrC_6H_4-$	$m-BrC_6H_4-$	PBr_3^5	64 276 448
$C_{28}H_{18}BrCl$	C_6H_5- $p-BrC_6H_4-$	$p-BrC_6H_4-$	$p-BrC_6H_4-$	Na, NH_3^5	32
$C_{28}H_{18}Cl_2$	C_6H_5- $o-ClC_6H_4-$	$o-ClC_6H_4-$	$o-ClC_6H_4-$	A PBr_3^{13}	44 49—60
	C_6H_5- $o-ClC_6H_4-$	$o-ClC_6H_4-$	$o-BrC_6H_4-$	A PBr_3^{13}	20
	C_6H_5- $o-ClC_6H_4-$	$o-ClC_6H_4-$	$m-BrC_6H_4-$	A PBr_3^{13}	20
	C_6H_5- $o-ClC_6H_4-$	$o-ClC_6H_4-$	$p-BrC_6H_4-$	A PBr_3^{13}	20
	C_6H_5- $p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	$o-BrC_6H_4-$	A PBr_3^{13}	20—35
	C_6H_5- $p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	$p-BrC_6H_4-$	A PBr_3^{13}	25
	C_6H_5- $p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	A P_2J^9	13
	C_6H_5- $p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	A $PBr_3^{5, 13}$	45 и 25
	C_6H_5- $p-NO_2C_6H_4-$	$p-NO_2C_6H_4-$	$o-ClC_6H_4-$	A JK, $SO_4H_2^6$	68
	C_6H_5- $m-NO_2C_6H_4-$	$m-NO_2C_6H_4-$	$m-NO_2C_6H_4-$	A PBr_3^{13}	20
	C_6H_5- $p-NO_2C_6H_4-$	$p-NO_2C_6H_4-$	$p-NO_2C_6H_4-$	A PBr_3^{15}	35
	C_6H_5- $o-BrC_6H_4-$	$o-BrC_6H_4-$	C_6H_5-	A PBr_3^{16}	—
	C_6H_5- C_6H_5-	C_6H_5-	$p-BrC_6H_4-$	A $PBr_3^{15, 16}$	16 249—250 293
	C_6H_5- C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	A PBr_3^{13}	10
	C_6H_5- C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	A PBr_3^{13}	30
	C_6H_5- C_6H_5-	C_6H_5-	$p-BrC_6H_4-$	A PBr_3^{13}	56

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Брутто- формула	R	R'	R''	R'''	Метод (a)	Выход, %	Т. пл., °C	λ_{max} , мμ
$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{Cl}$	C_6H_5-	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4-$	C_6H_5-	C_6H_5-	A PBr_3 , SnCl_2^{13}	18	163	270 414
$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$	A PBr_3^{16}	—	203	420
	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$	A $\text{PBr}_3^{13,16}$	10 ¹³	210	274 ¹³ 455 ¹⁶
					SnCl_2^{13}	20	195	274 453 ¹³
$\text{C}_{28}\text{H}_{20}$	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	A $\text{PBr}_3^{13,16}$	50	240	420 (f)
							237	420
					F ²⁸		236	
					B $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}^{26}$		240	420
					KOH ²⁹		240	
					D ³⁰		240	
					B ³¹	50	240	
					A JH^{313}	85	235	
							240	
					F ³²		237	
					A JK, SO_4H_2^6	85		
$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{ClO}$	C_6H_5-	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$	C_6H_5-	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4-$	A P_2J_4^7	30	236,5—237	318 420
					A SnCl_2^{18}	32—57,3	236	—
					A PBr_3^{13}	25	210	280,5 435
					A PBr_3^{16}	(d)	173	432
					A PBr_3^{13}	(d)	251	470
$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	C_6H_5-	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$	C_6H_5-	$m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$				
$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	C_6H_5-	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$	C_6H_5-	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$				
$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{Br}$	C_6H_5-	C_6H_5-	H—		A SnCl_2^{33}			
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$	C_6H_5-	C_6H_5-	C_6H_5-	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7-$	A PBr_2^1	35	196	433
					F ³³			—
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}$	C_6H_5-	C_6H_5-	H—	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}-$				
$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$	C_6H_5-	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	C_6H_5-	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	A PJ_4^9	23	236	
					A $\text{PBr}_3^{13,16}$	—	199	435
			$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-$		44	236	285,5 440

$C_{32}H_{24}$	C_6H_5-	$\alpha-C_{10}H_7-$	C_6H_5-	$\alpha-C_{10}H_7-$	A PBr_3^5	32	236	408
	C_6H_5-	$\beta-C_{10}H_7-$	C_6H_5-	$\beta-C_{10}H_7-$	A JK, $SO_4H_2^6$	61		
$C_{32}H_{28}$	$p-CH_3C_6H_4-$	$p-CH_3C_6H_4-$	$p-CH_3C_6H_4-$	$p-C_3HC_6H_4-$	PBr_3^1	31	248	445
					A $P_2J_4^8$	—	240	449
					B KOH ^{25,29}		226	
					32,34		242	404
$C_{32}H_{28}O_4$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	B KOH ^{27,29,35}	53	242	—
$C_{33}H_{23}BrO$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$\beta-C_{10}H_7-$	C_6H_5-	$p-BrC_6H_4-$	A PBr_3^1	32	224	445
$C_{36}H_{36}$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	$(CH_3)_2-2,4C_6H_3-$	B KOH ^{36,37}	—	183	400
$C_{36}H_{36}O_4$	$p-C_2H_5OC_6H_4-$	$p-C_2H_5OC_6H_4-$	$p-C_2H_5OC_6H_4-$	$p-C_2H_5OC_6H_4-$	B KOH ²⁹	—	226	—
$C_{26}H_{28}O_2$	$\beta-C_{10}H_7-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$\beta-C_{10}H_7-$	A PBr_3^1	30	262	459
$C_{40}H_{28}$	C_6H_5-	$p-C_6H_5C_6H_5-$	C_6H_5-	$p-C_6H_5C_6H_4-$	A PBr_3^5	64	276	448
					$NaNH_3^5$	32		

(a) A: восстановление бутин-2-диола-1,4. В: дегидрогалогенирование тетраарилдигалоидбутенов. С: дегидратация окси-производного. D: окисление 1,1,4,4-тетраарилбутинна. Е: различные способы дегидрогалогенирования. F: способы, отличные от предыдущих

(b) Предполагаемая формула.

(c) Спектры см. рис. 2.

(d) Общий выход 20—30%.

(e) См. рисунок в тексте.

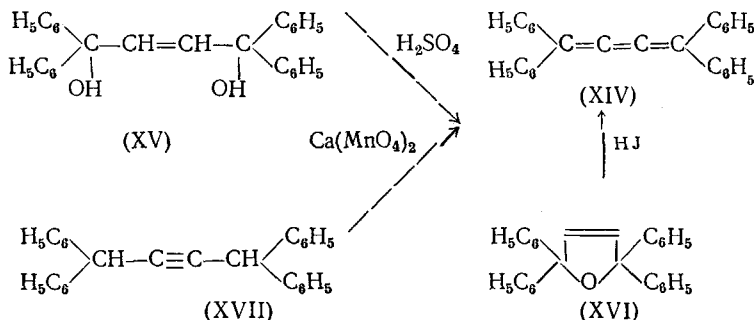
(f) Спектры см. рис. 1.

Этот метод применялся только для получения симметричных тетраарилбутатриенов^{24-27, 29-31, 34-37}.

Получение триена (XII) часто сопровождается образованием малых количеств изомерного индена (XIII)^{29, 31, 34, 37}.

3. Другие методы

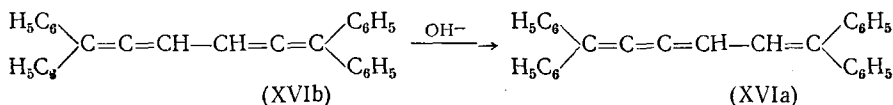
Тетрафенилбутатриен (XIV) был получен дегидрированием 1,1,4,4-тетрафенилбутен-2-диола-1,4 (XV) серной кислотой в уксуснокислой среде³², а 2,2,5,5-тетрафенилдигидрофуран (XVI) — действием иодистоводородной кислоты в той же среде³:



Следы триена (XIV) были также получены, исходя из соответствующего ацетиленового гликоля, путем сложной реакции²⁸.

При окислении 1,1,4-тетрафенилбутена (XVII) перманганатом кальция в присутствии пиридина образуется триен (XIV)³⁰.

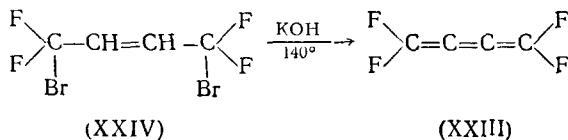
1,1,6,6-Тетрафенилгексатетраен-1,2,3,5- (XVI a) образуется путем протропной изомеризации соответствующего диаллена (XVI b) под действием щелочей³³:



Бутатриен (XVIII) был получен, исходя из 1,4-дибромбутина-2 (XIV), 1,2,3,4-тетрабромбутена-2 (XX) и из 1-фенокси-4-бромбутина-2 (XXI), действием цинка при температуре $\sim 100^\circ$ в диэтиловом эфире этиленгликоля с выходами порядка 50—70%^{19, 38}. Авторы установили, что полярность применяемого растворителя имеет очень важное значение¹⁹. Аналогичный метод (действие цинка в этаноле на 1,4-дихлорбутин-2 (XXII) при температуре $\sim 70^\circ$) привел к получению (XVIII)³⁹. Все эти реакции следует проводить в инертной атмосфере.

Тетрафторбутатриен (XXIII) недавно был получен, с выходом $\sim 50\%$, дегидробромированием 1,4-дибром-1,1,4,4-тетрафторбутена (XXIV) действием влажного KOH в токе азота при $\sim 140^\circ$ ²⁰.

Триен (XXIII) и тетрафтораллен⁴⁰ являются двумя первыми описанными представителями перфторкумуленов.

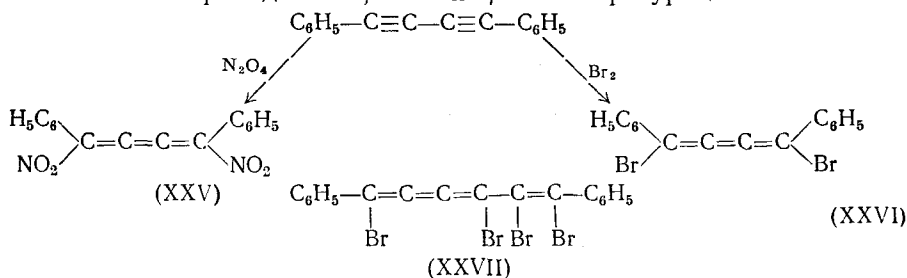


Соединения (XVIII) и (XXIII) очень неустойчивы и даже взрывчаты в жидком состоянии; они были охарактеризованы по их производным и при помощи физических методов — УФ-, ИК-спектрами, масс-спектрометрией и ядерно-магнитным резонансом.

1,4-дифенил-1,4-динитробутатриен (XXV) был получен действием NO_2 при -20° на дифенилдиацетилен²³; он представляет собой устойчивый, красный продукт (выход 34%).

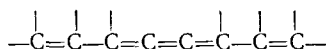
1,4-Дифенил-1,4-дибромбутатриен (XXVI) описан как желтое, устойчивое соединение, полученное действием брома на дифенилдиацетилен (выход 3%²²), причем главным продуктом реакции является тетрабромид.

Из дифенилтриацетилена был получен (в виде следов) 1,6-дифенил-1,2,3,6-тетрабромгексатетраен-1,3,4,5 (XXVII); двойная связь в положении 1 может приводить к *цис*- или *транс*-конфигурации²²:



Структуры, предложенные для соединений (XXV), (XXVI) и (XXVII), основываются только на соображениях спектроскопии.

Получение алифатического пентаена (XXXV) сопровождается образованием небольшого количества вещества, которое не могло быть полностью идентифицировано; в нем предполагалось наличие следующей хромофорной группировки⁴¹:



Упомянем также о выделении продукта, описанного как 1,1,4,4-тетраметилбутатриен²¹, устойчивость которого заставляет сомневаться в предложенной структуре.

Наконец, отмечалось⁴² существование триена $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ (XXVIII), имеющегося в природном виде в некоторых *Coleoptera*; этот продукт, как было установлено позднее⁴³, оказался смесью полиацетиленов.

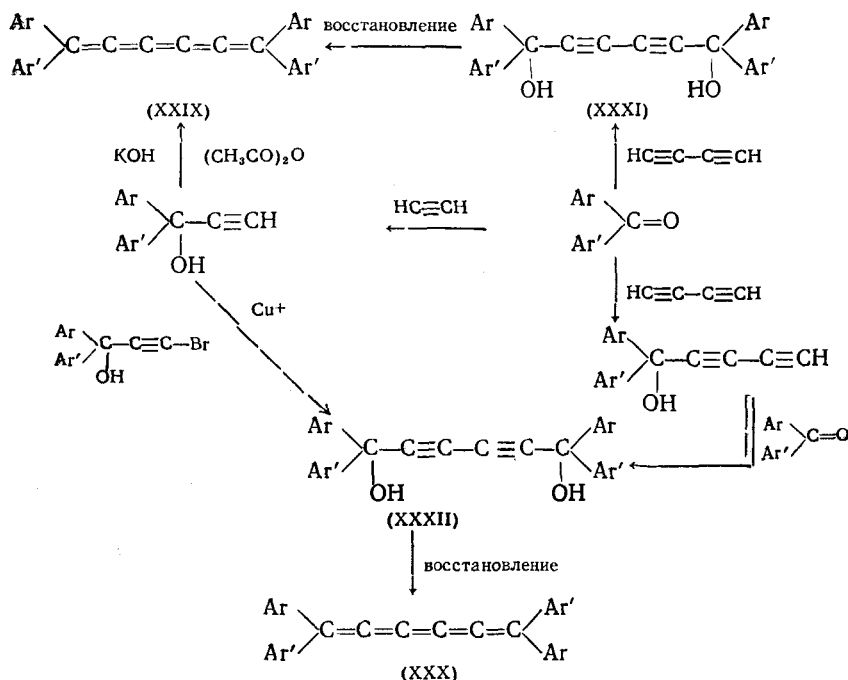
4. Общие свойства

Тетраарилбутатриены представляют собой желтые или оранжевые твердые вещества^{1, 5, 13}; частичное или полное замещение ароматических радикалов алифатическими приводит к бесцветным, менее устойчивым соединениям^{14, 18}. Они не флуоресцируют⁷, хотя отмечались некоторые исключения^{5, 32}. В табл. I сгруппированы описанные бутатриены по брутто-формулам и приведены их основные свойства.

Б. Получение гексапентаенов

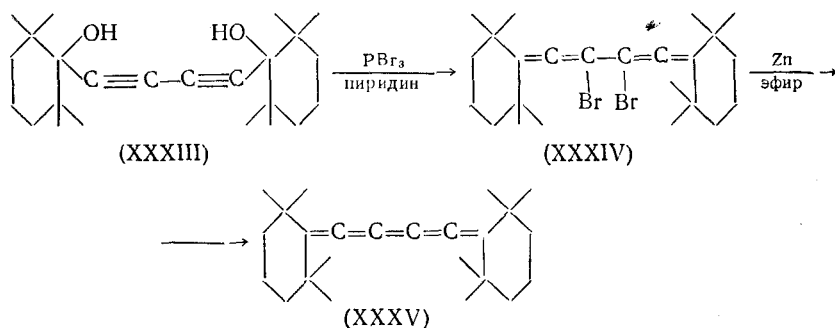
1. Восстановление гексадиин-2,4-диолов-1,6

Этот метод, предложенный Р. Куном в 1938 г., является наиболее общим. Он применялся главным образом к получению симметричных (XXIX) и несимметричных (XXX) тетраарилгексапентаенов:



Симметричные тетраарилгексадиндиолы (XXXI) можно без затруднений получить конденсацией диацетиленов с ароматическими катонами 7, 8, 10, 12, 44. Синтез несимметричных тетраарилгексадиндиолов (XXXII) из диацетиленов значительно сложнее, чем реакция с моноацетиленами вследствие обратимости этих реакций⁴⁵. Разработан прекрасный метод получения таких кумуленов с использованием реакции Ходкевича⁴⁶.

При этом применялись следующие основные восстановители: PJ_2 в эфире или в присутствии триэтиламина¹⁰; ацетат хрома в эфире, насыщенном HCl ⁸; CrCl_2 ⁴⁷ в безводном эфире, насыщенном соляной кислотой; SnCl_2 в водных или безводных средах, в присутствии соляной¹⁸ или серной⁴⁸ кислоты; PBu_3 в присутствии пиридина¹⁵; с некоторыми алифатическими или арилаллифатическими гликолями (XXXIII) образуется дибромид (XXXIV) с диалленовой структурой, который под действием активированного цинка превращается в гексапентаен (XXXV)^{10, 12}:

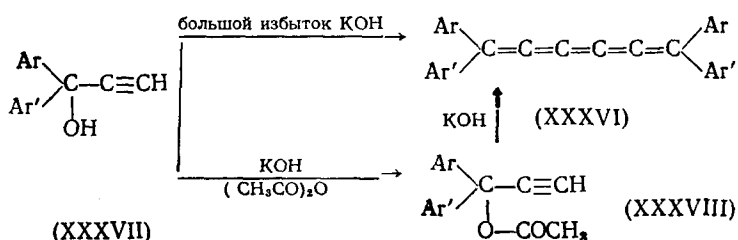


Этими методами были получены некоторые пентаены, частично замещенные атомами водорода¹⁸, алифатическими радикалами (метильным, трет.-бутильным)^{12, 18} или из очень объемных кетонов (2, 2, 5, 5-тетраметил-циклогексанона)¹⁰.

2. Получение из диарилпропинолов

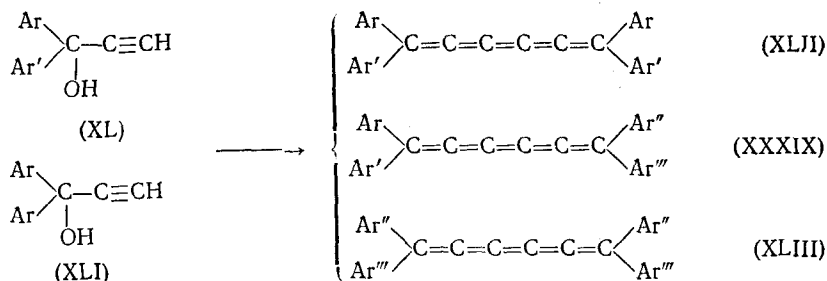
Тетраарилгексапентаены (XXXVI) могут быть также получены одновременным действием уксусного ангидрида и KOH в большом избытке, в эфире, на диарилпропинолы (XXXVII)^{44, 49-51}.

Изучение этой любопытной реакции показало, что в качестве промежуточного продукта образуется ацетат (XXXVIII). Его можно выделить и затем превратить в кумулен (XXXVI) действием только одного KOH⁴⁴.



Этот метод применялся и к получению несимметричных гексапентаенов (XXXIX); реакцию проводили со смесью двух диарилпропинолов (XL) и (XLI); три полученных кумулена (XXXIX), (XLII) и (XLIII) разделялись хроматографически.

Изучение относительных выходов трех предыдущих гексапентаенов в зависимости от относительной электроотрицательности арильных ядер спиртов (XL) и (XLI) позволило предложить механизм этой реакции⁴⁴:



Тетрафенилгексапентаен (XLIV) можно получить с очень небольшим выходом, нагревая (XLV) с магниорганическим соединением в тетрагидрофуране:

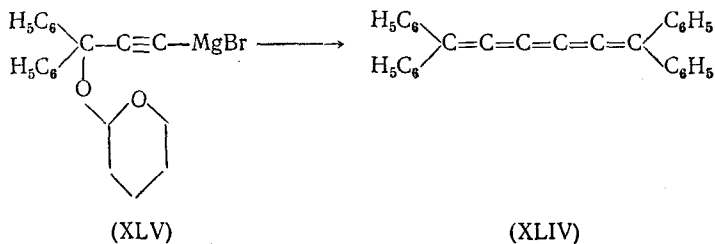


ТАБЛИЦА 2

Брутто- формула	R	R'	R''	Метод, (a)	Выход, %	Т. пл., °C Т. кип./15 мм 74—75	λ_{max} мμ
$C_{12}H_{16}$	CH_3-	C_2H_5-	C_2H_5-	D 63	—	—	—
$C_{18}H_{24}$	C_6H_5-	H—	H—	A $SnCl_2^{18}$	—	—	445
$C_{20}H_{26}$	C_6H_5-	CH_3-	CH_3-	A $SnCl_2^{18}$	—	—	443 ¹⁸
				P Br_3^{12}	(b)	246	351
$C_{24}H_{30}$				A $P_2J_4^{10}$	1,6	204	325
				P Br_3 , Zn^{10}	92	—	317
$C_{25}H_{32}$	C_6H_5-	C_6H_5-	CH_3-	A PBr_3^{12}	—	247	280
$C_{25}H_{32}$	C_6H_5-	$(CH_3)_3C-$		A PBr_3^{12}	40	226,5	245
						140	335
$C_{26}H_{34}O_2$	C_6H_5-	$\alpha-C_4H_9O-$	$\alpha-C_4H_9O-$	B ³⁶	(e)	—	380
$C_{26}H_{34}S_2$	C_6H_5-	$\alpha-C_4H_9S-$	$\alpha-C_4H_9S-$	B ³⁶	(f)	—	385
$C_{28}H_{38}$	C_6H_5-	$(CH_3)_3C-$	$(CH_3)_3C-$	A PBr_3^{12}	60	128	224
							253
							336
$C_{27}H_{36}$				A $SnCl_2^{15}$	(h)	—	—
$C_{27}H_{36}$	C_6H_5-	C_6H_5-		A PBr_3^{12}	0,8	132	219
						344	259
							409 ¹²
$C_{30}H_{36}$				A $P_2J_4^{17}$	99	441—442	—
				CrCl ₂ ⁴⁷	89	441—442	—
				SnCl ₂ ¹⁸	94,5	441	445
				B ⁴⁴	13	350	460
$C_{30}H_{36}Br_4$	$p-BrC_6H_4-$	$p-BrC_6H_4-$	$p-BrC_6H_4-$	B ⁴⁴	47	217	370
$C_{30}H_{36}Cl_4$	$p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	$p-ClC_6H_4-$	A $(CH_3COO)_2Cr^s$	86,5	218	425
							503


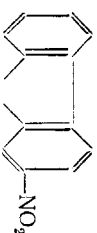
									
$C_{30}H_{16}N_2O_4$	C_6H_5-	C_6H_5-	A Pb-15	—	—	466	520	554	
$C_{30}H_{18}Br_2$	C_6H_5-	C_6H_5-	B48	(d)	367	435	465		
	C_6H_5-	C_6H_5-	B48	39	165	368	438	491	
	C_6H_5-	C_6H_5-	B44	69	203	365	435	485	
$C_{30}H_{18}Cl_2$	C_6H_5-	C_6H_5-	B48	(d)	—	366	438	466	
	C_6H_5-	C_6H_5-	B48	41	220	369	438	497	
$C_{30}H_{18}N_2O_4$	C_6H_5-	C_6H_5-	A Pb-15	—	—	365	435	495	
	C_6H_5-	C_6H_5-	A Pb-15	—	—	344	440	532	
	C_6H_5-	C_6H_5-	B44	—	—	—	445	517	
$C_{30}H_{18}Br$	C_6H_5-	C_6H_5-	A SnCl ₄₈	(d)	—	369	436	492	
	C_6H_5-	C_6H_5-	A SnCl ₄₈	30	163	365	439	495	
$C_{30}H_{18}Cl$	C_6H_5-	C_6H_5-	A SnCl ₄₈	30	139	364	438	475	
$C_{30}H_{18}NO_2$	C_6H_5-	C_6H_5-	B44	17	200	355	445	512	
	C_6H_5-	C_6H_5-	A P ₂ I ₇	4	302	—	—	—	
$C_{30}H_{20}$	C_6H_5-	C_6H_5-	CrCl ₄₇	93.5	301	—	—	—	
			SnCl ₁₈	42.6	300	—	—	—	
			B ^{44,48}	60	204	370	440	488 (g)	
			C41	8	—	—	—	—	
$C_{31}H_{22}O$	C_6H_5-	C_6H_5-	A SnCl ₄₈	(d)	—	366	430	487	
	C_6H_5-	C_6H_5-	A SnCl ₄₈	24	174	373	432	502	
$C_{32}H_{22}NO_6$	C_6H_5-	C_6H_5-	B44	11	—	363	435	555	
$C_{32}H_{23}BrO_2$	C_6H_5-	C_6H_5-	B44	13	—	372	425	510	
$C_{32}H_{23}NO_4$	C_6H_5-	C_6H_5-	B44	<2	—	372	440	537	
$C_{32}H_{24}O_2$	C_6H_5-	C_6H_5-	B48	(d)	—	360	430	490	
	C_6H_5-	C_6H_5-	B ^{44,48}	12	—	375	425	503	
	C_6H_5-	C_6H_5-	B ^{44,48}	17	165	376	435	506	
$C_{34}H_{32}$	C_6H_5-	C_6H_5-	B ⁴⁴	8.8	170	370	435	500	
$C_{34}H_{38}$	C_6H_5-	C_6H_5-	A(CH ₃ CO ₂) ₂ Cr ^s	70	321—326	380	422	506	
$C_{34}H_{38}O_4$	C_6H_5-	C_6H_5-	B ⁴⁴	10	270	372	435	517	
$C_{35}H_{39}BrO$	C_6H_5-	C_6H_5-	B ⁴⁴	15	195	372	435	512	
$C_{35}H_{39}NO_3$	C_6H_5-	C_6H_5-	B ⁴⁴	9.5	—	—	425	529	
$C_{37}H_{48}O_3$	C_6H_5-	C_6H_5-	B ⁴⁴	—	—	373	424	522	

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Брутто-формула	R	R'	R''	Метод (a)	Выход, %	Т. пл., °C	λ_{max} , мμ
$C_{38}H_{24}$	C_6H_5-	$\alpha-C_{10}H_7-$	C_6H_5-	B 44	(e)	—	423
	C_6H_5-	$\beta-C_{10}H_7-$	C_6H_5-	B 44	34	135	472
$C_{42}H_{30}O_2$	$p-CH_3OC_6H_4-$	$\beta-C_{10}H_7-$	$p-CH_3OC_6H_4-$	B 44	20	235	435
						377	510
							430
							525

(a) A: Восстановление гексадин-2,4-диола-1,6. B: Действие уксусного ангидрида и КОН на 1,1-диарилпропин-2-ол-1. C: Из Mg-органического производного 1,1-дифенил-1-оксирахилпропина. D: Формула ближе к продукту дегидратации.

(b) Очень неустойчивое масло.

(c) Спектр см. рис. 2.

(d) Получен только в растворе.

(e) Образуются следы

(f) Очень неустойчив.

(g) Спектр см. рис. 1.

(h) Не выделен.

3. Прочие данные

Отметим выделение в качестве вторичного продукта вещества, описанного как 3,8-диметилдекапентаен-3,4,5,6,7 при дегидрировании 3-метилпентин-1-ола-3⁵², описанные свойства и стабильность этого соединения заставляют усомниться в формуле, ему приписываемой.

Была сделана попытка приготовить гексапентаен действием цинка на 1,6-дибромгексадин-2,4⁵³, не приведшая к положительным результатам.

4. Общие свойства

Тетраарилгексапентаены представляют собой твердые вещества, с окраской от красной до фиолетовой^{8,44,48}. Большинство из них устойчиво; некоторые, судя по окраске и различию в стабильности, обладают, вероятно, полиморфизмом⁴⁴. Присутствие некоторых заместителей (α -тиенил, α -фурил) может сделать эти продукты очень лабильными^{44,50} до такой степени, что их нельзя охарактеризовать в растворе. Частичное замещение алифатическими радикалами или водородными атомами изменяет окраску до желтой^{12,18} и значительно понижает стабильность. Однако алифатические гексапентаены, полученные из пространственно затрудненных кетонов (пивалофенона, 2,2,5,5-тетраметилциклогексанола), довольно устойчивы¹⁰.

Гексапентаены не флуоресцируют⁷. Они чувствительны к нагреванию.

В табл. 2 собраны описанные гексапентаены, сгруппированные по их брутто-формулам, и приведены их основные характеристики.

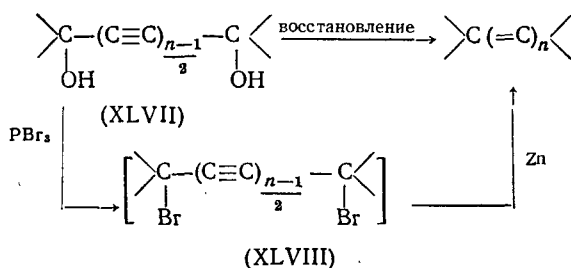
В. Получение октагептаенов и деканонаенов

1. Восстановление октатриин-2,4,6-диола-1,8 и декатетраин-2,4,6,8-диола-1,10

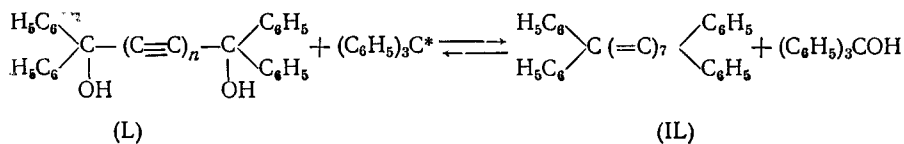
Было получено только три октагептаена (XLVI) ($n=7$) и два деканонаена (XLVII) ($n=9$). Ни одно из этих соединений не могло быть

выделено в чистом состоянии вследствие большой неустойчивости; они были охарактеризованы оптическими свойствами или в виде комплексов.

Единственным методом получения оказалось восстановление соответствующих три- или тетраэтиленовой гликоля (XLVII). PJ_2 в присутствии пиридина или, лучше, триэтиламина; применение одного PJ_2 не достигает цели⁵⁴; применяли также $SnCl_2$ в кислой среде^{18, 41} и PBr_3 (для соединений — производных 2,2,5,5-тетраметилциклогексана); образующийся дибромид (XLVIII) превращается в кумулен действием активного цинка в спирте¹⁰:

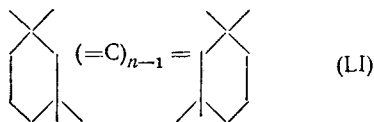


Упомянем оказавшуюся бесплодную попытку получения тетрафенилоктагептаена (II), реакцией тетрафенилоктатрииндиола (L) с трифенильным радикалом⁵⁴:



2. Общие свойства

Тетраарилоктагептаены довольно устойчивы в бензольном растворе; все попытки выделить их в кристаллическом состоянии приводили к образованию нерастворимого полимера⁵⁴. Эти соединения образуют кристаллические аддукты типа комплексов Ван-дер-Ваальса; комплексы с дифенилметаном и бензофеноном окрашены в фиолетовый цвет; они почти бесцветны с антраценом и дифенилом:



Октагептаен (LI) ($n=7$) наблюдали в виде кристаллов, которые разлагались в течение нескольких секунд. Деканонаен (LI) ($n=9$) существует только в растворе. В табл. 3 суммированы описанные результаты.

ТАБЛИЦА 3

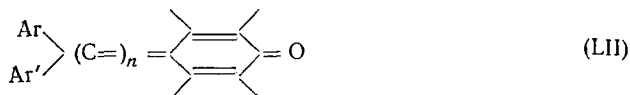
Брутто- формула	R	R'	n	Восстановитель	$\lambda_{\max}, \text{м}\mu$		
—	—	—	—	—	—		
$\text{C}_{32}\text{H}_{16}$			7	$\text{P}_2\text{J}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^{54}$ $\text{SnCl}_2, \text{HCl}^{18}$	540	597	
$\text{C}_{32}\text{H}_{20}$	C_6H_5-	C_6H_5-	7	$\text{P}_2\text{J}_4, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^{54}$ $\text{SnCl}_2, \text{HCl}^{18}$	530	557	(a)
$\text{C}_{26}\text{H}_{30}$			7	PBr_3 , затем Zn^{10}	267	284	400,5 (b)
$\text{C}_{34}\text{H}_{20}$	C_6H_5-	C_6H_5-	9	$\text{SnCl}_2, \text{HCl}^4$	314	338	365 (a)
$\text{C}_{26}\text{H}_{30}$			9	PBr_3 , затем Zn^{10}	454	526	573
					606	663	
					280	304,5	325 (b)
					390	465	

(a) Спектры см. рис. 1.

(b) Спектры см. рис. 2.

III. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КУМУЛЕНОВУЮ СИСТЕМУ, СОПРЯЖЕННУЮ С ХИНОИДНОЙ

Кумулен-хиноны, известные в настоящее время, отвечают общей формуле (LII), где $n=1,2$ или 3; центральное ядро может быть 9,10-дигидроантраценом, 9,10-дигидрофенантреном или 13,14-пентаценом

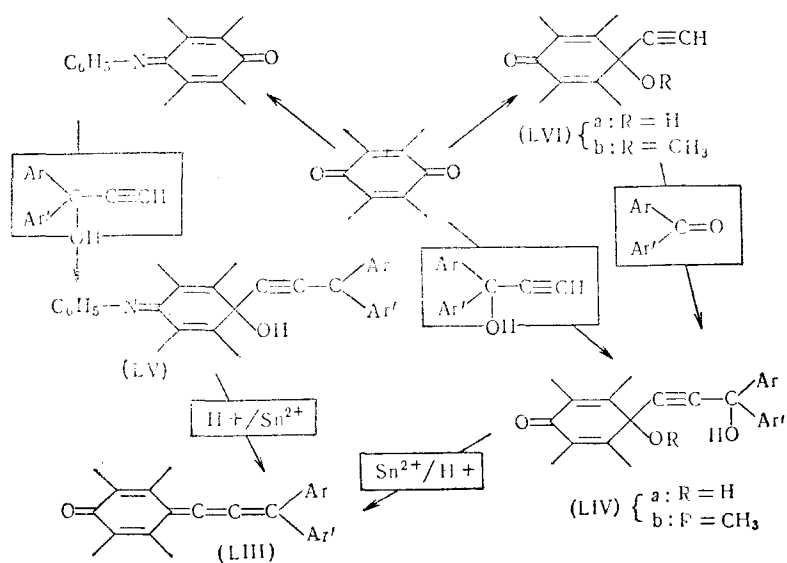


(LII) с $n=1$ можно получить действием диарилдихлорметанов на антрон⁵⁶⁻⁵⁹, а LII с $n=2$ ($\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{C}_6\text{H}_5$) — конденсацией дифенилэтенилмагнийбромида с антрахиноном, затем — дегидрированием промежуточного спирта⁵⁸. (LII) с $n=3$, которые являются единственными, укладываемыми в рамки настоящей статьи, можно получить различными путями из хинонов.

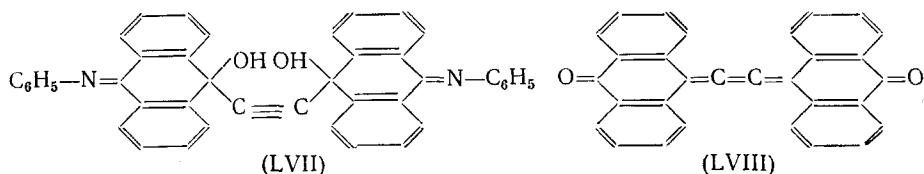
А. Методы получения

Триены (LIII) были получены: восстановлением гликолей (LIV a) или их эфиров (LIV b), SnCl_2 в присутствии соляной⁶⁰, серной⁵⁸ кислот или ацетилхлорида^{58, 61}, либо PJ_2 ⁶⁰; восстановлением соответствующих анилов SnCl_2 в солянокислой среде ($\text{C}=\text{N}$ -связь анила гидролизуется в этих условиях).

Гликоли (LVI a) могут быть получены непосредственно из хинонов и диарилпропионов или в две стадии через монохинолы (LVI a). Хинолы лучше применять в форме эфиров (LVI b), во избежание в следующей стадии неудобств, обусловленных обратимостью реакции алкинирования.



Наконец, отметим, что восстановление LVII солями двухвалентного олова позволяет получить триен (LVIII), в котором кумуленовая система сопряжена с двумя хиноидными группировками⁶²:

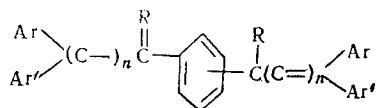


Б. Общие свойства

В табл. 4 сгруппированы полученные результаты. Кумуленхиноны (LIII) являются устойчивыми соединениями (стабилизированными за счет резонанса). Цвет их меняется от красного (дигидроантраценовый ряд) до синева-фиолетового (дигидропентаценовый ряд).

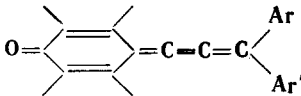
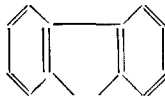
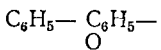

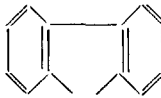
IV. ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ КУМУЛЕНОВЫХ СИСТЕМЫ, СОПРЯЖЕННЫХ С АРОМАТИЧЕСКИМ ЯДРОМ

Полученные соединения относятся к типу (LIX):



В случае бис-бутатренов ($n=3$, R=H или C₆H₅), центральное ядро (обычно бензольное) является дизамещенным в p -^{16, 48, 63} или m -положениях⁴⁸ двумя кумуленовыми системами; в некоторых случаях оно может быть дополнительно замещенным (например, группой NO₂¹⁶). Два представителя этого класса (где центральное ядро является бензольным или антраценовым) были описаны как дипентатетраены⁶³; эта ошибка была исправлена¹⁶.

ТАБЛИЦА 4

ТАБЛИЦА 4												
Брутто-формула			Дигидропроизводные	Метод	Выход, %	Т. пл. °С	λ _{max} , мμ					
	Ar	Ar'					—					
C ₂₀ H ₁₆ O			9,10-антрацена	A	76	278 (разл.) ⁶⁰	247,5	276,5	338,5	487,5	515	
C ₂₆ H ₁₇ BrO	C ₆ H ₅ —	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ —	—	B	—	278 ⁶²						
C ₂₉ H ₁₇ ClO	C ₆ H ₅ —	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ —	—	A	40	228	} ⁵⁹	257	292		499	
	C ₆ H ₅ —	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ —	—	A	23	164		256	277	331	381	481
	C ₆ H ₅ —	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ —	—	A	45	220		257	288	332	378	497
C ₂₉ H ₁₈ O	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	—	A	93	242 ^{58,61}	258	269	288	334	496	
		C ₆ H ₅ —	—	B	70,5	226 ^{62,60}	256		280		480	
			9,10-фенантрена	A	—				342	520,5		
C ₃₀ H ₁₆ O ₂			9,10-антрацена	B	33	323 ⁶²	223		286		500	
C ₃₇ H ₂₀ O			13,14-пентацена	A	37	296 (разл.) ⁶⁰	243,5	284	325	515	553	
C ₃₇ H ₂₂ O	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	13,14-пентацена	A	50	234 (разл.) ⁶⁰	283	325	376	493,5	529,5	

(a) A: восстановление гликолей LIV или их эфиров. B: восстановление анилов LV солями олова.

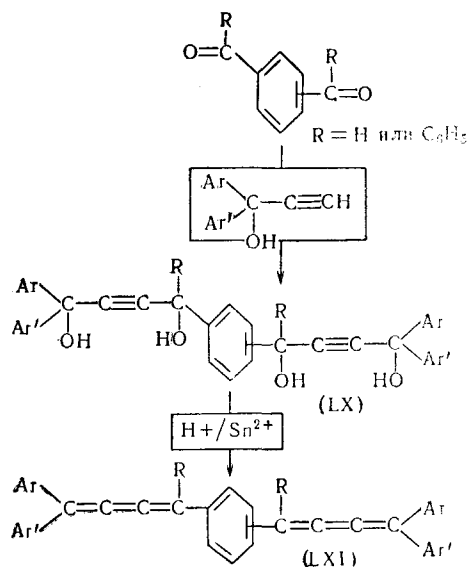
(b) Спектр см. рис. 4.

В случае бис-гексапентаенов ($n=5$, $R=C_6H_5$) центральное ядро является дизамещенным в m -⁴⁸ или p -положениях ⁶⁴ двумя кумуленовыми системами.

А. Бис-бутатриены

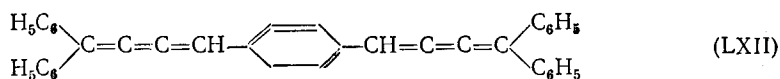
1. Получение

Тетролы (LX) были получены конденсацией терефталевого альдегида ^{16, 63} терефталофенона ^{48, 63} или изофталофенона ⁴⁸ с диарилпропинолами. Их восстановление в бис-бутатриены (LXI) может быть выполнено посредством $SnCl_2$ в солянокислой ^{16, 63}, сернокислой ⁴⁸ среде или в присутствии ацетилхлорида ⁴⁸.



2. Общие свойства

Бис-бутатриены (LXI) представляют собой твердые вещества оранжевого или красного цвета, с замечательной стабильностью, даже для соединения (LXII), которое содержит в каждой кумуленовой системе водород:

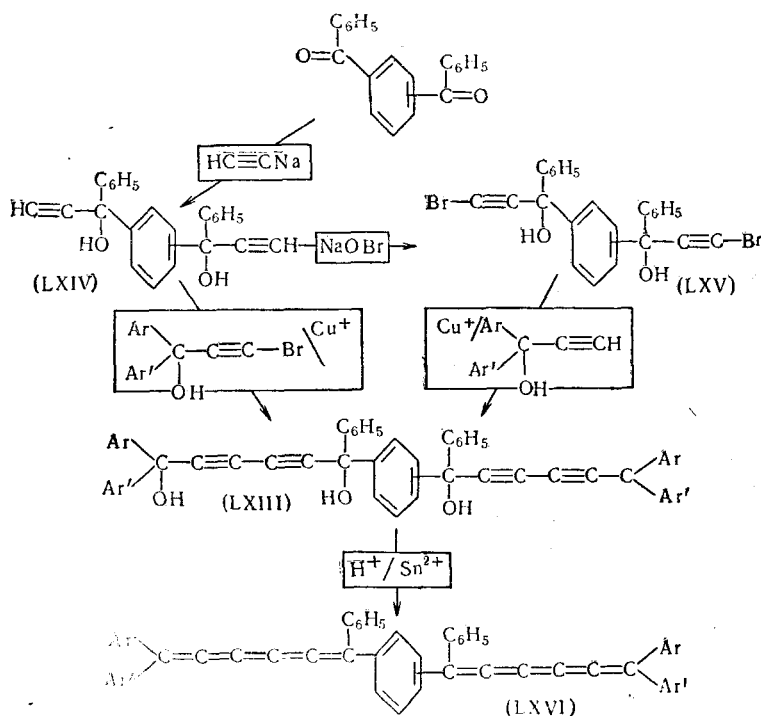


В табл. 5 суммированы полученные результаты.

Б. Бис-гексапентаены

1. Получение

Тетролы (LXIII) могут быть получены реакцией Ходкевича ⁴⁶, между гликолем (LXIV) и бромидарилпропинолом или между дибромгликолем (LXV) и диарилпропинолом. Последний путь является более общим. Восстановление бис-гексапентаенов (LXVI) проводят при помощи $SnCl_2$ в солянокислой среде:



Эти реакции были проведены, исходя из терефталофенона ^{48, 64} и изофталофенона ⁴⁸.

2. Общие свойства

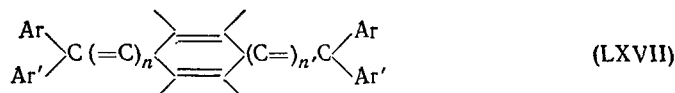
Бис-гексапентаены (LXVI) являются твердыми веществами, от фиолетового до фиолетово-черного цвета (производные терефталофенона), или с окраской от красной до фиолетовой (производные изофталофенона).

Устойчивость соединений, полученных из терефталофенона, весьма примечательна, но она меньше, чем у производных изофталофенона.

В табл. 6 приведены полученные результаты.

V. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ КУМУЛЕНОВЫЕ СИСТЕМЫ, СОПРЯЖЕННЫЕ С АРОМАТИЧЕСКИМ ЯДРОМ

Соединения типа (LXVII) были получены для $n=1, 2$ и 3 и $n'=1, 2$ и 3 . Центральное ядро может иметь структуру 1,4-дигидробензола, 9,10-дигидроантрацена или 13,14-дигидропентацена



A. Создание системы с n' -числом двойных связей из соединений, в которых уже есть n -двойных связей

1. Получение

Бис-кумулены (LXVIII) можно получить восстановлением SnCl_2 гликолей (LXIX a) или их эфиров (LXIX b) в тетрагидрофуране в присутствии HCl или ацетилхлорида ⁵⁸. Алкоголи (LXIX) можно полу-

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Ar}' \end{array} = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{R}) - \text{C}_6\text{H}_4(\text{X}) - \text{C}(\text{R}) = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ar}' \end{array}$$

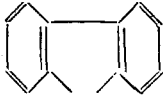
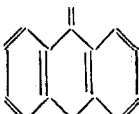
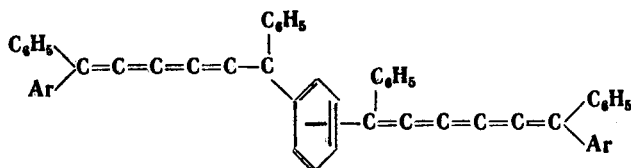
Врутто-формула	Ar	Ar'	R	X	Замещение в ядре	Выход, %	Т. пл., °C	λ_{\max} , мμ
$C_{33}H_{25}O_2N$	$C_6H_5-C_6H_5-$		H—	NO_2-	ρ	67	$>360^{16}$	
$C_{38}H_{28}$	$C_6H_5-C_6H_5-$		H—	H—	ρ	75	$235^{16,63}$	285 370 475 507(a)
$C_{50}H_{30}$		C_6H_5-	H—	$\left\{ \begin{array}{l} m \\ \rho \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 53 \\ 55 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 244 \text{ (разл.)}^{48} \\ 338 \text{ (разл.)}^{48} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 330 \\ 432 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 471 \\ 524 \end{array} \right.$
$C_{50}H_{30}Br_4$	$p-BrC_6H_4-p-BrC_6H_4-C_6H_5-$		H—	$\left\{ \begin{array}{l} m \\ \rho \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 61 \\ 50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 168^{48} \\ 530^{48} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 324 \\ 410 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 435 \\ 495 \end{array} \right.$
$C_{56}H_{34}$	$C_6H_5-C_6H_5-$ $C_6H_5 \quad C_6H_5$ $\quad \quad \quad C$ $\quad \quad \quad $	C_6H_5-	H—	$\left\{ \begin{array}{l} m \\ \rho \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 82 \\ 70^{48} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 180^{48} \\ 227^{16}, 264^{48}, 280 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 325 \\ 405 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 423 \\ 485^{48}(a) \end{array} \right.$
$C_{78}H_{50}$		C_6H_5-	H—	$\left\{ \begin{array}{l} m \\ \rho \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \\ 15 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 199 \text{ (разл.)}^{48} \\ 387 \text{ (разл.)}^{48} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 335 \\ 449 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 487 \\ 544 \end{array} \right.$

ТАБЛИЦА 6



Брутто-формула	Ar	Замещение в центральном ядре	Выход перекристаллизованного продукта, %	Т. пл., °C	λ_{max}	μ	
$\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{Br}_2$	$o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{cases} m \\ p \end{cases}$	$\begin{cases} 55 \\ 78 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 435 \text{ (разл.)}^{64} \end{cases}$	$\begin{cases} 367 \\ 371 \end{cases}$	$\begin{cases} 434 \\ 442 \end{cases}$	$\begin{cases} 494 \\ 580 \end{cases}$
	$m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{cases} m \\ p \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 80 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 445 \text{ (разл.)}^{64} \end{cases}$	$\begin{cases} 369 \\ 372 \end{cases}$	$\begin{cases} 437 \\ 433 \end{cases}$	$\begin{cases} 507 \\ 597 \end{cases}$
	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—}$	p	85	475 (разл.) ⁶⁴	375	432	600
$\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{Cl}_2$	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{cases} m \\ p \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 87 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 480 \text{ (разл.)}^{64} \end{cases}$	$\begin{cases} 372 \\ 373 \end{cases}$	$\begin{cases} 432 \\ 440 \end{cases}$	$\begin{cases} 503,5 \\ 595 \end{cases}$
$\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{cases} m \\ p \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 90 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 430 \text{ (разл.)}^{64} \end{cases}$	$\begin{cases} 370 \\ 353 \end{cases}$	$\begin{cases} 438 \\ 440 \end{cases}$	$\begin{cases} 513 \\ 605 \end{cases}$
$\text{C}_{54}\text{H}_{34}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{cases} m \\ p \end{cases}$	$\begin{cases} 55 \\ 90 \end{cases}$	$\begin{cases} 364 \text{ (разл.)}^{48} \\ 485 \text{ (разл.)}^{64} \end{cases}$	$\begin{cases} 369 \\ 372 \end{cases}$	$\begin{cases} 435 \\ 437 \end{cases}$	$\begin{cases} 500 \text{ (a)} \\ 585 \text{ (a)} \end{cases}$
$\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{O}_2$	$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{—}$	p	80	440 (разл.) ⁶⁴	372	442	596
	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{cases} m \\ p \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 80 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{—} \\ 450 \text{ (разл.)}^{64} \end{cases}$	$\begin{cases} 374 \\ 377 \end{cases}$	$\begin{cases} 428 \\ 431 \end{cases}$	$\begin{cases} 519 \\ 599 \end{cases}$

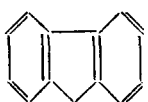
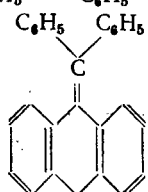
9 Успехи химии, № 5

чить прямой конденсацией диарилпропинолов с кумуленхинонами (LXX), или в две стадии. Сначала получают ацетиленовый спирт (LXXI a); затем последний или, лучше, его метиловый эфир (LXXI b) конденсируют с ароматическим кетоном⁵⁸. Имеющаяся уже система двойных связей может иметь значения $n=1$ и $n=2$. Член с $n=3$ нельзя получить этим методом, вследствие неактивности карбонильной группы дифенилпропадиенилиденантраона (LXX, $n=3$).

2. Общие свойства

Кумулены (LXVIII) представляют собой твердые, оранжевые и красные, не флуоресцирующие вещества. Описанные соединения приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

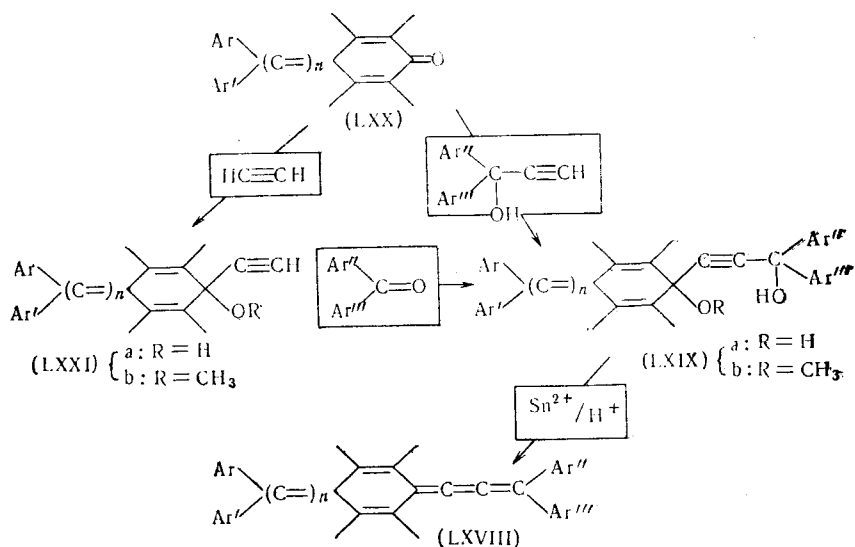
Брутто-формула	Ar	Ar'	n	Выход, %	Т. пл., °C	λ_{\max} , $m\mu$	$m\mu$
$C_{40}H_{26}$		—	1	60	280 ⁵⁸	243,5	256 276,5 343 513
$C_{42}H_{27}Br$	C_6H_5-	$p-BrC_6H_4-$	1	77	300 ⁵⁸	244	277 335 478,5
$C_{42}H_{28}$	C_6H_5-	C_6H_5-	1	90	310 ⁵⁸	242	278 337 470 (a)
$C_{43}H_{28}$	C_6H_5-	C_6H_5-	2	18	248 ⁵⁸	242	280 440 462 (a)
$C_{57}H_{36}$		—	1	66	400 ⁵⁸	241	265 343 523

(a) Спектры, см. рис. 7.

Б. Создание двух систем с n - и n' -числом двойных связей

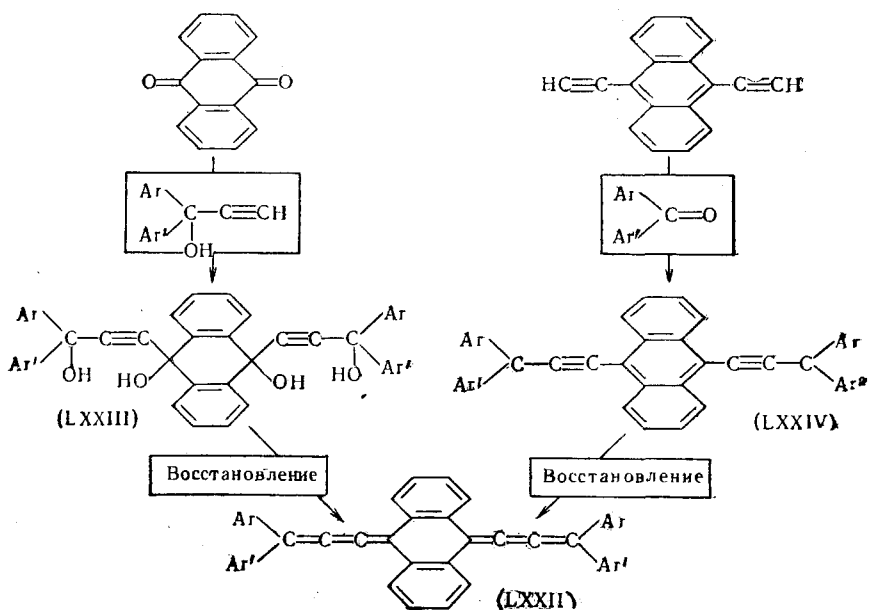
1. Получение

Для получения бис-кумуленов (LXXII) предложено два пути. В первом используют конденсацию различных хинонов с диарилпропинолами; образующиеся тетролы восстанавливают затем $SnCl_2$ в солянокислой среде^{60,65}. Этот процесс не позволяет избежать неудобств, связанных с сильной обратимостью реакции образования дихинолов (LXXIII). Он не может быть применен к тетролам (LXXIII) с центральным дигидробензольным ядром⁶⁰. Второй метод исходит из алкинирования ароматических кетонов p -диэтинилбензолом^{60,66} или мезодиэтинилантраценом^{58, 66}. Промежуточный гликоль (LXXIV) восстанавливают $SnCl_2$ в солянокислой среде^{58, 60}.



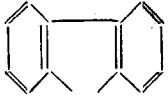
2. Общие свойства

Бис-кумулены (LXXII) представляют собой твердые вещества с зеленоватым металлическим блеском, плохо растворимые даже в хлороформе, в котором они дают интенсивно-фиолетовые растворы.



В табл. 8 приведены описанные результаты.

ТАБЛИЦА 8

Брутто-формула	Ar	Ar'	Дегидрированное ядро	Выход, %	Т. пл., °C	λ_{max} , мμ				
$\text{C}_{38}\text{H}_{24}$	C_6H_5-	C_6H_5-	1,4-бензола	(a)	—60	330	—	—	—	593,5
$\text{C}_{44}\text{H}_{24}$			9,10-антрацена	(b)	—58,00					
$\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{Br}_2$	C_6H_5-	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4-$	—	51	>560 ⁶⁸	253	307	345	360	440
$\text{C}_{44}\text{H}_{28}$	C_6H_5-	C_6H_5-	—	65	>365 ⁶⁰	257,5	293,5	540	560	603
$\text{C}_{46}\text{H}_{32}$	C_6H_5-	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	—	100 (d)	545 ⁵⁵	252	300	348	358	550
$\text{C}_{52}\text{H}_{32}$	C_6H_5-	C_6H_5-	13,14-пентацена	75	540 ⁵⁵	253	302	343	360	438,5
				61	>370 ⁶⁰	280	346	557	590	598,5
								362	528	606
									565	565

(a) В виде фиолетово-красного раствора, продукт не выделен.

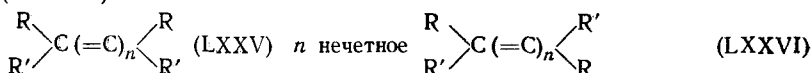
(b) Продукт нестабильный, в чистом состоянии не выделен.

(c) Спектры, см. рис. 7.

(d) Неперекристаллизованный продукт.

VI. ИЗОМЕРИЯ КУМУЛЕНОВЫХ СИСТЕМ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

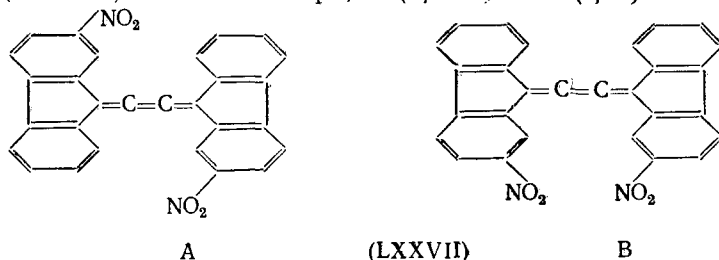
Кумуленовые системы с нечетным числом двойных связей обладают, благодаря *sp*-гибридизации своих центральных атомов углерода, плоской структурой (4 концевых заместителя лежат в одной плоскости). Логично предположить, что такие соединения, замещенные у каждого конца двумя различными радикалами, должны проявлять изомерию *цис-транс*-типа; в этом случае возможно разделение двух изомеров (LXXV) и (LXXVI):



Были сделаны многочисленные попытки для проверки этой гипотезы и разделения двух изомеров (LXXV) и (LXXVI) ^{5, 8, 9, 11, 14, 15} или изомеризации выделенных продуктов различными методами ^{5, 9}.

Только недавно были получены положительные результаты в ряду бутатриенов, и то лишь в отдельных частных случаях.

Кун и Шоллер ¹¹ описывают разделение бис-2-нитродифенилбутатриена (LXXVII) на два изомера, А (*транс*) и В (*цис*)



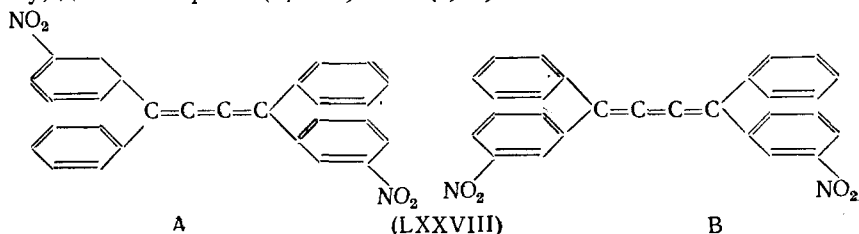
Разделение производилось хроматографически, на окиси алюминия № II, в растворе бромбензола, при охлаждении твердой CO₂ с ацетоном во избежание изомеризации. Чтобы определить структуры этих двух изомеров, авторы изучили различие в физических свойствах: более низкую растворимость А (отношение растворимостей в бромбензоле А:В=1:5), хроматографическое поведение, определение *R_f* (А элюируется легче), дипольные моменты, ИК- и рентгеновские спектры (последние различны) и УФ-спектры (они идентичны).

В результате продукт А был идентифицирован как *транс*-LXXVII, а В — как *цис*-LXXVII.

Авторы изучали термическую изомеризацию А→В в растворе бромбензола и получили следующие результаты:

Температура, °С	0	20	40
Время изомеризации половины продукта, в мин.	850	60	5

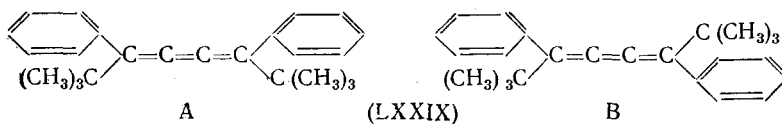
Кун и Блюм ¹⁵ изучили ди-(*m*-нитрофенил)-1,4-дифенил-1,4-бутатриен (LXXVIII). Им удалось выделить способом, аналогичным предыдущему, два изомера А (*транс*) и В (*цис*):



Основные результаты приведены в нижеследующей таблице:

	А (транс)	В (цис)
Стерическая чистота, %	100	80
Температура плавления, °С	212—213,5	212—212,5
Растворимость в бензоле	Достаточно велика	плохая
Термическая изомеризация (выше 160°)	Не происходит	Превращается в А (100%)
Фотохимическая изомеризация	→	← смесь А + В

Недавно Ясоедский¹⁴ исследовал изомерию 1,4-дифенил-ди-1,4-трет.-бутилбутатриена (LXXIX):



Разделение изомеров, А (цис, т. пл. 104—105°) и В (транс, т. пл. 124—125°) осуществлялось фракционированной кристаллизацией из метанола или этанола. Для установления структур А и В автор сопоставил точки плавления, растворимости, затравку раствора одного изомера другим, спектральные методы; все это не дало ему никаких результатов.

Термическая изомеризация при нагревании в спирте с обратным холодильником привела к 15%-му превращению А→В в течение 5 часов.

При фотохимической изомеризации 80% изомера В превращается в А через 12 час., тогда как облучение А приводит к образованию полимеров.

Наконец, Кун и Фишер¹⁶ хроматографировали на Al_2O_3 1,4-дифенил-1-*p*-метоксифенил-4-*p*-нитрофенилбутатриен и 1,4-дифенил-1-*p*-метоксифенил-4-*m*-нитрофенилбутатриен. В каждом из этих случаев наблюдалось образование двух резко разделенных зон. Однако концентрирование соответствующих элюатов привело к выделению только одного продукта, очевидно, вследствие очень быстрой изомеризации.

Вышеприведенные результаты ограничиваются первыми членами кумуленов, изомерия которых могла быть предсказана теорией Лебеля и Вант-Гоффа. Теоретическое объяснение⁶⁷ основывалось на том, что связи центральной цепи кумуленов имеют характер частично тройной связи; последняя обладает некоторой степенью осевой симметрии в распределении π -электронного облака.

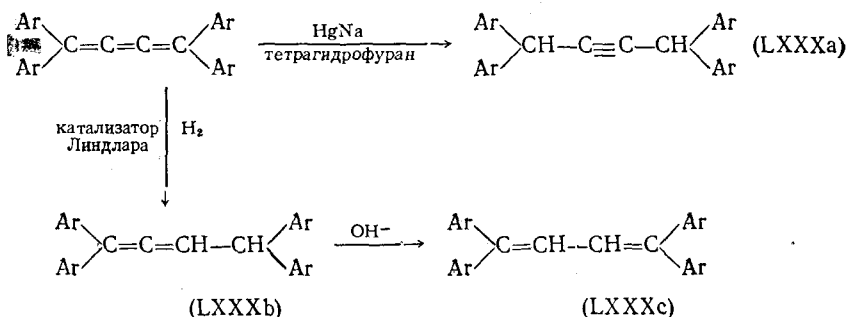
VII. СВОЙСТВА КУМУЛЕНОВ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОИНЫХ СВЯЗЕЙ

А. Химические свойства

1. Восстановление

Тетраарилбутатриены восстанавливались в тетраарилбутаны натрием в амиловом спирте^{29, 31, 35}. Каталитическое гидрирование (в присутствии палладия на угле) может, в зависимости от условий, привести к образованию тетраарилбутанов^{31, 34'} или тетраарилбутадиенов^{24, 34, 35}, обычно — с примесью небольшого количества тетраарилбутенов²⁹. Восстановлением амальгамой цинка в уксусной кислоте были получены тетраарилбутадиены^{24, 29, 31, 31'}; применение цинковой пыли в уксусной кислоте приводит к образованию тетраарилбутинов²⁴. Каталитическое гидрирование на катализаторе Линдлара позволяет получить тетра-

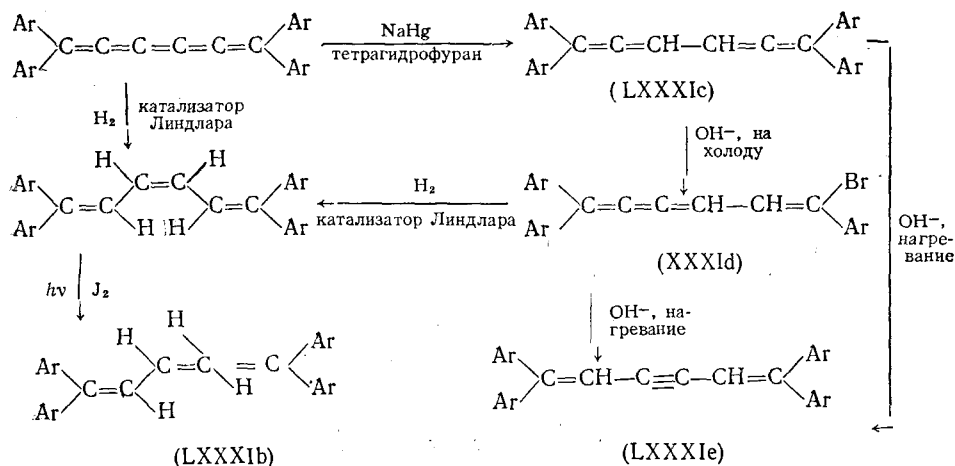
арилбутadiены (LXXX с) с очень хорошими выходами⁶⁸. Восстановление тетраарилбутатриенов амальгамой натрия во влажном тетрагидрофуране изучалось на двух примерах³³; в зависимости от заместителей оно приводит либо к тетраарилбутину (LXXX а), либо к аллену (LXXX б). Заметим, что последний изомеризуется под действием щелочей в соответствующий тетраарилбутadiен (LXXX с):



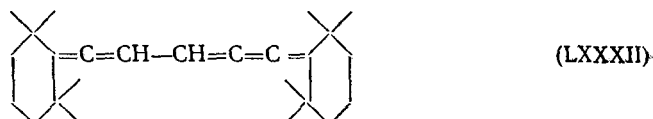
Изучалось и полное гидрирование бис-бутатриенов типа (LXI)¹⁶ и (LXXII)⁶⁰ над никелем.

Каталитическое гидрирование тетраарилгексапентаенов (Ni-Ренея, Pd на угле) приводит к образованию соответствующих тетраарилгексанов^{7, 44}, гидрирование сопровождается одновременной флуоресценцией, что заставляет предполагать промежуточный переход через сопряженную полиеновую систему⁷. Эта гипотеза была недавно проверена⁶⁸; тетраарилгексапентаены, подвергнутые частичному гидрированию в присутствии катализатора Линдлара, превращались в сопряженные *цис*-триены (LXXX а), не известные до настоящего времени; они могут изомеризоваться в *транс*-(LXXXb) при действии света, в присутствии следов иода.

Недавно удалось восстановить тетрафенилгексапентаен амальгамой натрия в тетрагидрофуране³³; при этом образуется только диалленовое соединение (LXXXc). Последнее легко подвергается прототропии в щелочной среде; на холоду получается триен (LXXXId), а при нагревании — диен-ин XXXIe. Строение этих продуктов было установлено с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР и каталитического гидрирования.

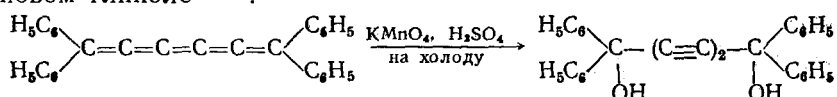


При полном гидрировании (Pt, H_2) алифатического гексапентаена (XXXV) образуется насыщенное соединение, но реакция может быть остановлена (PdC) после присоединения половины теоретического количества водорода; в результате образуется соединение диалленовой структуры (LXXXII) ⁶⁷:



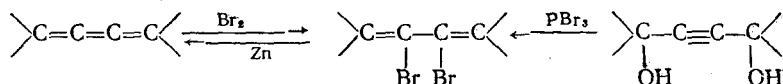
2. Окисление

Глубокое окисление тетраарил-кумуленов превращает их в соответствующие ароматические кетоны ^{29, 31, 34, 35, 44}. Озон обесцвечивает тетраарилгексапентаены ⁷; на эти соединения не действует перманганат в присутствии пиридина ⁷, тогда как в кислой среде окисление идет до ароматического кетона ⁴⁴. Это окисление в более мягких условиях позволяет остановиться на промежуточной стадии — соответствующем диацетиленовом гликоле ^{44, 51}:



3. Действие галогенов

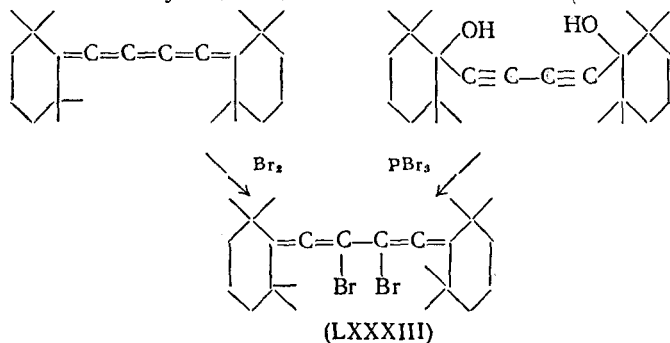
Бром медленно присоединяется к тетраарилбутатриенам, а иод не оказывает никакого действия ⁵. Бромпроизводное, под действием меди и серебра, регенерируется в исходный триен ⁵. Алифатические триены, если они не слишком объемисты, не присоединяют бром ¹⁰, или образуют только 2,3-дибромпроизводное, даже с избытком брома ¹⁴:



Дибромид идентичен полученному при действии трехбромистого фосфора на гликоль и может регенерироваться в исходный триен при действии цинка ⁵¹.

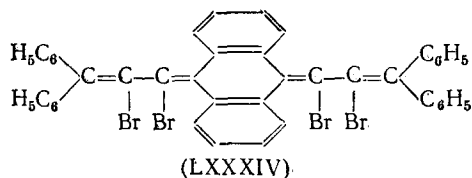
Тетраарилгексапентаены быстро присоединяют бром и медленнее — иод. При присоединении двух атомов брома получается более устойчивый продукт; тетрабромид (исчерпывающее присоединение) еще стабильней ¹⁴.

Алифатические очень объемистые гексапентаены присоединяют лишь одну молекулу брома с образованием диалленового соединения (LXXXIII), идентичного полученному при действии трехбромистого фосфора на соответствующий диалленовый гликоль ¹⁰:



УФ-спектры соединений (LXXXII) и (LXXXIII) идентичны¹⁰. Гексапентаены могут регенерироваться при действии меди, серебра⁷, цинка¹⁰ в вышеприведенные галоидопроизводные.

Бромирование бис-бутатриена (LXXXII) приводит к образованию тетрабромированного производного (LXXXIV):



4. Гидратация

Сернокислотная гидратация пентаена (LXXXV) в растворе тетрагидрофурана с метанолом приводит к алленовому кетону (LXXXV)⁴¹:



5. Действие кислот

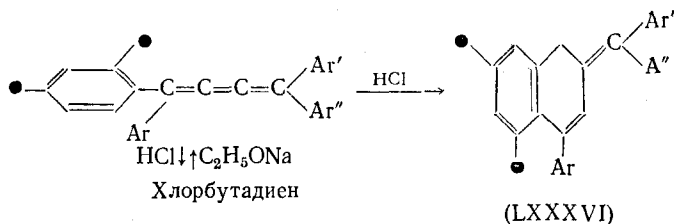
Концентрированная серная кислота обычно не вызывает галохромную реакцию; отмечались и исключения^{5, 14}.

Треххлористая сурьма не дает окрашивания с тетраарилбутатриенами⁵. Частичное замещение алифатическими радикалами может привести к положительным результатам¹⁴. Аддукты SbCl_3 с тетраарилгексапентаенами — коричневого цвета⁷.

Тетранитрометан обычно не дает цветных реакций ни с бутатриенами, ни с гексапентаенами^{5, 7}, хотя имеется несколько исключений^{14, 37}.

Бромистоводородная кислота может присоединяться к тетраарилбутатриенам⁵.

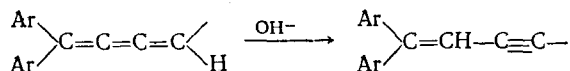
Соляная кислота в уксуснокислом растворе при нагревании изомеризует тетраарилбутатриены в замещенные индены^{24, 29}; в зависимости от условий, можно также получить хлорбутадиены неопределенной структуры²⁴, которые под действием этилата натрия регенерируются в исходный триен:



6. Прочие реакции

Кумулены обычно нечувствительны к действию щелочей; однако некоторые из них, обладающие бутатриеновой системой, замещенной водородом, могут легко превращаться в изомерные енины посредством

прототропии³³



Кумулены не вступают в диеновый синтез с малеиновым ангидридом или с хиноном⁷.

При действии солнечного света на порошкообразные тетраарилбутатриены образуется димер с зеленовато-желтой флуоресценцией, неопределенной формулы^{24, 29, 31, 35}, дающий галохромную реакцию с концентрированной серной кислотой²⁹ (красное окрашивание).

Реакционная способность карбонильной группы кумуленхинонов (LIII), по отношению к нуклеофильным реагентам быстро убывает с увеличением *n*-числа двойных связей⁵⁸.

Б. Физические свойства

1. Растворимость

Тетраарилкумулены растворимы в хлороформе, бензоле, сероуглероде, хуже — в этилацетате и практически нерастворимы в петролейном эфире, спирте и уксусной кислоте. Растворимость явно возрастает в присутствии алифатических заместителей.

2. УФ-спектры и спектры в видимой области

Спектроскопия является одним из лучших методов обнаружения и характеристики кумуленов. Было получено очень много данных. Соответствующие результаты приводились в табл. 1—8 с ссылками на литературу.

Спектры тетраарилкумуленов (II) состоят из многих полос: на рис. 1 показаны спектры тетрафенильных соединений (II) $\text{Ar}=\text{Ar}'=\text{Ar}''=\text{Ar}'''=\text{C}_6\text{H}_5$ ⁴¹.

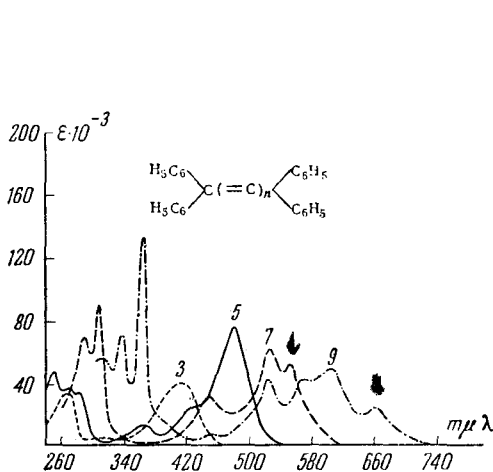


Рис. 1

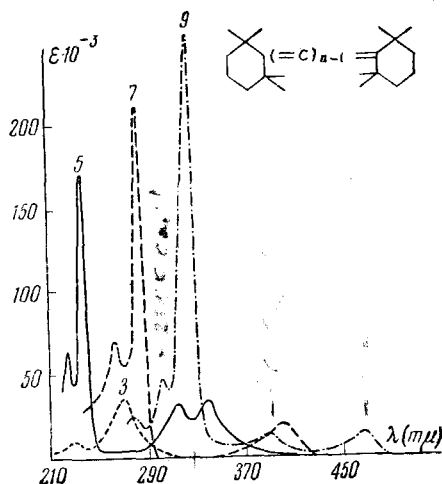


Рис. 2

Только одна полоса, с наибольшей длиной волны, является характеристической для данной системы и изменяется при замещениях. Замещение в мета- и пара-положениях в арильных ядрах всегда вносит

батохромный эффект, почти всегда одного и того же порядка^{5, 8, 13, 44, 48}. Присутствие с двух сторон молекулы заместителей с сильными и противоположными эффектами может вызвать более значительное углубление окраски, чем сумма этих двух отдельных влияний по-рознь⁴⁴.

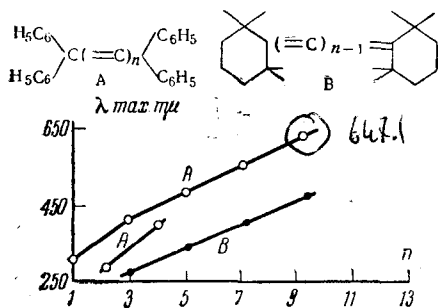


Рис. 3

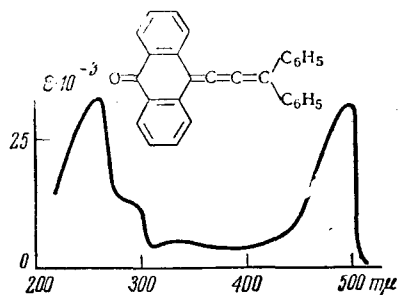


Рис. 4

Частичное или полное замещение алифатическими радикалами или водородом вызывает очень большой гипсохромный эффект^{12, 14, 18}, который может усугубляться стерическими препятствиями¹⁰; общий вид спектра сильно видоизменяется¹⁰ (см. рис. 2).

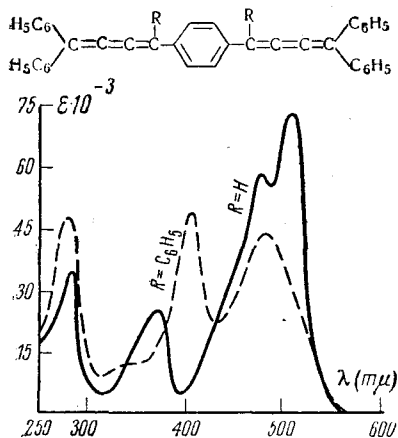


Рис. 5

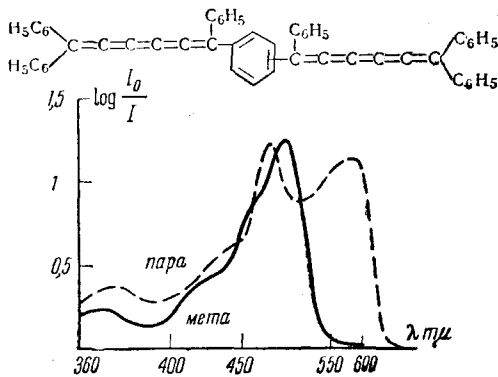


Рис. 6

Для данного ряда кумуленов главный пик полосы наибольшей длины волны смещается с замечательной регулярностью в зависимости от числа двойных связей (линейная зависимость, см. рис. 3).

На рис. 4 представлен спектр дифенилпропадиенилиденантрона (LIII) ($Ar=Ar'=C_6H_5$)⁵⁸.

Спектры бис-кумуленов (LIX) ($Ar=Ar'=C_6H_5$) даны на рис. 5 и 6; можно констатировать удвоение полос с наибольшей длиной волны^{16, 64} для производных терефталфенона.

Спектры бис-кумуленов (LXVII) ($Ar=Ar'=C_6H_5$) даны на рис. 7^{58, 60}.

3. ИК- и Раман-спектры

ИК-спектры были сняты для различных бутатриенов^{14, 15, 20, 70}, для самого бутатриена^{19, 38} и для нескольких гексапентаенов⁷⁰. Снят также Раман-спектр для незамещенного бутатриена⁷¹. Сняты ИК-спектры бис-бутатриенов типа (LXI)¹⁶ и (LXXII)⁶⁰.

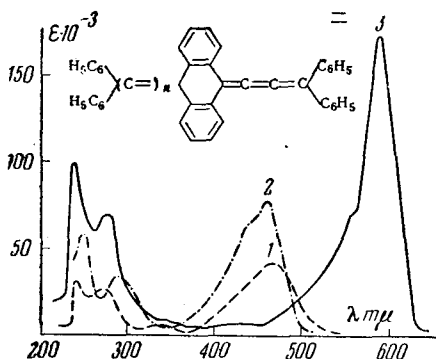


Рис. 7

4. Рентгенографическое определение структуры тетрафенилгексапентаена

Вульфсон⁷² определил структуру тетрафенилгексапентаена рентгенографическим методом. Он установил, что молекула плоская, а фенильные радикалы повернуты по отношению к плоскости приблизительно на 32°. Все связи центральной цепи равны и составляют 1,31 Å.

5. Различные определения

Были сделаны магнетохимические измерения для некоторых тетраарилбутатриенов^{73, 74}.

Были измерены восстановительные потенциалы тетрафенилбутатриена и тетрафенилгексапентаена; определялись спектры соответствующих моно- и ди-анионов в области от 6 до 42 кило-кайзер⁷⁵ *.

В. Теоретические исследования

Были проведены некоторые термодинамические расчеты для бутатриенов⁷⁶. Опубликованы теоретические расчеты по электронной структуре незамещенных кумуленов^{67, 77-79}. На основании данных спектров выполнен расчет энергий переноса⁸⁰.

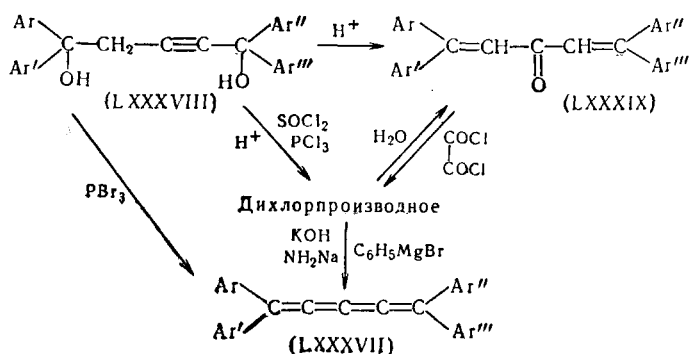
VIII. КУМУЛЕНЫ С ЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ: ТЕТРААРИЛПЕНТАТЕТРАЕНЫ

Химия высших кумуленов с четным числом двойных связей развита очень мало; исследования проводились только для ряда алленов. Попытки синтеза тетраарилпентатетраенов (LXXXII) привели к выделению желтых веществ, точная структура которых еще не установлена с достоверностью. Ниже мы, однако, сохраняем для них генетическое название тетраенов.

А. Получение

Был указан путь подхода к тетраарилпентатетраенам (LXXXVII)⁸, получивший практическое применение лишь недавно⁸¹. Исходными веществами были гликоли (LXXXVIII)^{41, 81, 82}, или диеновые кетоны (LXXXIX)^{81, 83}. Схема реакций приводится ниже:

* Кайзер (К или Кг) — единица измерения волновых чисел. Имеет размерность см⁻¹ (Прим. ред.).



Было описано также два бис-пентатетраена⁶³, формулы которых

ТАБЛИЦА 9

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \text{Ar}' \end{array} \rangle \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Врутто- формула	Ar	Ar'	Выход, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\text{max}}, \mu\mu$
$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Br}_2$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—}$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—}$	43 (a)	306	285 334
$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{—}$	35 (a)	238	259 333
$\text{C}_{29}\text{H}_{20}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	60 (a)	329	254 327,5
			— (b)	276 ⁴¹	257 326
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$	39 (a)	280 ⁸¹	257 330

416
412,5
407 } (c)

(d) Строение определено неточно.

Тетраарилпентатетраены представляют собой желтые вещества. Описанные результаты собраны в табл. 9.

Б. Свойства

При окислении (CrO_3 , KMnO_4)⁸¹ и озонировании⁴¹ образуется соответствующий ароматический кетон (щавелевая кислота не образуется).

б. *Физические.* Замечательна термостойкость этих веществ; они плаются без разложения при температурах порядка 300°.

Определение молекулярного веса (криоскопией, эбуллиоскопией, рентгенографией) всегда приводило к значению, вдвое большему, по сравнению с теоретическим⁸¹. Определение молекулярного веса кумуленов с нечетным числом двойных связей дает значения, вдвое меньшие, чем теоретические, хотя их структура установлена совершенно точно.

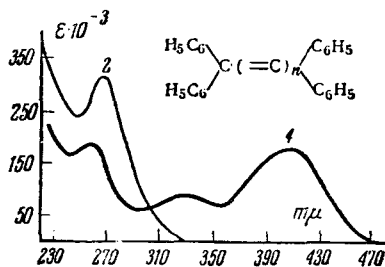


Рис. 8

Кристаллы тетрафенилпента-тетраена имеют моноклинную, псевдоорторомбическую решетку (параметры: $a=41,6$, $b=16,0$ и $c=12,9$ Å).

УФ-спектр тетрафенилпента-тетраена представлен на рис. 8⁴¹. Его общий вид и положения максимумов согласуются с предложенной структурой (см. рис. 3). В частности, гипсохромный эффект по сравнению с тетрафенилбутатриеном может быть объяснен непланарностью молекулы тетраена.

* * *

Высокая термостойкость и химическое поведение углеводородов, называемых тетраенами, заметно отличают их от кумуленов с нечетным числом двойных связей. Изучение их свойств дает противоречивые результаты в установлении их точной структуры. Некоторые авторы не сомневаются в вышеприведенной структуре тетраенов^{41, 81}, но другие считают, что строение этих соединений правильнее представить в виде димерной молекулы⁸⁴. Во всяком случае, для решения этого необходимо более углубленное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **240**, 1554 (1955).
2. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, C. r., **240**, 1903 (1955).
3. Ю. Залкинд, А. Круглов, Бер., **61**, 2306 (1928).
4. E. Bergmann, W. Hoffmann, D. Winter, Ber., **66**, 46 (1933).
5. R. Kuhn, J. Jahn, Ber., **86**, 759 (1953).
6. J. Wolinski, Roczn. Chem., **29**, 23 (1955).
7. R. Kuhn, K. Wallenfels, Ber., **71**, 783 (1938).
8. R. Kuhn, P. Platzer, Ber., **73**, 1410 (1940).
9. O. Simamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **16**, 210 (1941).
10. F. Bohlmann, K. Kieslich, Ber., **87**, 1363 (1954).
11. R. Kuhn, K. Scholler, Ber., **87**, 598 (1954).
12. F. Bohlmann, K. Kieslich, Ber., **88**, 1211 (1955).
13. J. Godineau, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **246**, 2499 (1958).
14. W. Jasiobedzki, Roczn. Chem., **33**, 321 (1959).
15. R. Kuhn, D. Blum, Ber., **92**, 1483 (1959).
16. R. Kuhn, H. Fischer, Ber., **92**, 1849 (1959).
17. W. Jasiobedzki, Roczn. Chem., **33**, 337 (1959).
18. R. Kuhn, K. Krausch, Ber., **88**, 309 (1955).
19. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lanka, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1929 (1954).
20. E. L. Martin, W. H. Sharkey, Там же, **81**, 5256 (1959).
21. Ю. Залкинд, ЖРФХО, **58**, 1044 (1926).
22. H. H. Schlubach, E. W. Trautschold, Ann. Chem., **594**, 67 (1955).
23. H. H. Schlubach, W. Rott, Там же, **594**, 59 (1955).
24. K. Brand, D. Krucke-Amlung, Ber., **72**, 1036 (1939).

25. K. Brand, W. Bausch, J. prakt. Chem., **127**, 219 (1930).
26. K. Brand, O. Horn, W. Bausch, Там же, **127**, 240 (1930).
27. W. Awe, I. Reineck, Arch. Pharm., **285**, 209 (1952).
28. Ю. Залкинд, В. Тетерин, С. Кузнецов, ЖОХ, **16**, 611 (1946).
29. K. Brand, O. Horn, J. prakt. Chem., **115**, 351 (1927).
30. K. Brand, Ber., **54**, 2017 (1921).
31. K. Brand, Ber., **54**, 1987 (1921).
32. R. Kuhn, K. Wallenfels, Ber., **71**, 1889 (1938).
33. R. Kuhn, H. Fischer, Ber., **94**, 3060 (1961).
34. K. Brand, G. Wendel, J. prakt. Chem., **115**, 335 (1927).
35. K. Brand, F. Kercher, Ber., **54**, 2007 (1921).
36. K. Brand, A. Sundermann, Ber., **75**, 1819 (1942).
37. K. Brand, A. Busse-Sundermann, Ber., **83**, 119 (1950).
38. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. N. Lanka, J. Am. Chem. Soc., **74**, 569 (1952).
39. F. Will, K. Dirr, H. Kerber, Ann. Chem., **591**, 177 (1955).
40. T. L. Jacobs, R. J. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 607 (1959).
41. F. Bohlmann, K. Kieslich, Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges., **IX**, 147 (1957).
42. N. A. Sørensen, K. Stavholt, Acta chem. scand., **4**, 1080 (1950).
43. P. K. Christensen, N. A. Sørensen, I. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whitting, Festschr. Arthur Stoll, **1957**, 545.
44. P. Cadiot, Ann. chim., **1** (13), 214 (1956).
45. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **241**, 212 (1955).
46. W. Chodkiewicz, Ann. chim. **2** (13), 819 (1957).
47. R. Kuhn, K. Wallenfels, Ber., **71**, 1510 (1938).
48. J. Rauss-Godineau, Thèse — готовится к печати.
49. P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **229**, 130 (1949).
50. P. Cadiot, B. Rutimeyer, A. Willemart, C. r., **231**, 659 (1950).
51. P. Cadiot, A. Willemart, Bull. Soc. Chim. France, **18**, 100 (1951).
52. А. И. Захарова, Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, **2**, 162 (1936).
53. W. D. Lloyd, Dissert. Abstr., **17**, 748 (1957).
54. R. Kuhn, H. Zahn, Ber., **84**, 566 (1951).
55. W. Ried, H. Müller, Ber., **94**, 1046 (1961).
56. R. Padova, Ann. Chem., **8**, 388 (1908).
57. W. I. Grube, G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., **72**, 419 (1950).
58. N. Guichard-Loudet, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **250**, 3366 (1950).
59. J. C. Cognaso, не опубликовано.
60. W. Ried, G. Dankert, Ber., **92**, 1223 (1959).
61. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, C. r., **247**, 2385 (1958).
62. W. Ried, H. Neidhardt, Ber., **94**, 373 (1961).
63. R. Kuhn, H. Fischer, Angew. Chem., **70**, 705 (1958).
64. J. Rauss-Godineau, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **250**, 558 (1960).
65. W. Ried, G. Dankert, Angew. Chem., **69**, 614 (1957).
66. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, C. r., **245**, 2061 (1957).
67. B. Pullman, G. Berthier, Bull. Soc. Chim. France, **16**, 145 (1949).
68. R. Kuhn, H. Fischer, Ber., **93**, 2285 (1960).
69. K. Brand, Ber., **83**, 346 (1950).
70. W. Otting, Ber., **87**, 611 (1954).
71. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys., **35**, 837 (1957).
72. M. M. Woolfson, Acta cryst., **6**, 838 (1953).
73. Müller, Angew. Chem., **51**, 659 (1938).
74. E. D. Bergmann, J. Hoarau, A. Pacault, A. Pullman, B. Pullman, J. chim. phys., **49**, 474 (1952).
75. G. J. Hoijtinks, P. H. Van der Meij, Ztschr. phys. Chem., **20**, 1 (1959).
76. Kraus, Committee Rep. Brit. Acetylene Ass. Proc. XII Intern. Congress, London, **1**, 1422, 1459 (1936).
77. F. Seel, Ztschr. phys. Chem., **53**, 103 (1943).
78. H. C. Longuet-Higgins, F. H. Burkitt, Trans. Faraday Soc., **48**, 1077 (1952).
79. S. Nagahara, J. Phys. Soc. Japan, **14**, 331 (1959).
80. J. Serre, J. chim. phys., **53**, 284 (1956).
81. G. Marin, Thèse Ingénieur Docteur, Paris, 1960.
82. G. Marin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, Bull. Soc. Chim. France, **25**, 1594 (1958).
83. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, Там же, **25**, 1591 (1958).
84. R. Kuhn, частное сообщение.