

УДК 547.322—4

ГАЛОИДАЦЕТИЛЕНЫ

К. М. Смирнов, А. П. Томилов и А. И. Щекотихин

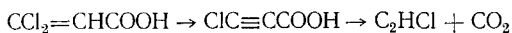
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	777
II. Синтезы галоидацетиленов и некоторых их производных	778
1. Способы получения галоидацетиленов	778
2. Синтезы производных галоидацетиленов	781
3. Аналитическое определение галоидацетиленов	782
III. Физические свойства галоидацетиленов	783
1. Общая характеристика	783
2. Горючесть и взрываемость	784
3. Физиологическая активность	785
4. Строение молекул. Спектры	786
IV. Химические превращения галоидацетиленов	789
1. Реакции по тройной связи	790
2. Реакции обмена водорода	794
3. Реакции обмена галоида	795
4. Разложение галоидацетиленов. Реакции окисления	798
5. Молекулярные соединения галоидацетиленов	799

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор посвящен галоидированным ацетиленам $\text{XC}\equiv\text{CN}$ и $\text{XC}\equiv\text{CX}$, где $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$. Химия галоидацетиленов быстро развивается и открывает широкие перспективы для использования этих соединений в органическом синтезе. Сведения об этом классе соединений не систематизированы, и нам представляется целесообразным осветить материал, накопленный в этой области. В обзоре использована литература, опубликованная до ноября 1966 г.

Первое знакомство исследователей с галоидированными ацетиленами относится к 1860 г. когда Савич¹ нашел, что при действии спиртовых растворов этилата натрия (или едкого кали) на трибромэтан или при его нагревании до 100° с твердым KOH , наряду с дибромэтиленом образуется газообразное вещество, которое самовоспламеняется на воздухе, разъедает глаза и дает с аммиачным раствором закиси меди взрывчатый осадок. Несколько позднее Ребуль^{2, 3} установил, что это был бромацетилен, однако он неизменно получал продукт лишь в смеси с ацетиленом⁴. Чистый бромацетилен был получен только в 1885 г. Сабаневым⁴. В 1865 г. Беренд⁵ впервые получил диодацетилен взаимодействием ацетиленида серебра с эфирным раствором иода. В 1880 г. Валлах⁶ получил хлорацетилен при кипячении бариевой соли β, β -дихлоракриловой кислоты с едким баритом. Автор охарактеризовал продукт, получил некоторые производные C_2HCl и указал, что реакция протекает через промежуточное образование хлорпропиоловой кислоты, которая легко декарбоксилируется:



Лемуль ⁷ получил дибромацетилен с выходом 70% нагреванием в токе азота спиртового раствора трибромэтилена с избытком спиртового КОН и описал его свойства. В 1914 г. был открыт дихлорацетилен: Бёзекен и Карриер ⁸ получили его при нагревании бариевой соли трихлоракриловой кислоты. Гриньяр и сотрудники ⁹, изучая взаимодействие эквимолекулярных количеств иода и ацетилендиметилбромиды, нашли в небольшом количестве иодацетилен среди продуктов реакции, наряду с главным продуктом (до 65%) — иодистым диацетиленом.

В ряду моногалогидзамещенных ацетилена последним был открыт фторацетилен. Его синтезировали двумя различными путями: пиролизом фтормалеинового ангидрида и взаимодействием магния с 1,1-дифтор-2-бромэтаном. Оба способа опубликовали Миддлтон и Шаркей ¹⁰ в США, и Якубович, Смирнов, Дубов в Советском Союзе ¹¹.

Первые сведения о дифторацетилене стали появляться в литературе с 1947 г. В американском патенте ¹², описывающем синтез перфторированных ацетиленовых углеводородов типа $R_F C \equiv C R_F$, среди полученных веществ упоминается дифторацетилен. Однако в этой работе отсутствуют описание способа его синтеза и физико-химическая характеристика. В другом американском патенте ¹³, описывающем синтез фторпропиолилфторида $FC \equiv CCOF$ пиролизом ангидрида дифтормалеиновой кислоты, упоминается дифторацетилен как один из продуктов пиролиза. Однако выделен он не был. Автор лишь наблюдал образование соединения состава C_4F_4 , которое считает димером дифторацетилена. В краткой информации о получении дифторацетилена ¹⁴ также нет сведений о способе получения, методе очистки и свойствах вещества. В незначительных количествах дифторацетилен был найден среди продуктов фотолиза тетрафторэтилена ¹⁵ и радиолиза гексафторэтана ¹⁶. Согласно американскому патенту ¹⁷, дигалоидацетилены, в том числе и дифторацетилен, получают пиролизом жидких или газообразных галоидированных углеводородов при 1200—1300°, в высоком вакууме. В последнее время был получен фторхлорацетилен ¹⁸ дегидрогалогидированием 1,1-дихлор-2-фтор-этена при 120° в вакууме.

В течение более 100 лет изучение галоидированных ацетиленов развивалось довольно медленно. С одной стороны, исследования, не побуждаемые практическими потребностями, были теоретическими и проводились в очень ограниченных масштабах. С другой стороны, работа с галоидацетиленами сопряжена со значительной трудностью и опасностью, так как эти вещества загораются и сильно взрывают при соприкосновении с воздухом. К тому же они обладают сравнительно высокой токсичностью. Только с развитием техники эксперимента и разработкой современных физических методов исследования в этой области были сделаны значительные шаги вперед. Однако и в настоящее время неизвестны хлорбромацетилен, хлориодацетилен, бромфторацетилен, бромииодацетилен, дифторацетилен.

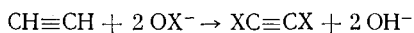
II. СИНТЕЗЫ ГАЛОИДАЦЕТИЛЕНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Способы получения галоидацетиленов

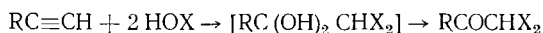
Известные в настоящее время способы получения галоидированных ацетиленов по реакциям, лежащим в их основе, могут быть систематизированы следующим образом:

А. Гипогалогенитный способ состоит в том, что на ацетилен или вещества, содержащие ацетиленовый водород, действуют гипогалогенитом

в щелочной среде ¹⁹:



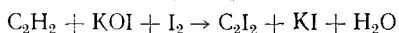
Бильтц и Кюпперс ²⁰, получившие диiodацетилен взаимодействием щелочного гипоиодита, иода и ацетилена, приписывают гипоиодиту роль окислителя при иодировании. Однако иодная кислота, примененная ими в качестве окислителя, оказалась малоактивной, а такие окислители, как свободные гипогалоидные кислоты, присоединяются по тройной ацетиленовой связи ¹⁹:



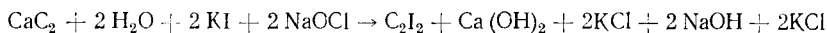
Наиболее активны гипоиодиты, которые реагируют практически моментально. Гипобромиты и гипохлориты менее активны, особенно последние. Скорость взаимодействия в этом ряду все более уменьшается, и для проведения реакции требуется соответственно более щелочная среда; в случае гипохлорита, например, применяют концентрированную щелочь ^{21, 22}.

Отдельные авторы пользовались для получения дигалоидацетиленов (особенно C_2I_2) этим способом, внося в него различные изменения. В последнее время появились сведения о получении таким путем моноиодацетилена ^{23, 24}.

Указанный выше способ ²⁰ является наиболее удобным способом приготовления *диiodацетилена* для препаративных целей:



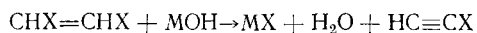
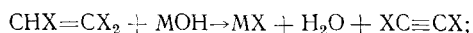
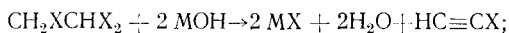
Реакция протекает быстро, выход продукта близок к теоретическому. Часто для той же цели пользуются способом Дэна ²⁵; на карбид кальция действуют водой, NaOCl и KI :



Выход C_2I_2 80—90%. Интересное видоизменение гипогалогенитного метода для получения диiodацетилена предложил Дюссоль ²⁶. Он подвергал электролизу между платиновыми электродами водный раствор иодистого калия, насыщенный ацетиленом. Выделяющийся на аноде иод в щелочной среде реагирует с ацетиленом, образуя диiodацетилен с выходом 85% по току.

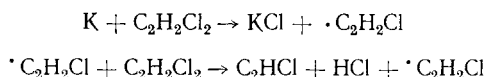
Этим же методом рекомендуют получать дихлорацетилен для демонстрационных опытов ²⁷. Однако, ввиду низких выходов, препаративной ценности этот метод не имеет ²⁸.

Б. Дегидрогалоидирование полигалоидэтанов или -этиленов спиртовой или твердой щелочью; способ позволяет получать как дигалоидацетилены, так и моногалоидацетилены:



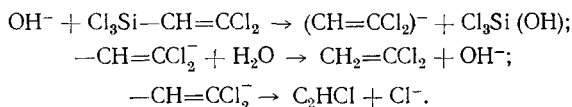
где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$.

Кроме едких щелочей можно употреблять также другие дегидрогалоидирующие агенты, например калиевую или натриевую соли пирокатехина ²⁹, катехин ³⁰. Описано дегидрогалоидирование под действием щелочных металлов ^{31, 32}, протекающее по радикальному механизму. Например, образование хлорацетилена из симметричного дихлорэтилена под действием калия можно представить следующим образом ³²:

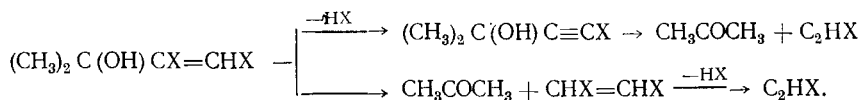


Способ Б оказался наиболее результативным для приготовления *дихлор- и дибромацетилена*^{7, 33}. Метод получения дихлорацетилена дегидрогалогенированием трихлорэтилена разработали Отт, Оттемейер и Пакендорф³⁴. Авторы пропускали пары трихлорэтилена при 130° над сплавленным, равномерно измельченным КОН, и получили C_2Cl_2 с выходом 65%. Однако при этом часто происходили взрывы в реакционной трубке. В дальнейшем Отт с сотрудниками показали³⁵, что добавление к твердому, чистому КОН 1% жидкого стекла, содержащего 50% силиката, делает процедуру безопасной. Отмечено, что 10% силиката полностью дезактивируют КОН. По сведениям других исследователей³⁶, добавка даже 2% силиката натрия делает щелочь неактивной.

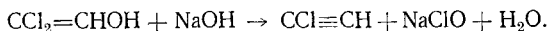
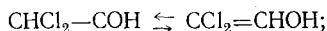
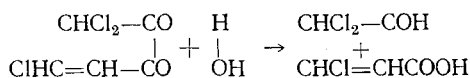
Галоидацетилены были получены также из некоторых полифункциональных галоидированных соединений. Такие соединения под действием щелочей выделяют галоидацетилен и одновременно претерпевают деструктивный распад с образованием других продуктов. Можно привести несколько работ, где авторы обсуждают механизм подобных реакций. Например, образование хлорацетилена при разложении β, β -дихлорвинилтрихлорсилана под влиянием водного КОН по Вагнеру и Пинесу³⁷ протекает ступенчато, через промежуточное образование карбаниона, который затем реагирует с растворителем и образует дихлорэтилен либо отщепляет ион хлора и дает хлорацетилен:



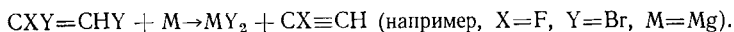
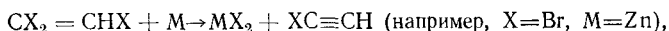
При действии спиртовой щелочи диметилдигалоидвинилкарбинолы разлагаются с образованием ацетона и моногалоидацетилена³⁸:



Согласно Цинке³⁹, разложение α -дихлорметил- β -хлорвинилдикетона при нагревании с избытком щелочи в токе водорода протекает следующим путем:

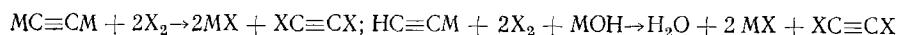


В. Дегалоидирование полигалоидэтанов или -этиленов металлом было использовано для получения моногалоидацетиленов:



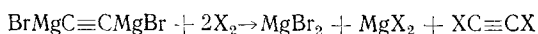
Фие и Франшимон⁴⁰ предложили препаративный метод получения *фторацетилена* (выход 80%) из дибромфторэтилена с магнием в тетрагидрофуране.

Г. Взаимодействие ацетиленидов металлов с галоидами и некоторыми их соединениями, содержащими отрицательную группу (например, с галоидцианами). Галойд занимает места обоих атомов водорода в ацетилене, независимо от того, один или два водородных атома были замещены металлом ⁴¹:



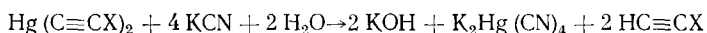
где X = Br, I. Основное применение данный метод нашел для получения диноацетиленов ^{5, 42-44}. По-видимому, к этому же типу реакций следует отнести описанное в литературе взаимодействие ацетиленида натрия с этиподгидрином ⁴⁵, однако выходы C_2I_2 при этом незначительны.

Д. Способ состоит в действии тех же реагентов, что и в методе Г, на ацетилендиметилбромид и также приводит к дигалоидацетиленам:

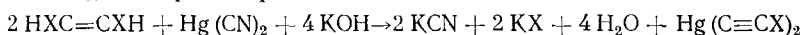


где X = Br, I.

Е. Способ заключается в разложении меркуримоногалоидацетиленов и является препаративным способом получения *бромацетилен* и *хлорацетилен* ⁴⁶:

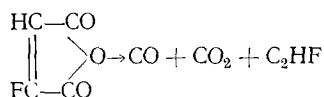


Исходные ртутные соли легко получают взбалтыванием соответствующих дигалоидэтиленов $\text{CHX}=\text{CHX}$ с цианистой ртутью в приблизительно 10%-ном растворе KOH:



Фитцджеральд ⁴⁷ показал, что только *цис*-1,2-дихлорэтилен образует при этом меркурбисхлорацетилен. Эта соль выделяет C_2HCl при действии конц. HCl. *Транс*-1,2-дихлорэтилен реагирует с щелочным раствором цианида ртути иначе. Автор выделил, по крайней мере, три продукта реакции, в том числе $\text{Hg}(\text{CCl}=\text{CHCl})_2$, который при кипячении с конц. HCl дает дихлорэтилен и HgCl_2 .

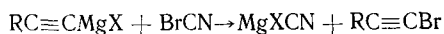
Ж. Деструктивное разложение различных галоидсодержащих соединений при нагревании, облучении и пр. C_2I_2 , C_2HCl , C_2Cl_2 были получены нагреванием бариевых солей иодпропиоловой ⁴⁸, β , β -дихлоракриловой ⁶ и трихлоракриловой ⁸ кислот соответственно. Образование C_2Cl_2 происходит при пиролизе четыреххлористого углерода ⁴⁹. Распад диброммуконовой кислоты приводит к образованию C_2HBr ⁵⁰. Из реакций этого типа с препаративной точки зрения наибольший интерес представляет способ получения *фторацетилен* пиролизом фтормалеинового ангидрида. Пиролиз проводят при 600—800°:



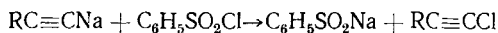
Выход C_2HF близок к теоретическому ¹⁰.

2. Синтез производных галоидацетиленов

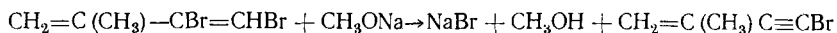
Описанными выше способами были синтезированы также некоторые производные галоидацетиленов. Так, Гриньяр с сотрудниками ⁵¹⁻⁵³ получили различные галоидацетилены типа $\text{RC}\equiv\text{CX}$ (X = Br, I):



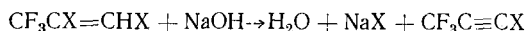
Бургель и Трюше⁵⁴ получили замещенные хлорацетилены по схеме:



Назаров и Бергельсон⁵⁵ синтезировали изопропенилбромацетилен дегидробромированием *цис*-3,4-дибромизопрена:

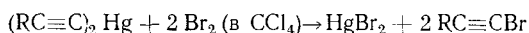


Взаимодействием 3,3,3-трифтор-1,2-дигалоидпропен-1 с расплавленным NaOH при повышенной температуре⁵⁶ были получены хлор- и бромтрифторметилацетилен:

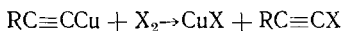


Для X=Cl температура реакции 280—290°, выход 19%; для X=Br — соответственно 180—190°, 27%.

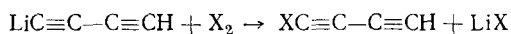
Эглинтон и Мак-Грей⁵⁷ получили 1-бромацетилены с выходами 80% действием брома на рутуторганические соединения:



Различные замещенные галоидацетилены $\text{RC}\equiv\text{CX}$ (R=Ag, —CH₂OH, —CH₂OAg, —CH₂OCOAg, алкены и др.; X=Br, I) были получены с выходами до 50—80% реакцией соответствующих ацетиленидов меди с галоидами (в растворителях)^{58—60}:

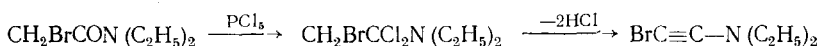


Аналогично были получены также хлор-, бром, и иоддиацетилены⁶¹:

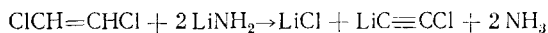


Дегидрогалоидированием фторгалоидэтиленов $(\text{CH}_3)_3\text{CHC}=\text{CBrF}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}=\text{CHF}$ получен *тре т.*-бутилфторацетилен⁶². Отметим, что последний способен самопроизвольно полимеризоваться, образуя интересные продукты полимеризации. Среди них найден 1,2,3-три-(*тре т.*-бутил)-трифторбензол и другие фторированные производные валентных изомеров бензола^{62, 63}.

Интересный синтез диэтиламинобромацетилена описали Цмур и Иваник⁶⁴:



Литиевая, натриевая и кальциевая соли хлорацетилена получаются, как показал Фие⁶⁵, взаимодействием амида металла с *цис*- или *транс*-дихлорэтиленом в жидком аммиаке:



3. Аналитическое определение галоидацетиленов

Методы анализа галоидацетиленов освещены в литературе весьма ограниченно. Описан способ количественного анализа бромацетиленов, основанный на специфическом методе выделения галоида, который инертен к обычному гидролизу. Ходкевич, Кадью и Прево⁶⁶ приводят два варианта этого способа.

По первому варианту 1-бромацетилен обрабатывают смесью ацетиленового соединения с незначительным количеством сульфата Cu^{II}, восстановителя (сульфат гидроксилamina) и органического основания (например, этиламина) в водно-метанольной среде.

По второму варианту 1-бромацетилен вводят в реакцию с CuSO_4 и этиламином в той же среде. В результате в обоих случаях бром переходит в ионное состояние и определяется аргентометрически. Результаты анализа воспроизводимы с точностью до 1—2%. Оба варианта применимы также для определения иода в 1-иодацетиленах, но для анализа хлорацетиленов пригоден только второй вариант.

Содержание дихлорацетилена Видманн⁶⁷ определял прибавлением к эфирному раствору C_2Cl_2 избытка 1/10 *N* раствора иода в CCl_4 . Реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов на дневном свете, после чего неприсоединившийся иод титровали тиосульфатом. Автор нашел также, что между содержанием дихлорацетилена и показателем преломления, а также плотностью эфирных растворов C_2Cl_2 существует линейная зависимость^{36, 68}. Отт использовал для анализа способность C_2Cl_2 реагировать с некоторыми веществами с образованием красителей. Например, эфирный раствор C_2Cl_2 прибавляли к горячему спиртовому раствору хинальдиниодэтилата, и образующийся синий полиметиновый краситель осаждали перхлоратом. Аналогично получались красители с 2-метилбензтиазолом и соответствующими соединениями селена⁶⁸.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОИДАЦЕТИЛЕНОВ

1. Общая характеристика

За исключением фторацетилена, галоидированные ацетилены обладают отвратительным запахом.

При обычных условиях C_2HBr , C_2HCl и C_2HF — бесцветные газы; C_2HI , C_2Cl_2 , C_2Br_2 — жидкости, и C_2I_2 — твердое вещество.

При комнатной температуре и давлении 3 атм C_2HBr конденсируется в бесцветную жидкость³. Водные и спиртовые растворы C_2HBr и C_2HCl светятся в темноте и дают сильную озоновую реакцию^{69, 70}. Скрытая теплота испарения C_2HBr составляет 58 кал/град, для C_2HCl она равна 89 кал/град⁷⁰. Значения упругости паров C_2HBr в пределах от $-58,7^\circ$ (27,4 мм) до $-1,2^\circ$ (610 мм), а также C_2HCl в пределах от $-68,0^\circ$ (111,7 мм) до $-35,9^\circ$ (636,9 мм) (см.⁷¹).

Значения упругости пара C_2HF для различных температур от -150° (26 мм) до $-109,8^\circ$ (543 мм) (см.⁴⁰). Значения некоторых термодинамических величин: приведенного термодинамического потенциала, энтропии, изменения энтальпии, константы равновесия диссоциации или ионизации, вычисленные для C_2HF и C_2F_2 в интервале температур от 293,15° до 6000° К см.⁷². Необычайно низкая температура кипения фторацетилена свидетельствует о наличии в нем лишь слабых водородных связей.

Диiodацетилен легко летуч уже при комнатной температуре⁷³. Значения некоторых термодинамических функций: теплосодержания, свободной энергии, энтропии, теплоемкости, вычисленные для этого соединения в пределах температур от 373,16 до 1000° К, — см.⁷⁴. Кристаллическую решетку твердого диiodацетилена изучали методами рентгеноструктурного анализа. О результатах этих исследований см.^{75, 76}.

В последнее время аналогичные термодинамические функции были вычислены для C_2HBr , C_2HCl , C_2HF и их дейтерированных производных на основе модели жесткого ротатора и гармонического осциллятора, в пределах температур 100—2000° К. Вычислены также средние амплитуды колебаний для молекул тех же соединений и молекулярные поляризуемости⁷⁷. Рассчитанные значения последних для C_2HBr , C_2HCl , C_2HF оказались равными соответственно 59,3203; 50,4078; 31,8698 $\text{см}^3 \cdot 10^{-25}$

Найденные величины для C_2HBr и C_2HCl составили соответственно 68, 1559 и 56,6645 $см^3 \cdot 10^{-5}$.

Вычисленная Лемулем⁷⁸ теплота сгорания дибромацетилена равна 260 ккал/моль и теплота образования 71,4 ккал/моль. Паскаль⁷⁹ приводит найденные им экспериментально значения молекулярной магнитной

ТАБЛИЦА 1

Физические свойства галоацетиленов

Галоацетилен	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Дипольн. момент, D	Растворимость	
				в воде	в органич. растворителе
Бромацетилен	—	-2^{70} $4,7 \pm 0,1^{71}$	0^{89}	растворим ^{3,4,70,93}	растворим в спирте ^{4,93} оч. хор. растворим в $C_2H_2Br_2^3$
Хлорацетилен	—	от -32 до -30^{69} $-29,6 \pm 0,1^{71}$	$0,44^{89}$	растворим ⁶⁹	растворим в спирте ⁶⁹
Иодацетилен	—	32^9	—	—	—
Фторацетилен	от -165 до -160^{11}	-104^{11} $-104,3^{40}$ -105^{87}	$0,75 \pm 0,01^{90}$ $0,73^{91}$	не растворим	растворим в серном эфире
Диiodацетилен	$74^{80,81}$ $77-78^{82,83}$ $78^{42,73}$ $78,5-78,9^{44}$ $\sim 80^{26}$ $81^{25,43,82}$ 82^{84-86}	$98/4$ мм разл. со взрывом ⁴⁴	$0,33 \cdot 10^{-18}$ <i>e. s. u.</i> ⁹²	не растворим ⁴⁴	растворим в обычных органических растворителях ^{43, 73,80}
Дибромацетилен	от -25 до -23^{19}	76^{33} $76-76,5^{88}$ 80^7	—	не растворим ⁷	растворим во многих органич. растворителях ⁷
Дихлорацетилен	от -68 до -64^{21} от -66 до $-64,2^{19}$	32^{21} $32-33/748$ мм ¹⁹	— —	не растворим не растворим	растворим в тетра-хлорэтано ³⁴ ; серном эфире ^{33,34}

Примечание: более мелким шрифтом над строкой приведены ссылки на литературу.

восприимчивости дибромацетилена и дихлорацетилена: $748 \cdot 10^{-7}$ для C_2Br_2 и $526 \cdot 10^{-7}$ для C_2Cl_2 . Вычисленные значения равны соответственно $767,5 \cdot 10^{-7}$ и $548 \cdot 10^{-7}$.

Важнейшие физические константы и некоторые физико-химические свойства галоидированных ацетиленов представлены в табл. 1.

2. Горючесть и взрываемость

Большинство изученных галоидированных ацетиленов способно самопроизвольно загораться на воздухе, а также при нагревании. Часто при соприкосновении с кислородом воздуха они взрывают с большой силой, что делает работу с ними трудной и опасной. Бромацетилен горит на воздухе пурпурным коптящим пламенем^{1-3, 50}. С чистым кислородом

взрывает с пламенем и обильным выделением углерода³. Некоторые авторы⁷¹ считают, что C_2HBr не может быть смешан с кислородом при повышенном давлении без взрыва. Хлорацетилен также загорается и взрывает при соприкосновении с воздухом^{6, 46, 69, 94}. Недостаточно разбавленный водородом — взрывает с образованием углерода, при недостатке воздуха — воспламеняется и горит с выделением сажи. Нижние пределы взрываемости с кислородом при 100°: для C_2HCl 0,6—2,0 мм давления, и для C_2HBr 2,5—4,5 мм. Присутствие аргона, азота и гелия влияет на этот предел для C_2HCl . Возгорание C_2HBr ингибируется прибавлением CS_2 , C_2H_4 или SO_2 ⁷¹. Фторацетилен в газовой фазе устойчив на воздухе и лишь при зажигании струи газа спокойно горит голубым пламенем^{10, 11, 40}. Фие и Франшимон сообщают, что они не наблюдали взрывов C_2HF ни в каком агрегатном состоянии⁴⁰. Другие исследователи^{10, 87} указывают, что жидкий фторацетилен сильно взрывает по невыясненным причинам. Эти указания подтверждаются опытом работы с ним авторов настоящей статьи. Имеются данные¹⁰, что в твердой фазе C_2HF не взрывает. Диодацетилен разлагается на элементы с сильным взрывом при нагревании до 80—100°^{87, 95}. По другим сведениям разложение со взрывом наступает между 121 и 128°; отмечен также взрыв C_2I_2 при перегонке в вакууме (4 мм, 98°)⁴⁴. Ешке⁹⁶, сообщил о взрыве сухого продукта при наработке по Францену. C_2I_2 вспыхивает иногда даже при низких температурах⁴⁴, и взрывает при механическом ударе, трении. Описан случай сильного взрыва с тяжелым ранением при попытке раздавить кристаллы C_2I_2 пестиком⁹⁷. Дибромацетилен загорается на воздухе и горит красным коптящим пламенем⁸⁸; очень сильно взрывает при нагревании, разлагаясь с образованием углерода^{7, 19}, а также соприкасаясь с кислородом; взрывает даже в атмосфере CO_2 или N_2 , содержащих следы кислорода³³. Дихлорацетилен сильно взрывает при соприкосновении с воздухом^{19, 34}, а также при умеренном нагревании¹⁹; разбавленный азотом — загорается на воздухе⁹⁸. Без доступа воздуха разлагается со взрывом при 130°²⁷.

3. Физиологическая активность

Сведений о токсичности иодацетилена и фторацетилена не опубликовано. Все другие моно- и дигалоидацетилены, известные в настоящее время, являются веществами, обладающими сравнительно высокой токсичностью. Сабанев⁴ и Неф⁹³ сравнивают бромацетилен по токсичности с фосфором. Ингольд указывает⁶⁹, что ингаляция даже следов хлорацетилена вызывает очень неприятные ощущения. Диодацетилен в парах сильно разъедает глаза⁴³ и слизистые^{1, 73}; при этом всегда следует учитывать его высокую летучесть^{43, 73}, он является сильным ядом для микроорганизмов и эффективным ингибитором гниения, по силе действия к нему близок только чрезвычайно ядовитый иодциан⁷³, но не находит применения для борьбы с гниением из-за высокой токсичности и отвратительного запаха. Меберт⁹⁹ установил, что подкожное введение 0,2—0,3 г диодацетилена кроликам весом 1,5—2,0 кг в течение двух дней приводит к летальному исходу, вызывая отек легких. Лоев¹⁰⁰ изучал токсическое действие диодацетилена в разведениях 1:5 000, 1:10 000, 1:20 000, 1:100 000 и 1:1 000 000 на бактериях (*Bac. subtilis*, *Bac. fluorescens liquefaciens*), грибах (споры пенициллина, *Aspergillus*), дрожжах, низших водорослях (диатомы, *Oscillarien*, *Spirogyra*), инфузориях *Flagellaten*, а также *Zimnaen*, *Copepoden*, *Nematoden* и *Rotatorien*. Автор нашел при этом, что в присутствии диодацетилена, даже в очень большом разведении, все микроорганизмы не развивались либо теряли

подвижность, но в большинстве случаев погибали. Из позвоночных животных им проведены испытания на мышах и морских свинках. При введении подкожно или *per os* C_2I_2 действует медленно из-за плохой растворимости, однако вдыхание паров приводит к быстрой гибели животных.

Ингаляция паров дибромацетилена вызывает сильную продолжительную головную боль^{33, 88}, ощущение слабости⁸⁸, затрудненное дыхание и заметное ослабление памяти³³.

Дихлорацетилен проявляет свою токсичность весьма специфично⁶⁸. При ингаляции эфирного соединения дихлорацетилена мыши погибали от паралича дыхания³⁵.

Отт и Боссаллер¹⁰¹ в работе, посвященной химическим превращениям дихлорацетилена, указывают, что «низшие алифатические алкилхлорацетилены, по-видимому, оказываются очень ядовитыми соединениями, действие которых вызывает длительное расстройство нервной системы. Оно проявляется в слабости ног, удерживающейся в течение недели, причем некоторое время хождение вообще невозможно. Наступает также временное явление паралича зрительных нервов».

4. Строение молекул. Спектры

Нефф^{43, 93} высказал мнение, что моно- и дигалоидацетилены имеют не линейную, а ацетилиденовую структуру: $XHC \equiv C$ или $X_2C \equiv C$ с двухвалентным атомом углерода, который и придает этим соединениям специфические свойства. Такого взгляда придерживались в дальнейшем Лаврие³³, Некрасов⁸⁸. Другие исследователи — Лемуль¹⁰², Уард¹⁰³, Бильтц¹⁰⁴, Отт³⁴ высказывались в пользу линейного строения галоидацетиленов, главным образом на основании изучения их химических свойств. По Ингольду⁶⁹ моногалоидацетилены являются таутомерными соединениями, так как имеют подвижный ацетиленовый атом водорода: $XC \equiv CH \rightleftharpoons XHC \equiv C$. Свойства хлорацетилена, резко отличающие его от ацетилена, он объясняет тем, что у хлорацетилена (как и у бромацетилена) это равновесие при обычной температуре больше смещено в сторону ацетилиденовых структур, чем у ацетилена. Дигалоидацетилены, согласно Ингольду, обладают устойчивыми ацетилиденовыми структурами. Хауэлл и Нойс¹⁰⁵ считали, что свойства диодацетилена легко объяснить, если принять, что атомы иода в этом соединении являются положительными, и нет необходимости прибегать к двухвалентному атому углерода Нефа.

В более поздних работах возражения против ацетилиденовых структур стали выдвигать на основании результатов изучения галоидацетиленов физическими методами. Так, Сиджвик¹⁰⁶ подвергает сомнению существование ацетилиденовых структур на том основании, что конечный атом углерода в таких молекулах имеет только валентный секстет. Он считает, что спор о строении диодацетилена разрешился в пользу линейной структуры его молекулы, так как дипольный момент для этого соединения был найден равным $0,33 D$, т. е. близким к нулю. Глоклер и Морель¹⁰⁷ на основании изучения спектра комбинационного рассеяния диодацетилена в спиртовом растворе вначале пришли к выводу о линейной структуре¹⁰⁷, а в более поздней работе¹⁰⁸ — о нелинейной структуре этого соединения. Однако Клевеленд и Мейстер¹⁰⁹, сопоставляя результаты, полученные ими при исследовании колебательного спектра диодацетилена с данными других авторов, снова пришли к линейному, симметричному строению этого соединения. Изучению спектров диодацетилена были посвящены также работы других авторов^{110–112}. Некоторые результаты, полученные при этих исследованиях, отражены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Галоацетилен	Частоты связей, найденные в ИК спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, см ⁻¹			Длина связей в молекуле, Å			Силовые константы связей в молекуле, дин/см·10 ³			
	C—H	C≡C	C—X	C—H	C≡C	C—X	C—H	C≡C	C—X	
Бромацетилен	3325 ²³	2085 ²³	618 ²³	1,0587 ^{23,114}	1,20±0,04 ⁸⁹	1,80±0,03 ⁸⁹	5,85 ^{23,122}	15,7 ²³	4,6 ²³	
Хлорацетилен	3340 ²³	2110 ²³	756 ^{23,113}	1,0587 ^{23,114}	1,211±0,001 ²³	1,632±0,001 ¹¹⁵	5,85 ^{23,122}	15,8 ²³	5,4 ²³	
	3319 ¹¹³	2109 ¹¹³		1,052±0,001 ¹¹⁵	1,21±0,04 ⁸⁹	1,68±0,04 ⁸⁹		>15,0 ¹¹⁸	5,0 ¹¹⁸	
					1,211 ^{115,117,118}	1,630 ¹¹⁸				
Иодацетилен	3320 ²⁴	2075 ²⁴	около 629 ²⁴	1,055 ¹¹⁶	1,203 ¹¹⁶	1,988 ¹¹⁶				
Фторацетилен	3330 ^{10,11}	2210 ^{10,11}	1000—1100 ^{10,11}	1,0587 ^{23,114}	1,2054 ²³	1,275 ²³		15,85 ^{23,114}	8,8 ²³	
	3333 ⁴⁰	2255 ²³								
		2245 ²⁴	1055 ²³		1,198 ⁹⁰	1,279 ⁹⁰	5,85 ^{23,122} 6,06 ²⁴	15,8 ²⁴	8,64 ²⁴	
	3355 ²³	2092	1064 ²⁴	1,053 ⁹⁰		1,280 ⁴⁰				
	3370 ²⁴	2118	1052,1077 ⁴⁰		1,20 ²³					
		2247 2222								
Диiodацетилен	—	2109 ¹⁰⁷	627 ¹⁰⁷	—	1,18 ^{74,119}	2,03 ^{74,119}	—	—	—	
Дибромацетилен	—	—	—	—	1,18 ¹¹⁹	1,84 ¹¹⁹	—	—	—	
Дихлорацетилен	—	—	—	—	1,195 ^{120,121}	1,64 ¹²⁰	—	—	—	
					1,18 ¹¹⁹	1,640 ¹²¹				
						1,75 ¹¹⁹				

Примечание см. табл. 1

Де Ласло¹¹⁹ изучал структуры C_2I_2 , C_2Br_2 и C_2Cl_2 электронографическим методом в газовой фазе и пришел к заключению о линейной структуре двух первых соединений. Однако для дихлорацетилена, по мнению автора, опытные данные согласуются с ацетилиденовой структурой. Исследование кривой радиального распределения привело его к выводу, что дихлорацетилен представляет собой смесь, содержащую не более 20% молекул с линейной структурой. Отличие в строении C_2Cl_2 , по мнению Де Ласло, проявляется, возможно, и в некоторых его химических свойствах. Например, C_2Cl_2 в отличие от диод- и дибромацетилена неизменно взрывает в контакте с воздухом, при окислении образует фосген и пр.

Данные других авторов, исследовавших дихлорацетилен тем же методом, совершенно не согласуются с результатами Де Ласло. Так, Хассель и Фирфолл¹²³ нашли выводы Де Ласло о структуре C_2Cl_2 ошибочными, и на основании анализа экспериментальных данных заключили, что молекулы его линейны, симметричны и соответствуют формуле $Cl-C\equiv C-Cl$. К тому же выводу пришли Хассель и Таарланд¹²⁰, а также Финбак и Хассель¹²¹, тоже изучавшие молекулярную структуру C_2Cl_2 электронографическим способом.

Линейное строение бромацетилена и хлорацетилена было доказано методом дифракции электронов²³. Данные микроволновой спектроскопии подтвердили линейность молекулы хлорацетилена¹¹⁵ и показали аналогичную структуру для фторацетилена²³.

Строение иодацетилена до последнего времени не изучено.

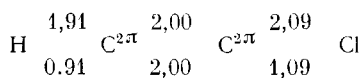
В настоящее время известны ИК спектры для всех моногалоидацетиленов. ИК спектры газообразных C_2HF , C_2HBr , C_2HCl и их дейтерированных производных были изучены и опубликованы в обстоятельной работе Хунтом и Вильсоном²³, и в последнее время также Нагараяном и Хариараном⁷⁷. Исследованию ИК спектров C_2HF , C_2DF и C_2HI посвящена работа Броуна и Тайлера²⁴. ИК спектр фторацетилена был рассмотрен также в работах других авторов^{10, 11, 40}.

В ИК спектрах дейтерированных моногалоидацетиленов наблюдается смещение частот связей в длинноволновую область спектра. Силовые константы связей C —галойд в этих молекулах значительно больше, чем в соответствующих галоидэтанах, и являются по существу такими же, как в галоидцианах, а длины связей C —галойд немного ($\sim 10\%$) короче, чем в соответствующих галоидэтанах, но немного больше тех же связей в галоидцианах²³.

Уайт наблюдал переход $I=1\rightarrow 2$, происходящий в микроволновом спектре $DC\equiv CCl$, полученном с помощью спектрометра повышенной разрешающей способности, и обнаружил сверхтонкую структуру, обусловленную квадрупольным моментом дейтерия. В работах автора приводится измеренная им константа квадрупольного взаимодействия дейтерия, равная 175 ± 20 кГц, вычислен градиент поля на ядре дейтерия ($q=8,85\pm 0,9\cdot 10^{-14}$ эл. ст. ед.) и обсуждаются полученные результаты^{124, 125}.

Длины связей в молекулах галоидацетиленов были вычислены по данным микроволновой спектроскопии⁹¹, но главным образом при исследовании этих веществ методом дифракции электронов. В табл. 2 представлены частоты колебаний, найденные в ИК спектрах галоидированных ацетиленов, а также вычисленные значения длин и силовых констант связей в этих молекулах по данным работ различных авторов. Наблюдаемый в микроволновом спектре C_2HCl эффект Штарка оказался близким к вычисленному¹¹⁵.

Быков предложил схему расчета электронных зарядов связей, исходя из значений электроотрицательности атомов, и произвел расчет σ - и π -электронных зарядов связей в молекуле хлорацетилена; такой расчет дает:



(нижняя строка — для π -электронов) ¹²⁶.

Анно и Садо ¹²⁷ нашли, что зависимость между длиной и порядком связи C—Cl в молекуле хлорацетилена выражается соотношением, подобным выведенному ранее Коулсоном для C—C-связей ¹²⁷.

Анализ данных ИК и микроволнового спектров хлорацетилена приводит некоторых исследователей к заключению, что связь C—Cl несет некоторую степень двоевязности, что объясняют резонансом структур $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{H}-\text{C}=\text{C}=\overset{+}{\text{Cl}}$ ^{113, 115}. Сравнение хлорацетилена с хлористым метилом показывает, что с переходом к хлорацетилену длина C—Cl-связи уменьшается с 1,786 Å (в CH_3Cl) до 1,632 Å (в C_2HCl); при этом силовая константа этой связи резко возрастает, приблизительно на 45%. Анализируя этот факт, Дючесн ¹¹⁸ находит, что концепция резонанса оказывается здесь недостаточной, так как ею можно объяснить увеличение силовой константы связи только приблизительно на 15%. Автор полагает, что это явление объясняется большим значением величины интеграла перекрывания орбит хлора и углерода.

Аналогичную тенденцию проявляет и связь C—F во фторацетилене ^{23, 24, 40}. Об электронной структуре C_2HF и C_2HCl см. ¹²⁸.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГАЛОИДАЦЕТИЛЕНОВ

Все галоидацетилены относятся к числу очень реакционноспособных веществ. Они энергично присоединяют галоиды, различные нуклеофильные реагенты, полимеризуются. Моногалоидацетилены вступают в реакции, связанные с наличием подвижного ацетиленового атома водорода. Благодаря смещению электронов в сторону электроотрицательных атомов галоидов, водород в таких соединениях является более протонированным, чем в ацетилене. По этой причине они легко вступают в реакции с веществами основного характера.

Как уже упоминалось, Хауэлл и Нойс ¹⁰⁵, возражая против ацетиленовых структур Нефа, высказали мнение о положительном характере галоида в молекулах галоидацетиленов. Хотя доводы, приводимые авторами в его обоснование, весьма спорны и в целом не составляют достаточно веской аргументации, такая точка зрения представляется вполне обоснованной, принимая во внимание сильный $-I$ -эффект группы $\text{C}\equiv\text{C}$. Последнее можно показать следующим образом.

Петро ¹²⁹ рассмотрел вопрос о влиянии гибридизации атома углерода на полярность связи. При переходе от sp^3 -гибридизации к sp^2 и sp электроотрицательность атома углерода существенно возрастает. Это приводит к соответствующему возрастанию дипольного момента H—C связи:

$$\text{H}-\text{C}(sp^3) = 0,31$$

$$\text{H}-\text{C}(sp^2) = 0,63$$

$$\text{H}-\text{C}(sp) = 1,05$$

Особый интерес представляет предсказание направления поляризации связи C—галоид в молекулах галоидацетиленов (sp -гибридизация). Рассмотрим, например, хлорацетилен. Дипольный момент молекулы

хлорацетилен составляет 0,44 D. Дипольный момент связи Н—С в C_2HCl равен 1,05 D. Так как величина дипольного момента молекулы значительно ниже дипольного момента связи Н—С, то исходя из того, что дипольный момент молекулы равен векторной сумме моментов $\equiv C-H$ и $\equiv CCl$, можно заключить, что в молекуле хлорацетилена, имеющей линейное строение, направление вектора $Cl-C$ противоположно вектору Н—С, т. е. связь имеет характер $\equiv \overset{-}{C}-\overset{+}{Cl}$. Аналогичные рассуждения, по-видимому, справедливы также для C_2HBr и C_2HF .

Известно, что соединения с положительными галоидами обладают некоторыми специфическими физическими и химическими свойствами^{130, 131}, которые встречаются также у галоидацетиленов. Так, галоидацетилены проявляют себя как соединения мало устойчивые и легко разлагаются со взрывом. Диодацетилен вытесняет иод из раствора иодистого калия, обменивает атома иода при гидролизе на водород, окисляет фенилгидразин с выделением азота. Некоторые другие реакции галоидацетиленов^{132, 133} также могут быть объяснены с точки зрения представления о положительном характере атома галоида.

Мы сочли целесообразным классифицировать реакции галоидацетиленов следующим образом: 1) реакции по тройной связи, 2) реакции обмена водорода, 3) реакции обмена галоидов, 4) разложение галоидацетиленов; реакции окисления, 5) молекулярные соединения галоидацетиленов.

1. Реакции по тройной связи

а. Реакции с галоидами и галоидоводородами

Бромацетилен^{2, 3}, хлорацетилен^{6, 19, 39} и фторацетилен^{10, 11} энергично реагируют с бромом, присоединяя две молекулы последнего: $CH\equiv \equiv CX + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2 - CXBr_2$. Бромацетилен присоединяет HI и HBr. В последнем случае образуется *транс*-дибромэтилен¹³⁴. В американском патенте¹³⁵ указано на возможность получения фтористых соединений реакцией хлорацетилена с HF в присутствии BF_3 при 70—250°, но состав образующихся продуктов не приведен.

Диодацетилен, присоединяя свободные хлор и бром по тройной связи, обменивает при этом также оба атома иода. Например, гексахлорэтан получается с хорошим выходом при взаимодействии хлора с твердым диодацетиленом^{44, 105} или при пропускании сухого хлора в хлороформенный раствор этого вещества⁷³. При многодневном стоянии с бромом в закрытом стеклянном сосуде C_2I_2 превращается в гексабромэтан⁷³. В хлороформенном растворе при температуре ~0°, бром присоединяется сразу. Продукт реакции представляет собой смесь, состоящую из $ICBr=ICBr$ (80%), $CI_2=ICBr$ (10%) и $CBr_2=ICBr$ (10%)⁴³. При обработке эфирным раствором иода диодацетилен гладко переходит в периодэтилен⁴³. Важную роль при этом играют растворитель и температура. Например, в бензоле реакцию проводят при нагревании в течение одного часа⁴⁴, в кипящем толуоле присоединение двух атомов иода происходит моментально^{20, 73}. Однако эквивалентные количества иода и диодацетилена в сероуглероде соединяются (в отсутствие света) лишь через несколько дней^{73, 136}. Реакция очень сильно ингибируется кислородом¹³⁷.

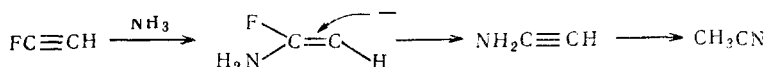
Дибромацетилен при действии брома (без растворителя или в среде эфира) переходит в тетрабромэтилен с выходом 89%^{19, 88}. Присоединяет также одну молекулу иода, превращаясь в симметричный дибромдиодэтилен с выходом 82,5%¹⁹. При действии иодистоводородной кисло-

ты, наряду с дибромидэтиленом $\text{CBrI}=\text{CHBr}$ получается также дибромидиодэтилен. С HI , не очищенной от свободного иода, практически получается только последний из указанных продуктов³³.

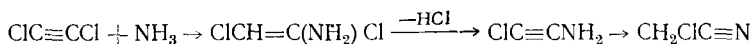
Дихлорацетилен присоединяет элементарный хлор с образованием гексахлорэтана. С бромной водой получается тетрабромдихлорэтан¹⁹. С элементарным бромом без растворителя или в среде CCl_4 дихлорацетилен образует симметричный дихлордибромэтилен³⁴. Он медленно реагирует с разбавленным эфирным раствором иода, причем присоединяется одна молекула иода и образуется дихлордидиодэтилен^{34, 35}. В CCl_4 та же реакция протекает быстро³⁵.

б. Реакции с аммиаком и аминами

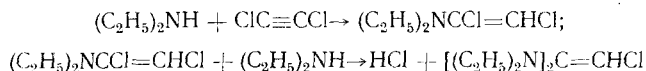
Хлорацетилен не реагирует с аммиаком. С диэтиламино в среде серного эфира медленно образует диэтилформамид и хлоргидрат диэтиламина. С анилином вступает в реакцию только при $150-160^\circ$, образуя наряду с хлоргидратом анилина индол¹³⁸. Фторацетилен реагирует с жидким аммиаком, образуя фтористый аммоний и ацетонитрил. Механизм реакции по Фие и Франшиму⁴⁰ заключается в нуклеофильном присоединении амид-ионов по тройной связи с последующим элиминированием фтор-аниона; предполагается промежуточное образование аминоклетены:



Дихлорацетилен в эфирном растворе реагирует с газообразным аммиаком, образуя хлористый аммоний и хлорацетонитрил с хорошим выходом. Предполагается промежуточное образование хлораминоклетены¹³⁹:



С первичными аминами C_2Cl_2 наряду с хлоргидратом основания образует с хорошим выходом аминоклетены¹³⁹, аналогичные полученным ранее другими авторами из тетрабромэтана или трихлорэтилена с анилином и другими ароматическими аминами^{140, 141}. С $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ образуется асимметричный 1,1-бис-(диэтиламино)-2-хлорэтилен¹³⁸:

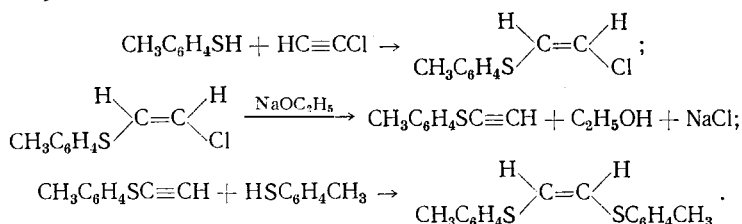


Пропусканием C_2Cl_2 в избыток $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ получена четвертичная аммониевая соль, которая была переведена в перхлорат, хлороплатинат и также охарактеризована соединением с хлорным золотом¹³⁹.

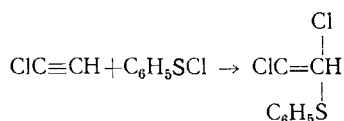
в. Реакции с сернистыми, ртутными и другими реагентами

Хлорацетилен в присутствии иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ присоединяет *p*-толуилтиол с образованием *цис*-1,2-бис-(*p*-толуилмеркапто)этена (77,4%) и *цис*-1-хлор-2-(*p*-толуилмеркапто)этена (20,3%). При этом образуются также следы *p*-толуилмеркаптоацетилена¹⁴². Первоначально возникающий продукт присоединения *цис*-1-хлор-2-(*p*-толуилмеркапто)этен в результате дегидрогалогенирования переходит в *p*-толуилмеркаптоацетилен, который затем также взаимодействует с *p*-толуилтиолом. При этом

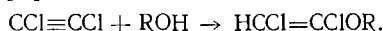
происходит *транс*-нуклеофильное присоединение последнего по тройной связи с образованием *цис*-1,2-*бис*-(*p*-толуилмеркапто)этена¹⁴³:



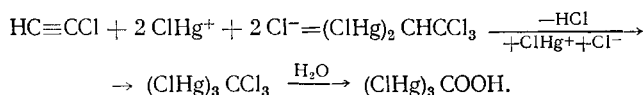
Такой механизм реакции подтверждается тем, что при обработке *цис*-1-хлор-2-(*p*-толуилмеркапто)этена этилатом натрия в спиртовой среде получен *цис*-1-этоксид-2-(*p*-толуилмеркапто)этен¹⁴⁴. Взаимодействием хлорацетилен с бензолсульфенхлоридом¹⁴⁵ в эфире получен *транс*-2-фенилмеркапто-1,2-дихлорэтен с выходом 38%:



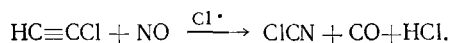
При взаимодействии фторацетилен с тиофенолом происходит нуклеофильное присоединение последнего с образованием 1-тиофенил-1-фторэтилена¹⁴⁶. Присоединением тиофенола к дихлорацетилену в спиртово-эфирном растворе получен *цис*-2-фенилмеркапто-1,2-дихлорэтилен, наряду с *цис*-2-этоксид-1,2-дихлорэтиленом в качестве побочного продукта¹⁴⁵. В присутствии алкоголятов дихлорацетилен присоединяет спирты без отщепления галоида, с образованием α , β -дихлорвиниловых эфиров¹³⁹:



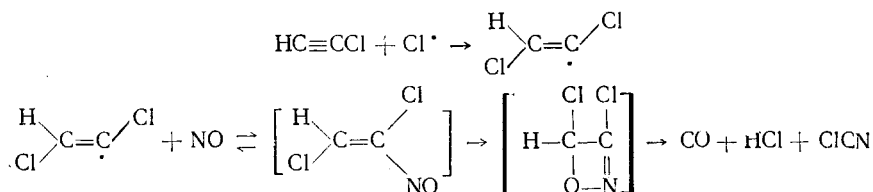
Хлорацетилен, взаимодействуя с водным раствором сулемы, дает *трис*-(хлор-меркур)уксусную кислоту $(\text{ClHg})_3\text{CCOOH}$ ⁴⁶. Предполагается следующий механизм реакции:



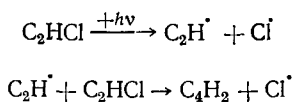
Шервуд и Гуннинг¹⁴⁷ описали интересную реакцию хлорацетилен с окисью азота, индуцируемую хлор-радикалом, приводящую к разрыву тройной углеродной связи:



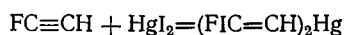
Разреженную смесь C_2HCl , NO и COCl_2 (источник радикалов хлора) авторы облучали ртутной кварцевой лампой при комнатной температуре через фильтр, отсекающий короткие волны. Приводится механизм реакции с предполагаемым образованием промежуточного продукта циклического строения:



Когда источником радикалов служил хлорацетилен — в продуктах реакции был найден также диацетилен:



Фторацетилен при пропускании в нейтральный раствор K_2HgI_4 присоединяет HgI_2 по тройной связи и образует с выходом более 90% (β -фтор- β -иод)-дивинилртуть — белое, хорошо кристаллизующееся вещество, с т. пл. 97° ¹⁴⁸:



Дихлорацетилен энергично реагирует с Na-малоновым эфиром. Для реакций пользуются раствором C_2Cl_2 в серном эфире. Реакционная смесь содержит наряду с хлорэтилен-бис-(малоновым) эфиром переменное количество продукта его гидрирования. При аналогичной реакции с Na-соединением диэтилового эфира этилмалоновой кислоты в качестве главного продукта реакции был получен хлорацетиленэтилмалоновый эфир $\text{ClC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (~55%). Было выделено также ~33% хлорэтилен-бис-этилмалонового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}=\text{CClC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; остаток (12%) представлял смесь эфира α -метил масляной кислоты (80%) и эфира α -хлорвинил масляной кислоты (20%) ¹³⁹. С диазоуксусным эфиром дихлорацетилен реагирует вяло; выделенный продукт соответствовал брутто-формуле $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Cl}$, но ближе не изучен ¹⁰¹. Присоединением NO_2 к дихлорацетилену был получен с хорошим выходом 1,2-дихлор-1-нитроэтилен ¹⁰¹; механизм этой реакции не изучен. Действие NO_2Cl (в эфире) приводит к 1,1,2-трихлор-2-нитроэтилену ¹⁴⁹. Взаимодействием дихлорацетилена с роданом в эфире получен 1,4-бис-(тиоциано)-бутен-2 с выходом 80%; механизм этой реакции также не выяснен ¹⁵⁰.

г. Полимеризация

Моногалоацетилены тримеризуются в симметричные тригалоид-бензолы, однако выходы обычно низки. Главную массу продукта реакции составляют при этом полимеры, строение которых не исследовалось.

Газообразный бромацетилен не полимеризуется, жидкий — полимеризуется. Свет и молекулярное соединение состава $[\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiBr}_2\cdot n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ являются катализаторами полимеризации ¹⁵¹. В жидкой фазе под действием света он через несколько часов желтеет и мутнеет, а через месяц почти полностью превращается в порошок цвета куркумы, лишь частично растворимый в органических растворителях. Трибромбензол составляет ~10% продуктов полимеризации ⁴.

Сополимеризацию C_2HBr с винилацетатом проводили в запаянных стеклянных ампулах, с выдержкой реакционной смеси в течение 11 дней на ярком солнечном свете ¹⁵². Полученный продукт представляет собой аморфное вещество коричневого цвета, растворимое в хлороформе и ацетоне. Сополимер разлагается при 101 — 102° и по анализу отвечает составу $[(\text{CH}_3\text{COOCHCH}_2)(\text{CHCBr})]_n$. Аналогично проведена сополимеризация со стиролом. Выделенные продукты реакции представляют собою окрашенные твердые вещества, которые по анализу и молекулярному весу отвечают сополимерам состава $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2)(\text{CHCBr})]_2$;

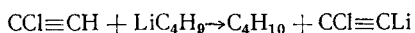
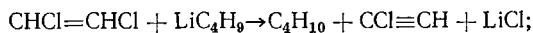
$[(C_6H_5CHCH_2)_2(CHClBr)]_2$; $[(C_6H_5CHCH_2)_4(CHClBr)]_3$ ¹⁵². Взаимодействием C_2HBr с октакарбонил кобальта получено твердое, неплавкое вещество, соответствующее брутто-формуле $C_3H_8BrCoO_6$ ¹⁵¹.

Хлорацетилен при освещении и нагревании 100-ваттной лампой полимеризуется уже в газообразном состоянии. При этом наряду с 1,3,5-трихлорбензолом образуется полимер, разлагающийся при 290°^{69, 153}.

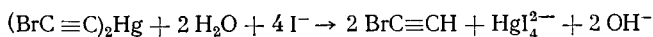
Фторацетилен самопроизвольно полимеризуется при комнатной температуре в отсутствие инициаторов полимеризации как на свету, так и в темноте¹¹, образуя коричневый порошок^{10, 11}, трудно растворимый в органических растворителях. Растворимость полимера указывает на его линейность, а цвет — на полиеновое, конъюгированное строение¹¹. При этом образуется также небольшое количество симметричного трифторбензола¹⁰. Дихлорацетилен при температуре ниже 130° превращается в смолистые продукты и гексахлорбензол²⁷. В серном эфире под действием света или при нагревании раствора на водяной бане под давлением также образуется гексахлорбензол наряду с другими продуктами¹³⁹. Другие авторы¹⁹ утверждают, что дихлорацетилен не чувствителен к свету.

2. Реакции обмена водорода

Бромацетилен и хлорацетилен образуют медные соли с аммиачным раствором закиси меди. Бромацетиленид меди, по-видимому, неустойчив и переходит в ацетиленистую медь^{13, 50}. Хлорацетиленид меди более устойчив, хотя быстро изменяется на воздухе: содержание меди в нем на 9% превышает теоретическое. Под действием HCl или KCN вещество выделяет хлорацетилен, что доказывает структуру $CCl \equiv CCl$ ^{6, 46}. Аналогично получен хлорацетиленид серебра^{6, 32, 39, 46, 69}, также выделяющий C_2HCl при действии HCl и KCN. Cu- и Ag-соли хлорацетилена взрывают сильнее соответствующих солей ацетилена, особенно Ag-соль, которая взрывает даже под водой⁶⁹. Литиевая соль хлорацетилена получается взаимодействием *цис*- или *транс*-1,2-дихлорэтилена с амидом лития, а также с Li-органическими соединениями, например, с *n*-бутиллитием в среде абсолютного эфира^{154, 155}:



Ртутные соли бромацетилена и хлорацетилена $(BrC \equiv C)_2Hg$, $(ClC \equiv C)_2Hg$ в отличие от хлорвинильных соединений не обладают свойствами квазикомплексных соединений. Они индифферентны к действию трифенилфосфина; водный и спиртовой растворы KCN или KI вызывают лишь гидролиз (алкоголиз) этих веществ с выделением галоацетилена:

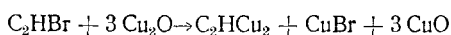


но не приводят к выделению элементарного углерода¹⁵⁶. Фторацетилен с водным раствором $AgNO_3$ образует желтую соль, также сильно взрывающую при нагревании или трении^{10, 11}.

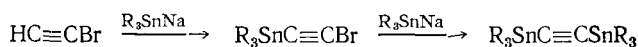
Деутерированные производные моногалоацетиленов $CBg \equiv CD$, $CCl \equiv CD$, $CF \equiv CD$ были получены повторным пропусканием C_2HBr , C_2HCl и C_2HF через слабо щелочную D_2O и очищены перегонкой. Обмен водорода на дейтерий достигал 70%^{23, 90}.

3. Реакции обмена галоида

Атом брома в бромацетилене при взаимодействии с аммиачным раствором закиси меди замещается на медь. Образование ацетиленида меди доказывается тем, что при действии HCl этот осадок выделяет чистый ацетилен⁵⁰. Разложение бромацетилена в начальной стадии этой реакции Ребуль описывает уравнением:

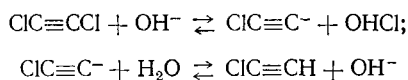


Завгородний и Петров полагают, что при взаимодействии бромацетилена с триалкилоловонатрием в среде жидкого аммиака подвижность атома водорода в молекуле C_2HBr превосходит подвижность атома брома. В результате реакции авторы получали триалкилоловоброацетилены наряду с бис-триалкилоловоацетиленами¹⁵⁷:

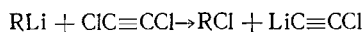


где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

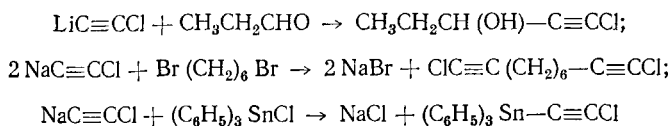
Изучение реакций дихлорацетилена показало, что первый атом хлора очень легко вступает в различные взаимодействия. Его активность в реакциях с аммиаком и аминами сравнима с активностью хлора в хлорангидридах¹³⁹, а Фие¹⁵⁴ говорит о нем как о «положительном, способном обмениваться на металл». Под действием спиртовой гидроокиси калия дихлорацетилен частично превращается в хлорацетилен и гипохлорит калия. Аренс¹³² представляет эту реакцию как нуклеофильное замещение хлорацетиленил-иона у хлора ионом гидроксид-иона:



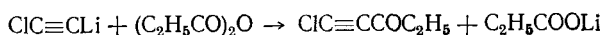
С литийорганическими соединениями дихлорацетилен почти количественно обменивает атом хлора на литий с образованием литиевой соли хлорацетилена⁶⁵:



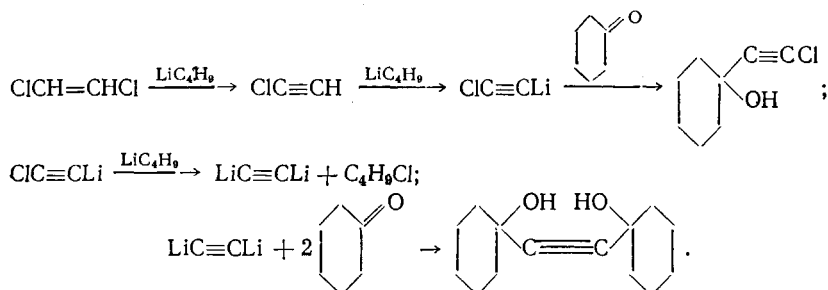
С помощью таких солей удастся вводить хлорэтильную группу в молекулы различных органических соединений⁶⁵, например:



При разложении $\text{LiC}\equiv\text{CCl}$ водой образуется хлорацетилен с выходом 85%¹⁵⁴, карбонизацией этой соли получена хлорпропиоловая кислота, реакцией с орто-угольным эфиром — этиловый эфир последней, а с ангидридами жирных кислот — хлорэтинилкетоны¹⁵⁵:



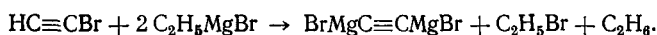
Реакция между циклогексаноном и $\text{LiC}\equiv\text{CCl}$ показывает, что оба атома хлора в дихлорацетилене могут быть последовательно замещены на литий¹⁵⁵:



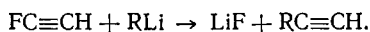
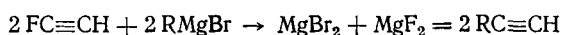
С AgNO_3 в воде или спирте дихлорацетилен образует чувствительный к свету осадок, состоящий, по-видимому, из C_2Ag_2 и AgCl ¹⁹. Дихлорацетилен, а также диiodацетилен обменивают оба атома галоида при взаимодействии с раствором Илосвая. Первый дает Cu_2C_2 ¹⁹, второй — смесь Cu_2I_2 и Cu_2C_2 ⁴².

Обмен атомов галоида в реакциях с металлоорганическими соединениями характерен для всех галоидацетиленов.

Бромацетилен с этилмагнийбромидом образует ацетилендимагний-бромид¹³²:

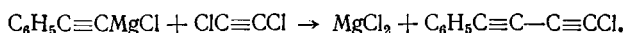


Фторацетилен взаимодействует с образованием 1-алкинов⁸⁷:



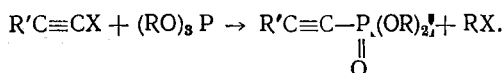
С бутиллитием и фениллитием получены соответственно гексин-1 и фенил-ацетилен⁴⁰, алкины получены также со многими другими Li-алкилами или гриньяровскими соединениями ($\text{R}=\text{CH}_3$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

Дихлорацетилен в эфирном растворе легко реагирует с Mg-органическими соединениями с образованием алкил- или арил-(1)-2-хлорацетиленов общей формулы $\text{ClC}\equiv\text{CR}$. Таким путем получены фенилхлорацетилен с выходом 70% и другие 1-хлорацетилены с выходами 40—52% ($\text{R}=p$ -толил, p -анизил, циклогексил, додецил)¹⁰¹, а также различные непредельные соединения, в том числе хлорфенилдиацилен¹⁵⁴:

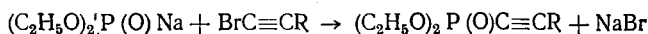


Взаимодействием $\text{ClC}\equiv\text{CR}$, в которых R — непредельные радикалы, с литий-органическими соединениями получены высоконепредельные соединения, например, дифенилоктатетраин, *цис*, *цис*-декадиен-(2,8)-диин-(4, 6).

Галоидацетилены $\text{RC}\equiv\text{CX}$ (главным образом с $\text{X}=\text{Br}$) легко при обычных условиях вступают в перегруппировку Арбузова с образованием эфиров ацетиленилфосфиновых кислот:



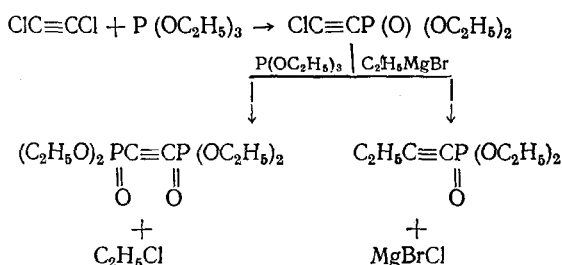
Выходы для $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ — 67%, для $\text{R}'=(-\text{CH}=\text{CH}_2)-$ 48%¹⁵⁸. Аналогичные продукты были получены также взаимодействием 1-бромацетиленов с натрий-диалкилфосфитом¹³³:



где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_6H_5 ; выходы 37—72%.

Ионин и Петров показали¹⁵⁹, что дихлорацетилен также легко реагирует с триалкилфосфитом. Атом хлора в образующемся диэтиловом эфире хлор-этинилфосфиновой кислоты является подвижным. Например, он замещается

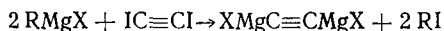
при действии второй молекулы трифенилфосфина, магнийорганического соединения и пр.:



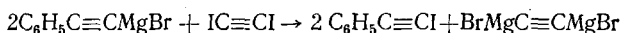
Диодацетилен реагирует с фенилгидразином, обменивая один атом иода на фенильный радикал²⁶:



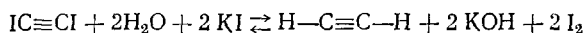
В реакциях с Mg-органическими соединениями оба атома иода обмениваются на остаток—MgX:



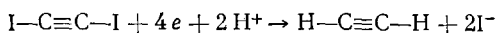
Таким образом, диодацетилен может быть использован в качестве иодирующего агента. Реакция осуществляется простым прибавлением эфирного раствора диодацетилена к эфирному раствору соединения Гриньяра при перемешивании и температуре 0°. Превращение идет без труда и с почти количественным выходом^{86, 97}. Поэтому диодацетилен становится полезным вспомогательным средством для препаративной органической химии. Таким методом, например, из фенилмагниибромида и диодацетилена получен иодбензол с выходом 95—97%. Аналогичной реакцией фенилацетиленмагниибромида с 1-фенил-2-иодацетиленом в присутствии CoCl_2 был получен дифенилдиацетилен с выходом 75%. Однако из фенилацетиленмагниибромида и диодацетилена таким путем не получается дифенилтриацетилен¹⁶⁰. Реакция идет так же, как и с другими магнийорганическими соединениями:



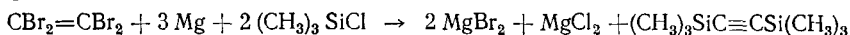
Оба атома иода в диодацетилене могут обмениваться на водород. Такой обмен происходит при взаимодействии с KI в нейтральном или слабнокислом водном растворе:



C_2I_2 в спиртовом растворе также превращается в ацетилен при действии цинковой пыли в разбавленной H_2SO_4 или амальгамы натрия. Также оба атома иода обмениваются на водород при электрохимическом восстановлении C_2I_2 на ртутном катоде. Реакция протекает по уравнению¹⁶¹:



Синтез ди-(триметилсилил)-ацетилена взаимодействием тетрабромэтилена с триметилхлорсиланом и металлическим магнием в среде тетрагидрофурана¹⁶² следует также отнести к рассматриваемым превращениям, поскольку реакция, несомненно, протекает через промежуточное образование дибромацетилена, с последующим обменом обоих атомов брома на триметилсилильные радикалы:



Действием галоидов на галоидацетилены можно осуществить обмен атомов галоида. Выше приведены данные об образовании гексахлор- и гексабромэтана из диодацетиленов. Ингольд⁶⁹ наблюдал образование диодацетиленов при пропускании хлорацетилена в бензольный раствор иода. Однако такие превращения сопровождаются другими реакциями, поэтому препаративного значения они не имеют.

4. Разложение галоидацетиленов. Реакция окисления

Различные авторы^{73, 163, 164} наблюдали разложение диодацетиленов на свету или при нагревании в растворителях, идущее по уравнению: $2C_2I_2 = C_2I_4 + 2C$. Изучение кинетики в различных растворителях (бензоле, хлороформе, спирте и др.) при 100 и 138° показало, что это — реакция первого порядка. Определен средний температурный коэффициент ее скорости, а также установлено, что влияние растворителя на константу скорости невелико. Реакция вызывается фиолетовой частью солнечного спектра⁸⁰ и катализируется HgI_2 .

Взрывообразное разложение галоидацетиленов при нагревании без растворителей происходит с выделением углерода. Бромацетилен и хлорацетилен разлагаются по уравнению^{6, 39}:

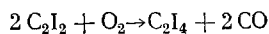


дигалоидацетилены — распадаются на элементы. Бромацетилен сгорает на воздухе в CO , CO_2 и HBr ⁹³. Лаврие³³ нашел, что при окислении в абсолютном спирте сухим кислородом дибромацетилен на 78,4% превращается в C_2Br_4 ($2C_2Br_2 + O_2 = C_2Br_4 + 2CO$); ~15,6% его окисляется в оксалилбромид и ~6,1% образует этиловый эфир дибромуксусной кислоты. На образование оксалилбромида при окислении C_2Br_2 кислородом воздуха указывает также Бильтц¹⁰⁴, приводя этот факт в качестве довода в пользу ацетиленовой структуры вещества. Однако более поздние работы не подтверждают данных Лаврие. Хауптманн пишет, что окисление дибромацетиленов кислородом в среде абсолютного спирта или не имеет места вовсе или происходит чрезвычайно медленно и не идет далеко. Штраус, Коллек и Хауптманн¹⁶³ полагают, что причину сильных взрывов C_2Cl_2 и C_2Br_2 со следами кислорода следует искать в природе продуктов присоединения кислорода, а не в самом процессе разложения при окислении. Другие авторы⁷¹ указывают, что окисление хлорацетиленов и бромацетиленов протекает по цепному механизму, а различие в окислении ацетиленов и галоидацетиленов C_2HX может быть приписано различной относительной устойчивости промежуточно возникающих при окислении перекисных соединений. Дихлорацетилен горит с образованием фосгена⁹⁸.

При осторожном окислении его, сильно разбавленного углекислотой, наряду с фосгеном получаются CO и CO_2 , и реакция может быть выражена уравнением³⁵:



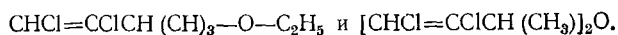
Одновременно образуется вещество общей формулы $(COCl)_x$, которое с анилином дает анилид. Однако структура его точно не установлена. При пропускании кислорода в 5—10%-ный эфирный раствор дихлорацетиленов были получены те же вещества в качестве главных продуктов реакции; образования оксалилхлорида при этом не наблюдалось³⁴. Диодацетилен в нейтральных растворах медленно окисляется на воздухе^{42, 43, 73}:



Ингольд⁶⁹ окислял хлорацетилен хлорноватистой кислотой и выделил хлоруксусную кислоту, хлоралгидрат и гидрат дихлорацетальдегида. При окислении диодацетилена концентрированной холодной HNO_3 ($d=1,4$) или хромовой кислотой (в CH_3COOH) образуются CO_2 и C_2I_4 , а холодной, дымящей $\text{HNO}_3 - \text{CO}_2$ — иод и триодвинилнитрат $\text{I}_2\text{C}=\text{C}(\text{I})\text{ONO}_2$ ⁴⁸.

5. Молекулярные соединения галоацетиленов

Такие соединения описаны для дихлорацетилена и диодацетилена. Отт и Пакендорф³⁵ нашли, что дихлорацетилен уже при обычных условиях образует с серным эфиром соединение с т. кип. $32,5^\circ$ при 743 мм. Эфир понижает автоокисление дихлорацетилена, и такое соединение при пропускании чистого кислорода не загорается, проявляет также большую стойкость к бром и озону. Оно содержит 62% C_2Cl_2 , что отвечает молярному соотношению компонентов, и разлагается водой, причем из-за частичной растворимости эфира в воде происходит воспламенение выделяющегося дихлорацетилена. Отт⁶⁸ показал важное значение этого соединения: в нем легко определяется содержание C_2Cl_2 методами объемного анализа, оно позволяет безопасно проводить различные опыты с дихлорацетиленом даже на лекциях. Последующие исследователи при работах с дихлорацетиленом обычно пользовались раствором его в эфире. В других условиях реакция C_2Cl_2 с эфиром протекает сложнее. При кипячении раствора под действием солнечного света или УФ лучей в присутствии катализаторов (перекись трет.-бутила, азо-бис-изобутиронитрил) взаимодействие приводит к образованию нескольких продуктов, главные из которых¹⁵⁰:

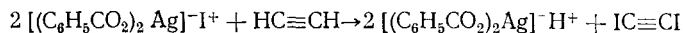


Аналогичные продукты (каждый в виде *цис*- и *транс*-изомеров) были получены с фторхлорацетиленом¹⁸.

Другие авторы указывают, что C_2Cl_2 реагирует с эфиром при комнатной температуре с образованием 1,2-дихлор-1-этоксипутена-1 и других ближе не изученных соединений²⁷.

Диодацетилен образует со вторичными и третичными аминами соединения: $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot (\text{C}_2\text{I}_2)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot (\text{C}_2\text{I}_2)_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot (\text{C}_2\text{I}_2)_2$ ²⁵. Кроме того, известно его соединение с 1,4-диоксаном¹⁶⁵ состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{I}_2$.

Прево указывает¹⁶⁶, что с комплексом $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Ag}]^-\text{I}^+$ иодацетилены образуют различные винилиодбензоаты. Тот же автор наблюдал интересную реакцию образования C_2I_2 при действии ацетилена на указанное комплексное соединение, протекающую, по его мнению, по уравнению:



Также обращает на себя внимание реакция, описанная Ньюлендом и Фогтом^{44, 167}. Авторы показали, что в среде жидкого аммиака иод способен замещать оба атома водорода в ацетилене, и таким путем можно получать C_2I_2 с хорошим выходом:



ЛИТЕРАТУРА

1. V. Sawitsch, Bull. de la Société Chimique, Séance du 27 avril, 1860; Ann., **119**, 182 (1861).
2. Reboul, Ann., **124**, 267 (1862).
3. Reboul, Ann., **125**, 81 (1863).
4. А. Сабанеев, ЖРФХО, **17**, 175 (1885); Ber., 18, ref. 374 (1885).
5. M. Berend, Ann., **131**, 122 (1864); **135**, 257 (1865).
6. Wallach, Ann., **203**, 83 (1880).
7. P. Lemoult, C. r., **136**, 1333 (1903).
8. Böeseken, Carrière, Verse Acad. Wetenschappen, Amsterdam, **22**, 1186 (1914).
9. V. Grignard, Tchéou Faki, C. r., **188**, 357 (1929).
10. W. J. Middleton, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 803 (1959).
11. А. Я. Якубович, К. М. Смирнов, С. С. Дубов, Хим. наука и пром., **4**, 551 (1959); К. М. Смирнов, А. Я. Якубович, авт. свид. СССР 121789 (18.08.1959).
12. Ам. пат. 2546997 (5.09.1947); С. А., **46**, 6137f (1952).
13. Ам. пат. 2831835 (22.04.1958); С. А., **52**, 14658f (1958).
14. J. Heicklen, V. Knight, U. S. Govt. Res. Rept., **39** (19), 23 (1964).
15. J. Heicklen, V. Knight, J. Phys. Chem., **69**, 2484 (1965).
16. L. Kevan, P. Hamlet, J. Chem. Phys., **42**, 2255 (1965).
17. N. Duling, Ам. пат. 3223740 (14.12.1965); С. А., 4938d (1966).
18. Материалы III Международн. симпоз. по химии фтора в Мюнхене, 28.08—2.09. 1965 г.
19. F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, Ber., **63**, 1868 (1930).
20. H. Biltz, E. Küppers, Ber., **37**, 4412 (1904).
21. F. Straus, L. Kollek, пат. ФРГ 495787 (17.04.1930); С., 1930, II, 1439.
22. I. G. Farbenindustrie, Англ. пат. 333946 (18.09.1930); С., 1931, I, 523.
23. G. R. Hunt, M. K. Wilson, J. Chem. Phys., **34**, 1301 (1961).
24. J. K. Brown, J. K. Tyler, Proc. Chem. Soc., **1961**, 13.
25. W. M. Dehn, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1598 (1911).
26. Dussol, Bull. soc. chim. France, [4], **35**, 1618 (1924).
27. R. Riemschneider, K. Brendel, Ann., **640**, 13 (1961).
28. R. Riemschneider, K. Brendel, Ann., **640**, 5 (1961).
29. Ch. Moureu, Bull. soc. chim. France, [3], **21**, 90 (1899).
30. B. N. Ghosh, J. Chem. Soc., **1915**, 1588.
31. G. Emschwiller, Bull. soc. chim. France, [5], **2**, 1625 (1935).
32. F. Lenze, L. Metz, Chem. Ztg., **56**, 921 (1932).
33. J. W. Lawrie, Amer. Chem. J., **36**, 487 (1906).
34. E. Ott, W. Ottemeyer, K. Packendorff, Ber., **63**, 1941 (1930).
35. E. Ott, K. Packendorff, Ber., **64**, 1324 (1931).
36. R. Riemschneider, K. Brendel, Ann., **640**, 1 (1961).
37. G. H. Wagner, A. N. Pines, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3567 (1949).
38. А. А. Петров, ЖОХ, **13**, 331 (1943).
39. Th. Zincke, Ber., **23**, 3766 (1890).
40. H. G. Viehe, E. Franchimont, Ber., **95**, 319 (1962).
41. Ю. Ньюлэнд, Р. Форт, Химия ацетилен, ИЛ, М., 1947, 144—147.
42. A. Baeyer, Ber., **18**, 2269 (1885).
43. J. V. Nef, Ann., **298**, 341 (1897).
44. T. H. Vaughn, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **54**, 787 (1932).
45. L. J. Haynes, I. Heilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., **1947**, 1583.
46. K. A. Hofman, H. Kirmreuther, Ber., **42**, 4234 (1909).
47. M. Fitzgibbon, J. Chem. Soc., **1938**, 1218.
48. J. V. Nef, Ann., **308**, 264 (1899).
49. M. G. Le Moan, C. r., **255**, 2462 (1962).
50. H. Schmelz, F. Beilstein, Ann. Spl. 3, 275—286 (1864—65).
51. V. Grignard, Ch. Courtot, Bull. soc. chim. France [4], **17**, 228 (1915).
52. V. Grignard, E. Bellet, Ch. Courtot, Ann. Chim. [9], **4**, 28 (1915).
53. V. Grignard, H. Perrichon, Там же, [10], **5**, 5 (1926).
54. M. Bourguet, R. Truchet, C. r., **190**, 753 (1930).
55. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, ЖОХ, **27**, 1540 (1957).
56. А. И. Щекотихин, В. С. Благовещенский, В. В. Сидоренко, О. К. Денисов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 580 (1962).
57. G. Eglinton, W. McCrae, J. Chem. Soc., **1963**, 2295.
58. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 2213.
59. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Там же, **1964**, 392.
60. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Г. Н. Горшкова, М. А. Чубарова, А. Г. Махсумов, В. И. Касаточкин, ЖОРХ, **1**, 415 (1965).
61. E. Kloster-Jensen, Tetrahedron, **22**, 965 (1966).

62. H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, P. Valange, *Angew. Chem.*, **76**, 888 (1964).
63. H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders, P. Valange, Там же, **76**, 922 (1964).
64. У. У. Цмур, В. И. Иваник, *ЖОХ*, **33**, 1697 (1963).
65. H. G. Viehe, *Ber.*, **92**, 1270 (1959).
66. W. Chodkiewicz, P. Cadot, S. Prevost, *Bull. soc. chim. France* [5], 298 (1958).
67. A. Widmann, *Diss. Techn. Hochschule, Stuttgart*, 1938.
68. E. Ott, *Ber.*, **75B**, 1517 (1942).
69. E. H. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **125**, 1528 (1924).
70. J. V. Nef, *Ann.*, **298**, 355 (1897).
71. L. A. Bashford, H. J. Emelius, H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1358.
72. Сб. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. под ред. В. П. Глушко, **1962**, Изд. АН СССР, М., т. II, 494—495, 498—499.
73. H. Biltz, *Ber.*, **30**, 1200 (1897).
74. J. S. Ziomek, F. F. Cleveland, *J. Chem. Phys.*, **17**, 578 (1949).
75. H. Mark, K. Weissenberg, H. W. Gonell, *Ztschr. Elektrochem.*, **29**, 364 (1923).
76. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, *Ind. Engin. Chem., Analyt. Edit.*, **10**, 482 (1938).
77. G. Nagarajan, T. A. Hariharan, *Bull. soc. chim. Belg.*, **74**, 201 (1965).
78. P. Lemoult, *C. r.*, **139**, 131 (1904).
79. P. Pascal, *Bull. soc. chim. France*, [4], **11**, 111, 159 (1912).
80. R. Schenck, Z. Litzendorff, *Ber.*, **37**, 3453 (1904).
81. J. Novak, *Ber.*, **42**, 4209 (1909).
82. J. U. Nef, *Ann.*, **308**, 326 (1899).
83. W. Klementsitz, *Monatsh.*, **84**, 1201 (1953); S-B. Osterr. Akad. Wiss. math-naturwiss. kl., Abt. IIB, **162**, 1201—1205 (1953).
84. F. M. Jaeger, *Ztschr. Kristallogr.*, **45**, 539 (1908).
85. De Chalmot, *Am.*, **19**, 877 (1897).
86. V. Franzen, *Ber.*, **87**, 1148 (1954).
87. R. Riemschneider, L. Weil, K. Nolde, *Mh. Chem.*, **93**, 952 (1962).
88. А. С. Некрасов, *ЖРФХО*, **59**, 917 1927; *Ber.*, **60**, 1756 (1927).
89. L. O. Brockway, J. E. Coop, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1429 (1938).
90. J. K. Tyler, J. Sheridan, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 119.
91. J. K. Tyler, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2661 (1963).
92. L. E. Sutton, R. G. A. New, J. B. Bentley, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 652.
93. J. V. Nef, *Ann.*, **298**, 202 (1897).
94. H. Thron, *Chem. Ztg.*, **48**, 142 (1924).
95. E. Biesalski, H. van Eck, *Angew. Chem.*, **41**, 720 (1928).
96. H. Jaeschke, *Ber.*, **88**, 101 (1955).
97. Riedel-de Haen, *Chem. Ztg.*, **79**, 347 (1955).
98. L. Metz, *J. prakt. Chem.*, [2], **135**, 142 (1932).
99. E. Mebert, *Arch. exp. Pathol. u. Pharmak.*, **41**, 114; *C.* **1898**, II, 552.
100. O. Loew, *Ztschr. Biolog.*, **37**, 222; *C.*, **1899**, I, 214.
101. E. Ott, W. Bossaller, *Ber.*, **76**, 88 (1943).
102. P. Lemoult, *C. r.*, **137**, 55 (1903).
103. A. M. Ward, *J. chem. soc.*, **1930**, 2143.
104. H. Biltz, *Ber.*, **46**, 143 (1912); **60**, 2413 (1927).
105. L. B. Howell, W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 991 (1920).
106. N. V. Sidgwick, *Chem. Rev.*, **9**, 77 (1931); **19**, 183 (1936).
107. G. Glockler, C. E. Morrel, *J. Chem. Phys.*, **2**, 349 (1934).
108. G. Glockler, C. E. Morrel, Там же, **4**, 15 (1936).
109. F. F. Cleveland, A. G. Meister, *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.*, **46**, 108 (1949); *J. Chem. Phys.*, **17**, 212 (1949).
110. A. K. Macbeth, A. M. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **1917**, 829.
111. G. Emschwiller, J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, [7] **8**, 130 (1937).
112. J. Brunvoll, S. J. Cyvin, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1412 (1963).
113. W. S. Richardson, J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1314 (1950).
114. J. Overend, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 234**, 306 (1956).
115. A. A. Westenberg, J. H. Goldstein, E. B. Wilson, *Phys. Rev.*, [2] **76**, 472 (1949).
116. W. J. Jones, B. P. Stoicheff, J. K. Tyler, *Can. J. Phys.*, **41**, 2098 (1963).
117. A. A. Westenberg, J. H. Goldstein, E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1319 (1949).
118. J. Duchesne, Там же, **19**, 246 (1951).
119. H. de Laszlo, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 825 (1934); *Nature*, **135**, 474 (1935).
120. O. Hassel, T. Taarland, *Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi*, **I**, 172 (1941).

121. Chr. Finbak, O. Hassel, Arch. math. naturvidensk., **45**, 8 (1941); C. A., **36**, 6408⁵ (1942).
122. B. L. Crawford, S. R. Brinkley, J. Chem. Phys., **9**, 69 (1941).
123. O. Hassel, H. Viervoll, Acta Chem. Scand., **1**, 149 (1947).
124. R. L. White, Phys. Rev., [2] **94**, 789 (1954).
125. R. L. White, Phys. Rev. [2], **91**, 1014 (1953); J. Chem. Phys., **23**, 253 (1955).
126. Г. В. Быков, ЖФХ, **31**, 501 (1957).
127. T. Anno, A. Sado, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 350 (1955). C. A. Coulson, J. phys. Chem., **56**, 311—316 (1952).
128. C. Moreau, J. Serr. Theoret. Chim. Acta, **2**, 40 (1964); C. A., **60**, 8660f (1964).
129. A. J. Petro, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4230 (1958).
130. С. С. Новиков, В. В. Севастьянова, А. А. Файнзильберг, Усп. химии, **31**, 1417 (1962).
131. C. Walling, W. Thaler, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3877 (1961).
132. J. F. Arens, Rec. trav. chim., **82**, 183 (1963).
133. G. Sturtz, C. Charrier, H. Normant, Bull. soc. chim. France, **1966**, 1707.
134. W. Gray, J. Chem. Soc., **71**, 1029 (1897).
135. C. B. Linn, Am. pat. 2762849 (11.09.1956); C., **1959**, 17461.
136. Manguene, Taine, Zeitschr. österreich. Apoth.-Vereins, **31**, 810 (1893).
137. J. W. Tamblin, G. S. Forbes, J. Am. Chem. Soc., **62**, 99 (1940).
138. E. Ott, G. Dittus, H. Weissenburger, Ber., **76**, 84 (1943).
139. E. Ott, G. Dittus, Ber., **76**, 80 (1943).
140. A. S. Sanejeff, Ann., **178**, 125 (1875).
141. P. Ruggli, I. Marszak, Helv. Chim. Acta, **11**, 180 (1928).
142. W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine, R. J. McManime, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2743 (1956).
143. W. E. Truce, H. E. Hill, M. M. Boudakian, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2760—2762 (1956); W. E. Truce, J. A. Simms, M. M. Boudakian, Там же, стр. 695.
144. W. E. Truce, D. L. Goldhammer, Там же, **81**, 5798 (1959).
145. F. Montanari, A. Negrini, Gazz. Chim. Ital., **87**, 1061 (1957).
146. V. Conciliani, G. Modena, F. Taddei, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, **21**, 207 (1963).
147. A. G. Sherwood, H. E. Gunning, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3506 (1963).
148. К. М. Смирнов, В. А. Гинсбург, А. Я. Якубович, ЖВХО им. Менделеева, **8**, 231 (1963).
149. H. Brintzinger, K. Pfannsteil, Ztschr. anorg. Chem., **255**, 325 (1948).
150. J. H. Wotiz, F. Huba, R. Vendley, J. Org. Chem., **26**, 1626 (1961).
151. L. M. Shorr, W. Oppenheim, Israel. J. Chem., **1**, 236 (1963).
152. W. Oppenheim, L. M. Shorr, Там же, **2**, 121 (1964).
153. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, **20**, 1620 (1950).
154. H. G. Viehe, Ber., **92**, 3064 (1959).
155. H. G. Viehe, Ber., **92**, 1950 (1959).
156. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 587.
157. В. С. Завгородний, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 931 (1965).
158. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **32**, 2387 (1962).
159. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **35**, 1917 (1965).
160. H. H. Schlubach, V. Franzen, Ann., **572**, 116 (1951).
161. M. Stackelberg, W. Stracke, Ztschr. Elektrochem., **53**, 118 (1949).
162. R. L. Merker, M. J. Scott, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2243 (1963).
163. F. Straus, L. Kollek, H. Hauptmann, Ber., **63**, 1886 (1930).
164. V. Meyer, W. Pemsel, Ber., **29**, 1411 (1896).
165. H. Rheiboldt, A. Luyken, J. prakt. Chem., [2], **133**, 284 (1932).
166. C. Prévost, C. r., **200**, 942 (1935).
167. Am. pat. 2124218 (19.07.1938); C. A., **32**, 7058⁶ (1938).