

УДК 547.322—4

ГАЛОИДАЦЕТИЛЕНЫ

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

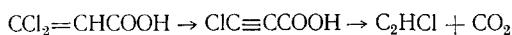
ОГЛАВЛЕНИЕ

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

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор посвящен галоидированным ацетиленам $\text{XC}\equiv\text{CH}$ 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. Сабанеевым⁴. В 1865 г. Беренд⁵ впервые получил дииодацетилен взаимодействием ацетиленода 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 C₂HCl и указал, что реакция протекает через промежуточное образование хлорпропиоловой кислоты, которая легко декарбоксилируется:



Лемуль⁷ получил дибромацетилен с выходом 70% нагреванием в токе азота спиртового раствора трибромэтилена с избытком спиртового KOH и описал его свойства. В 1914 г. был открыт дихлорацетилен: Бёзекен и Карриер⁸ получили его при нагревании бариевой соли трихлоракриловой кислоты. Гриняр и сотрудники⁹, изучая взаимодействие эквимолекулярных количеств иода и ацетилендимагнийбромида, нашли в небольшом количестве иодацитилен среди продуктов реакции, наряду с главным продуктом (до 65%) — иодистым диацетиленом.

В ряду моногалоидзамещенных ацетиленов последним был открыт фторацетилен. Его синтезировали двумя различными путями: пиролизом фторомалеинового ангидрида и взаимодействием магния с 1,1-дифтор-2-бромэтеном. Оба способа опубликовали Миддлтон и Шаркей¹⁰ в США, и Якубович, Смирнов, Дубов в Советском Союзе¹¹.

Первые сведения о дифторацетилене стали появляться в литературе с 1947 г. В американском патенте¹², описывающем синтез перфторированых ацетиленовых углеводородов типа $R_F C \equiv CR_F$, среди полученных веществ упоминается дифторацетилен. Однако в этой работе отсутствуют описание способа его синтеза и физико-химическая характеристика. В другом американском патенте¹³, описывающем синтез фторпропиолил-фторида $FC \equiv CCOF$ пиролизом ангидрида дифторомалеиновой 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 дифторацетиленена. В краткой информации о получении дифторацетиленена¹⁴ также нет сведений о способе получения, методе очистки и свойствах вещества. В незначительных количествах дифторацетилен был найден среди продуктов фотолиза тетрафторэтилена¹⁵ и радиолиза гексафторэтана¹⁶. Согласно американскому патенту¹⁷, дигалоидацитилены, в том числе и дифторацетилен, получают пиролизом жидких или газообразных галоидированных углеводородов при 1200—1300°, в высоком вакууме. В последнее время был получен фторхлорацетилен¹⁸ дегидрогалоидированием 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 галоидацитиленами 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, хлоридацетилен, бромфторацетилен, бромидацетилен, дифторацетилен.

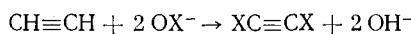
II. СИНТЕЗЫ ГАЛОИДАЦЕТИЛЕНОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Способы получения галоидацитиленов

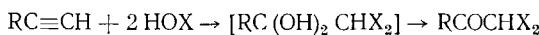
Известные в настоящее время способы получения галоидированных ацетиленов по реакциям, лежащим в их основе, могут быть систематизированы следующим образом:

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

в щелочной среде¹⁹:



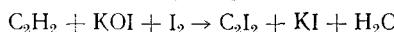
Бильтц и Кюпперс²⁰, получившие дииодацетилен взаимодействием щелочного гипоиодита, иода и ацетилена, приписывают гипоиодиту роль окислителя при иодировании. Однако иодная кислота, примененная ими в качестве окислителя, оказалась малоактивной, а такие окислители, как свободные гипогалоидные кислоты, присоединяются по тройной ацетиленовой связи¹⁹:



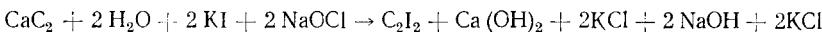
Наиболее активны гипоиодиты, которые реагируют практически мгновенно. Гипобромиты и гипохлориты менее активны, особенно последние. Скорость взаимодействия в этом ряду все более уменьшается, и для проведения реакции требуется соответственно более щелочная среда; в случае гипохлорита, например, применяют 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 моноиодацетиlena^{23, 24}.

Указанный выше способ²⁰ является наиболее удобным способом приготовления дииодацетиленов для препаративных целей:



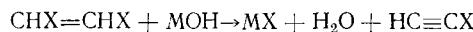
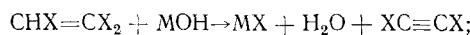
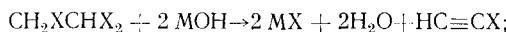
Реакция протекает быстро, выход продукта близок к теоретическому. Часто для той же цели пользуются способом Дэна²⁵; на карбид кальция действуют водой, NaOCl и KI :



Выход C_2I_2 80—90 %. Интересное видоизменение гипогалогенидного метода для получения дииодацетиленов предложил Дюссоль²⁶. Он подвергал электролизу между платиновыми электродами водный раствор иодистого калия, насыщенный ацетиленом. Выделяющийся на аноде иод в щелочной среде реагирует с ацетиленом, образуя дииодацетилен с выходом 85 % по току.

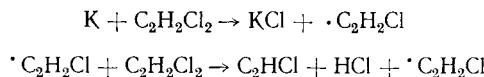
Этим же методом рекомендуют получать дихлорацетилен для демонстрационных опытов²⁷. Однако, ввиду низких выходов, препаративной ценности этот метод не имеет²⁸.

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



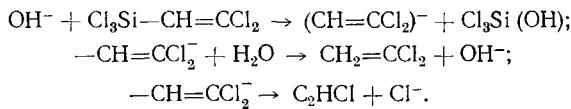
где $\text{X} = \text{Cl}$, Br .

Кроме едких щелочей можно употреблять также другие дегидрогалоидирующие агенты, например калиевую или натриевую соли пирокатахина²⁹, катехин³⁰. Описано дегидрогалоидирование под действием щелочных металлов^{31, 32}, протекающее по радикальному механизму. Например, образование хлорацетиленов из симметричного дихлорэтилена под действием калия можно представить следующим образом³²:

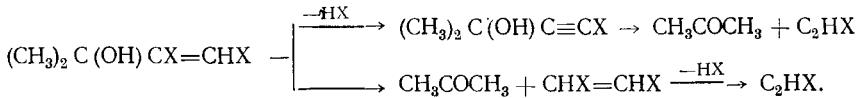


Способ Б оказался наиболее результативным для приготовления дихлор- и дибромацетилена^{7, 33}. Метод получения дихлорацетилена дегидрогалоидированием трихлорэтилена разработали Отт, Оттемейер и Пакендорф³⁴. Авторы пропускали пары трихлорэтилена при 130° над сплавленным, равномерно измельченным KOH, и получили C₂Cl₂ с выходом 65%. Однако при этом часто происходили взрывы в реакционной трубке. В дальнейшем Отт с сотрудниками показали³⁵, что добавление к твердому, чистому KOH 1% жидкого стекла, содержащего 50% силиката, делает процедуру безопасной. Отмечено, что 10% силиката полностью дезактивируют KOH. По сведениям других исследователей³⁶, добавка даже 2% силиката натрия делает щелочь неактивной.

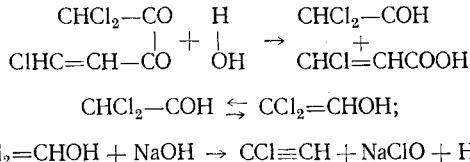
Галоидацетилены были получены также из некоторых полифункциональных галоидированных соединений. Такие соединения под действием щелочей выделяют галоидацетилен и одновременно претерпевают деструктивный распад с образованием других продуктов. Можно привести несколько работ, где авторы обсуждают механизм подобных реакций. Например, образование хлорацетилена при разложении β,β-дихлорвинилтрихлорсилана под влиянием водного KOH 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:



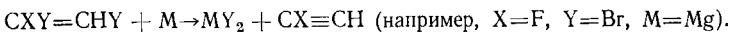
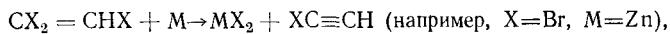
При действии спиртовой щелочи диметилдигалоидвинилкарбинолы разлагаются с образованием ацетона и моногалоидацетилена³⁸:



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

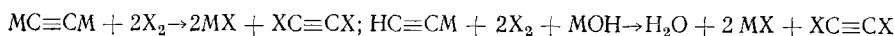


В. Дегалоидирование полигалоидэтанов или -этиленов металлом было использовано для получения моногалоидацетиленов:



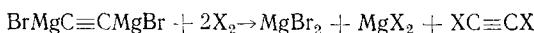
Фие и Франшимон⁴⁰ предложили препаративный метод получения фторацетилена (выход 80%) из дибромфторэтилена с магнием в тетрагидроуране.

Г. Взаимодействие ацетиленидов металлов с галоидами и некоторыми их соединениями, содержащими отрицательную группу (например, с галоидцианами). Галоид занимает места обоих атомов водорода в ацетилене, независимо от того, один или два водородных атома были замещены металлом⁴¹:



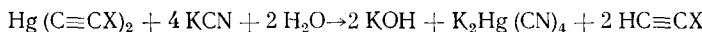
где X=Br, I. Основное применение данный метод нашел для получения дииодацетиленена^{5, 42-44}. По-видимому, к этому же типу реакций следует отнести описанное в литературе взаимодействие ацетиленида натрия с эпинодигидрином⁴⁵, однако выходы C₂I₂ при этом незначительны.

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

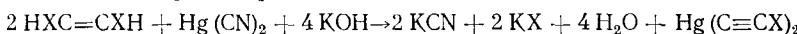


где X=Br, I.

Е. Способ заключается в разложении меркуримоногалоидацетилидов и является препаративным способом получения *бромацетиlena* и *хлорацетиlena*⁴⁶:

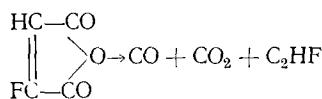


Исходные ртутные соли легко получаются взбалтыванием соответствующих дигалоидэтиленов CHX=CNX с цианистой ртутью в приблизительно 10%-ном растворе KOH:



Фитцджибон⁴⁷ показал, что только *цикло-1,2-дихлорэтин* образует при этом меркурибисхлорацетилид. Эта соль выделяет C₂HCl при действии конц. HCl. *Транс-1,2-дихлорэтин* реагирует с щелочным раствором цианида ртути иначе. Автор выделил, по крайней мере, три продукта реакции, в том числе Hg(CCl=CCHCl)₂, который при кипячении с конц. HCl дает дихлорэтин и HgCl₂.

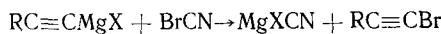
Ж. Деструктивное разложение различных галоидсодержащих соединений при нагревании, облучении и пр. C₂I₂, C₂HCl, C₂Cl₂ были получены нагреванием бариевых солей иодпропиоловой⁴⁸, β,β-дихлоракриловой⁶ и трихлоракриловой⁸ кислот соответственно. Образование C₂Cl₂ происходит при пиролизе четыреххлористого углерода⁴⁹. Распад дихлормуконовой кислоты приводит к образованию C₂HBr⁵⁰. Из реакций этого типа с препаративной точки зрения наибольший интерес представляет способ получения *фторацетиlena* пиролизом формальенинового ангидрида. Пиролиз проводят при 600—800°:



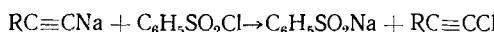
Выход C₂HF близок к теоретическому¹⁰.

2. Синтез производных галоидацетиленов

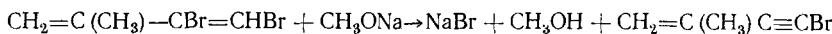
Описанными выше способами были синтезированы также некоторые производные галоидацетиленов. Так, Гринъяр с сотрудниками⁵¹⁻⁵³ получили различные галоидацетилены типа RC≡CX(X=Br, I):



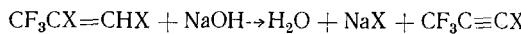
Бургель и Трюше⁵⁴ получили замещенные хлорацетилены по схеме:



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

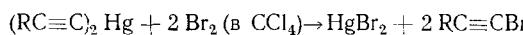


Взаимодействием 3,3,3-трифтор-1,2-дигалоидпропенов-1 с расплавленным NaOH при повышенной температуре⁵⁶ были получены хлор- и бромтрифторметилацетилен:

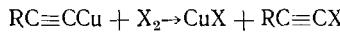


Для X=Cl температура реакции 280—290°, выход 19%; для X=Br — соответственно 180—190°, 27%.

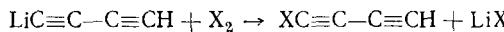
Эглинтон и Мак-Грей⁵⁷ получили 1-бромацетилены с выходами 80% действием брома на ртутьорганические соединения:



Различные замещенные галоидацетилены $\text{RC}\equiv\text{CX}$ ($\text{R}=\text{Ar}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OAr}$, $-\text{CH}_2\text{OCOAr}$, алкены и др.; X=Br, I) были получены с выходами до 50—80% реакцией соответствующих ацетиленидов меди с галоидами (в растворителях)^{58—60}:

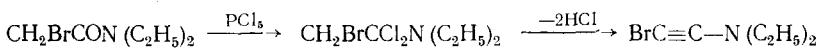


Аналогично были получены также хлор-, бром, и иоддиацетилены⁶¹:

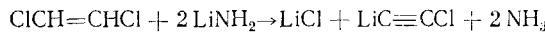


Дегидрогалоидированием фторгалоидэтиленов $(\text{CH}_3)_3\text{CHC}\equiv\text{CBrF}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}\equiv\text{CHF}$ получен *тре т.-бутилфторацетилен*⁶². Отметим, что последний способен самопроизвольно полимеризоваться, образуя интересные продукты полимеризации. Среди них найден 1,2,3-три-(*тре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

Интересный синтез диэтиламинобромацетиlena описали Цмур и Иваник⁶⁴:



Литиевая, натриевая и кальциевая соли хлорацетилена получаются, как показал Фие⁶⁵, взаимодействием амида металла с *цис*- или *транс*-дихлорэтиленом в жидким 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, Кадьо и Прево⁶⁶ приводят два варианта этого способа.

По первому варианту 1-бромацетилен обрабатывают смесью ацетиленового соединения с незначительным количеством сульфата Cu^{II} , восстановителя (сульфат гидроксиламина) 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 приемлемы также для определения иода в 1-иодацетиленах, но для анализа хлорацетиленов пригоден только второй вариант.

Содержание дихлорацетиленов 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 дихлорацетиленов 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 фторацетиленов, 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 atm 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 энталпии, константы равновесия диссоциации или ионизации, вычисленные для C_2HF и C_2F_2 в интервале температур от 293,15° до 6000° K см. ⁷². Необычайно низкая температура кипения фторацетиленов свидетельствует о наличии в нем лишь слабых водородных связей.

Диодацетилен 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° K, — см. ⁷⁴. Кристаллическую решетку твердого диодацетиленена 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 димеризованных производных на основе модели жесткого ротора и гармонического осциллятора, в пределах температур 100—2000° K. 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 $\text{cm}^3 \cdot 10^{-25}$

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

Вычисленная Лемулем⁷⁸ теплота сгорания дигромацетилена равна 260 ккал/моль и теплота образования $71,4 \text{ ккал/моль}$. Паскаль⁷⁹ приводит найденные им экспериментально значения молекулярной магнитной

ТАБЛИЦА 1
Физические свойства галоидацетиленов

Галоидацетилен	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Дипольный 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}	$98/4 \text{ мм}$ разл. со взрывом ⁴⁴	$0,33 \cdot 10^{-18}$ e. s. u. 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} $32-33/748 \text{ мм}^{19}$	—	не растворим не растворим	растворим в тетрахлорэтане ³⁴ : серном эфире ^{33,34}

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

восприимчивости дигромацетилена и дихлорацетилены: $748 \cdot 10^{-7}$ 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. Горючность и взрываемость

Большинство изученных галоидированных ацетиленов способно самоизвестно 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 взрывается при соприкосновении с воздухом^{6, 46, 69, 94}. Недостаточно разбавленный водородом — взрывается 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 при давлении 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 взрывается по невыясненным причинам. Эти указания подтверждаются опытом работы с ним авторов настоящей статьи. Имеются данные¹⁰, что в твердой фазе C_2HF не взрывается. 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 взрывается 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 взрывается при нагревании, разлагаясь с образованием углерода^{7, 19}, а также соприкасаясь с кислородом; взрывается даже в атмосфере CO_2 или N_2 , содержащих следы кислорода³³. Диchlорацетилен сильно взрывается 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 иодацетиена и фторацетиlena не опубликовано. Все другие моно- и дигалоидацетилены, известные в настоящее время, являются веществами, обладающими сравнительно высокой токсичностью. Сабанеев⁴ и Неф⁹³ сравнивают бромацетилен по токсичности с фосфором. Ингольд указывает⁶⁹, что ингаляция даже следов хлорацетиена 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 дииодацетиена кроликам весом 1,5—2,0 кг в течение двух дней приводит к летальному исходу, вызывая отек легких. Лоев¹⁰⁰ изучал токсическое действие дииодацетиена 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*), грибках (споры пенициллина, *Aspergillus*), дрожжах, низших водорослях (диатомы, *Oscillarien*, *Spirogyrafäden*), инфузориях *Flagellaten*, а также *Zimnaen*, *Copepoden*, *Nematoden* и *Rotatorien*. Автор нашел при этом, что в присутствии дииодацетиена, 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 пер 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 дихлорацетилены мыши погибали от паралича дыхания³⁵.

Оtt и Боссаллер¹⁰¹ в работе, посвященной химическим превращениям дихлорацетиленов, указывают, что «нижние 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 дигалоидациетилены имеют не линейную, а ацетилиденовую структуру: $XHC=C$ или $X_2C=C$ с двухвалентным атомом углерода, который и придает этим соединениям специфические свойства. Такого взгляда придерживались в дальнейшем Лаврие³³, Некрасов⁸⁸. Другие исследователи — Лемуль¹⁰², Уард¹⁰³, Бильц¹⁰⁴, Ott³⁴ высказывались в пользу линейного строения галоидациетиленов, главным образом на основании изучения их химических свойств. По Ингольду⁶⁹ моногалоидациетилены являются таутомерными соединениями, так как имеют подвижный ацетиленовый атом водорода: $X\equiv C \rightleftharpoons XHC=C$. Свойства хлорацетиленов, резко отличающие его от ацетиленов, он объясняет тем, что у хлорацетиленов (как и у бромацетиленов) это равновесие при обычной температуре больше сдвинуто в сторону ацетилиденовых структур, чем у ацетиленов. Дигалоидациетилены, согласно Ингольду, обладают устойчивыми ацетилиденовыми структурами. Хаузелл и Нойс¹⁰⁵ считали, что свойства дииодацетиленов 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 галоидациетиленов 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 дииодацетиленов 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 Моррель¹⁰⁷ на основании изучения спектра комбинационного рассеяния дииодацетиленов 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 дииодацетиленов с данными других авторов, снова пришли к линейному, симметричному строению этого соединения. Изучению спектров дииодацетиленов были посвящены также работы других авторов^{110—112}. Некоторые результаты, полученные при этих исследованиях, отражены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Галоидакетилен	Частоты связей, найденные в ИК спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, см^{-1}			Длина связей в молекуле, \AA			Силовые константы связей в молекуле, $\text{дин}/\text{см} \cdot 10^3$		
	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}	15,8 ²⁴	
		3355 ²³	2092	1064 ²⁴	1,053 ⁹⁰	1,280 ⁴⁰	6,06 ²⁴		8,64 ²⁴
		3370 ²⁴	2118 ⁴⁰	1052,1077 ⁴⁰	1,20 ²³				
			2247 ⁴⁰						
			2222 ⁴⁰						
Диинодацетилен	—	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. I

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 дигромацетиленов неизменно взрывается 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 бромацетиленов и хлорацетиленов было доказано методом дифракции электронов²³. Данные микроволновой спектроскопии подтвердили линейность молекулы хлорацетиленов¹¹⁵ и показали аналогичную структуру для фторацетиленов²³.

Строение иодацетиленов до последнего времени не изучено.

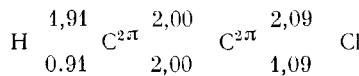
В настоящее время известны ИК спектры для всех моногалоидациленов. ИК спектры газообразных C_2HF , C_2HBr , C_2HCl и их дейтерированных производных были изучены и опубликованы в обстоятельной работе Хунтом и Вильсоном²³, и в последнее время также Нагарайном и Хариараном⁷⁷. Исследованию ИК спектров C_2HF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

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

Уайт наблюдал переход $I=1 \rightarrow 2$, происходящий в микроволновом спектре $DC\equiv CC_1$, 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 кг \cdot с, 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 галоидациленов 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 двоесвязности, что объясняют резонансом структур H—C≡C—Cl и H—C=C⁺Cl ^{113, 115}. Сравнение хлорацетилена с хлористым метилом показывает, что с переходом к хлорацетилену длина C—Cl-связи уменьшается с 1,786 Å (в CH₃Cl) до 1,632 Å (в C₂HCl); 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 C₂HF и C₂HCl 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, выражая 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 C≡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:

$$\text{H—C}(\text{sp}^3) = 0,31$$

$$\text{H—C}(\text{sp}^2) = 0,63$$

$$\text{H—C}(\text{sp}) = 1,05$$

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

хлорацетилена составляет $0,44 D$. Дипольный момент связи $\text{H}-\text{C}$ в C_2HCl равен $1,05 D$. Так как величина дипольного момента молекулы значительно ниже дипольного момента связи $\text{H}-\text{C}$, то исходя из того, что дипольный момент молекулы равен векторной сумме моментов $\equiv \text{C}-\text{H}$ и $\equiv \text{CCl}$, можно заключить, что в молекуле хлорацетилена, имеющей линейное строение, направление вектора $\text{Cl}-\text{C}$ противоположно вектору $\text{H}-\text{C}$, т. е. связь имеет характер $\equiv \text{C}^+-\text{Cl}^-$. 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

a. Реакции с галоидами и галоидоводородами

Бромацетилен^{2, 3}, хлорацетилен^{6, 19, 39} и фторацетилен^{10, 11} энергично реагируют с бромом, присоединяя две молекулы последнего: $\text{CH}\equiv\text{CX}_2 + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CHBr}_2 - \text{CXBBr}_2$. Бромацетилен присоединяет HI и HBr . В последнем случае образуется *транс*-дибромэтилен¹³⁴. В американском патенте¹³⁵ указано на возможность получения фтористых соединений реакцией хлорацетиlena с HF в присутствии BF_3 при $70-250^\circ$, 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 $\sim 0^\circ$, бром присоединяется сразу. Продукт реакции представляет собой смесь, состоящую из $\text{ICBr}=\text{CIBr}$ (80%), $\text{CI}_2=\text{CIBr}$ (10%) и $\text{CBr}_2=\text{CBrI}$ (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 диодацетиlena в сероуглероде соединяются (в отсутствие света) лишь через несколько дней^{73, 136}. Реакция очень сильно ингибируется кислородом¹³⁷.

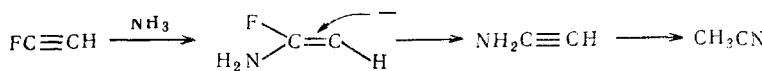
Дибромацетилен при действии брома (без растворителя или в среде эфира) переходит в тетрабромэтилен с выходом 89%^{19, 88}. Присоединяет также одну молекулу иода, превращаясь в симметричный дибромдиiodэтилен с выходом 82,5%¹⁹. При действии иодистоводородной кисло-

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

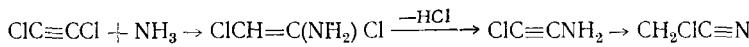
Дихлорацетилен присоединяет элементарный хлор с образованием гексахлорэтана. С бромной водой получается тетрабромдихлорэтан¹⁹. С элементарным бромом без растворителя или в среде CCl_4 дихлорацетилен образует симметричный дихлордибромэтилен³⁴. Он медленно реагирует с разбавленным эфирным раствором иода,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

б. Реакции с аммиаком и аминами

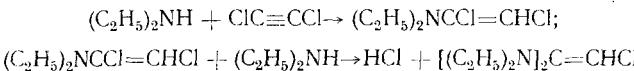
Хлорацетилен не реагирует с аммиаком. С диэтиламином в среде серного эфира медленно образует диэтилформамид и хлоргидрат диэтиламина. С анилином вступает в реакцию только при $150-160^\circ$, образуя наряду с хлоргидратом анилина индол¹³⁸. Фторацетилен реагирует с жидким аммиаком, образуя фтористый аммоний и ацетонитрил. Механизм реакции по Фие и Франшимону⁴⁰ заключается в нуклеофильном присоединении амид-ионов по тройной связи с последующим элиминированием фтор-аниона; предполагается промежуточное образование аминоацетиlena:



Дихлорацетилен в эфирном растворе реагирует с газообразным аммиаком, образуя хлористый аммоний и хлорацетонитрил с хорошим выходом. Предполагается промежуточное образование хлораминоацетиlena¹³⁹:



С первичными аминами C_2Cl_2 наряду с хлоргидратом основания образует с хорошим выходом аминоамидины¹³⁹, 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:

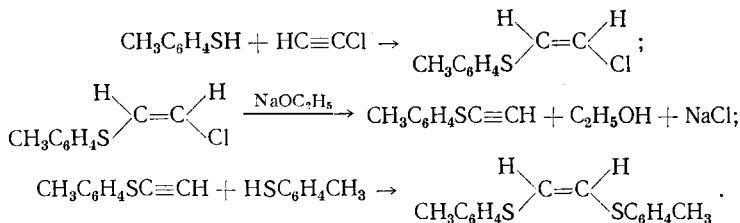


Пропусканием C_2Cl_2 в избыток $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ получена четвертичная аммониевая соль, которая была переведена в перхлорат, хлорплатинат¹⁷ и также охарактеризована соединением с хлорным золотом¹³⁹.

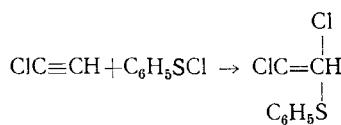
в. Реакции с сернистыми, ртутными и другими реагентами

Хлорацетилен в присутствии иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ присоединяет *p*-толуилтиол с образованием *cis*-1,2-бис-(*p*-толуилмеркапто)этена (77,4%) и *cis*-1-хлор-2-(*p*-толуилмеркапто)этена (20,3%). При этом образуются также следы *p*-толуилмеркаптоацетиlena¹⁴². Первоначально возникающий продукт присоединения *cis*-1-хлор-2-(*p*-толуилмеркапто)этен в результате дегидрогалоидирования переходит в *p*-толуилмеркаптоацетилен, который затем также взаимодействует с *p*-толуилтиолом. При этом

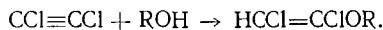
происходит *транс*-нуклеофильное присоединение последнего по тройной связи с образованием *цикло*-1,2-бис-(*p*-толуилмеркапто)этена¹⁴³:



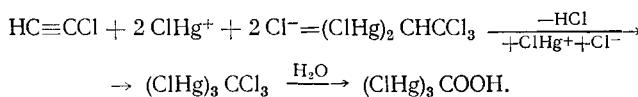
Такой механизм реакции подтверждается тем, что при обработке *цикло*-1-хлор-2-(*p*-толуилмеркапто)этена этилатом натрия в спиртовой среде получен *цикло*-1-этокси-2-(*p*-толуилмеркапто)этен¹⁴⁴. Взаимодействием хлорацетилена с бензолсульфенхлоридом¹⁴⁵ в эфире получен *транс*-2-фенилмеркапто-1,2-дихлорэтен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



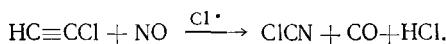
При взаимодействии фторацетилены с тиофенолом происходит нуклеофильное присоединение последнего с образованием 1-тиофенил-1-фторэтилена¹⁴⁶. Присоединением тиофенола к дихлорацетилену в спиртово-эфирном растворе получен *цикло*-2-фенилмеркапто-1,2-дихлорэтен, наряду с *цикло*-2-этокси-1,2-дихлорэтеном в качестве побочного продукта¹⁴⁶. В присутствии алкоголятов дихлорацетилен присоединяет спирты без отщепления галоида, с образованием α , β -дихлорвиниловых эфиров¹³⁹:



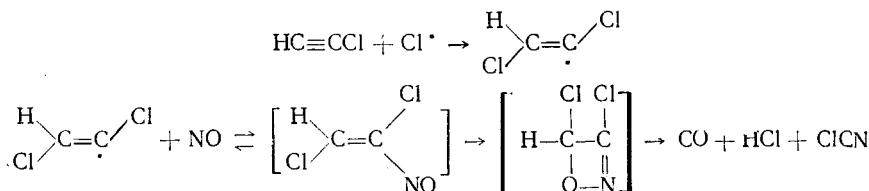
Хлорацетилен, взаимодействуя с водным раствором суплемы, дает *трист*-(хлормеркур)уксусную кислоту $(\text{ClHg})_3\text{CCOOH}$ ⁴⁶. Предполагается следующий механизм реакции:



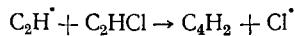
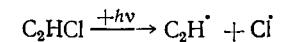
Шервуд и Гуннинг¹⁴⁷ описали интересную реакцию хлорацетилена с окисью азота, индуцируемую хлор-радикалом, приводящую к разрыву тройной углеродной связи:



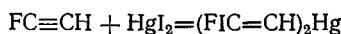
Разреженную смесь C_2HCl , NO и COCl_2 (источник радикалов хлора) авторы облучали ртутной кварцевой лампой при комнатной температуре через фильтр, отсекающий короткие волны. Приводится механизм реакции с предполагаемым образованием промежуточного продукта циклического строения:



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 эфиrom. Для реакций пользуются раствором C_2Cl_2 в серном эфире. Реакционная смесь содержит наряду с хлорэтилен-бис-(малоновым) эфиrom переменное количество продукта его гидрирования. При аналогичной реакции с Na -соединением дизтилового 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 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \cdot \text{CH}=\text{CClC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; 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 изучен¹⁰¹. Присоединением NO_2 к дихлорацетилену был получен с хорошим выходом 1,2-дихлор-1-нитроэтилен¹⁰¹; механизм этой реакции не изучен. Действие NO_2Cl (в эфире) приводит к 1,1,2-трихлор-2-нитроэтилену¹⁴⁹. Взаимодействием дихлорацетиlena с роданом в эфире получен 1,4-бис-(тиоциано)-бутен-2 с выходом 80%; механизм этой реакции также не выяснен¹⁵⁰.

г. Полимеризация

Моногалоидацетилены 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 полимеризации¹⁵¹. 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 полимеризации⁴.

Сополимеризацию C_2HBr с винилацетатом проводили в запаянных стеклянных ампулах, с выдержкой реакционной смеси в течение 11 дней на ярком солнечном свету¹⁵². Полученный продукт представляет собой аморфное вещество коричневого цвета, растворимое в хлороформе и ацетоне. Сополимер разлагается при $101-102^\circ$ 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 $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2)(\text{CHCBr})]_2$;

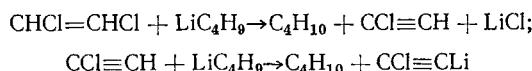
$[(C_6H_5CHCH_2)_2(CHCBr)_2]$; $[(C_6H_5CHCH_2)_4(CHCBr)]_3$ ¹⁵². Взаимодействием C_2HBr с октакарбонилом кобальта получено твердое, неплавкое вещество, соответствующее брутто-формуле $C_3H_8BrCoO_6$ ¹⁵¹.

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}.

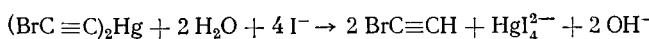
Фторацетилен самопроизвольно полимеризуется при комнатной температуре в отсутствие инициаторов полимеризации как на свету, так и в темноте¹¹, образуя коричневый порошок^{10, 11}, трудно растворимый в органических растворителях. Растворимость полимера указывает на его линейность, а цвет — на полиеновое, 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 $CCl \equiv CCu$ ^{6, 46}. Аналогично получен хлорацетиленид серебра^{6, 32, 39, 46, 69}, также выделяющий C_2HCl при действии HCl и KCN . Cu- и Ag-соли хлорацетиlena взрывают сильнее соответствующих солей ацетиlena, особенно Ag-соль, которая взрывает даже под водой⁶⁹. Литиевая соль хлорацетиlena 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 бромацетиlena и хлорацетиlena $(BrC \equiv C)_2Hg$, $(ClC \equiv C)_2Hg$ в отличие от хлорвинильных соединений не обладают свойствами квазикомплексных соединений. Они индифферентны к действию трифенилfosфина; водный и спиртовый растворы KCN или KI вызывают лишь гидролиз (алкоголиз) этих веществ с выделением галоидацетиленов:

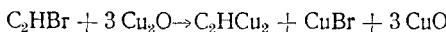


но не приводят к выделению элементарного углерода¹⁵⁶. Фторацетилен с водным раствором $AgNO_3$ образует желтую соль, также сильно взрывающую при нагревании или трении^{10, 11}.

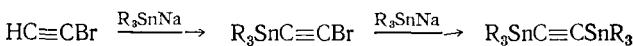
Дейтерированные производные моногалоидацетиленов $CBr \equiv CD$, $CCl \equiv CD$, $CF \equiv CD$ были получены повторным пропусканием C_2HBr , C_2HCl и C_2HF через слабо щелочную D_2O и очищены перегонкой. Обмен водорода на дейтерий достигал 70%^{23, 90}.

3. Реакции обмена галоида

Атом брома в бромакетилене 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 бромакетиленов в начальной стадии этой реакции Ребуль описывает уравнением:

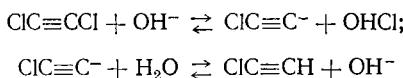


Завгородний и Петров полагают, что при взаимодействии бромакетиленов с триалкилоловонатрием в среде жидкого аммиака подвижность атома водорода в молекуле C_2HBr превосходит подвижность атома брома. В результате реакции авторы получали триалкилоловобромакетилены наряду с бис-триалкилоловоацетиленами¹⁵⁷:

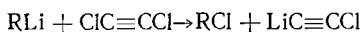


где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

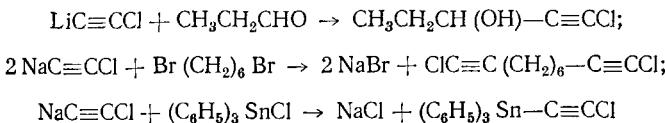
Изучение реакций дихлорацетиленов показало, что первый атом хлора очень легко вступает в различные взаимодействия. Его активность в реакциях с аммиаком и аминами сравнима с активностью хлора в хлорангидридах¹³⁹, а Фие¹⁵⁴ говорит о нем как о «положительном, способном обмениваться на металл». Под действием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



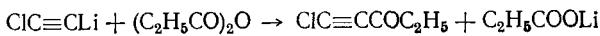
С литийорганическими соединениями дихлорацетилен почти количественно обменивает атом хлора на литий с образованием литиевой соли хлорацетиlena⁶⁵:



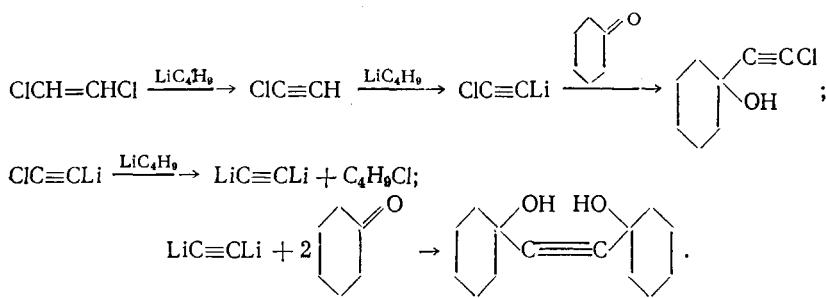
С помощью таких солей удается вводить хлорэтинильную группу в молекулы различных органических соединений⁶⁵, например:



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:



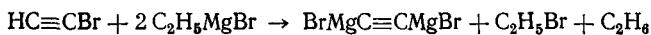
Реакция между циклогексаноном и $\text{LiC}\equiv\text{CCl}$ показывает, что оба атома хлора в дихлорацетилене могут быть последовательно замещены на литий¹⁵⁵:



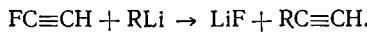
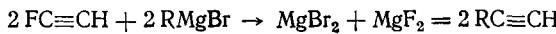
С AgNO_3 в воде или спирте дихлорацетилен образует чувствительный к свету осадок, состоящий, по-видимому, из C_2Ag_2 и AgCl ¹⁹. Дихлорацетилен, а также диодиацетилен обменивают оба атома галоида при взаимодействии с раствором Илосвяя. Первый дает Cu_2C_2 ¹⁹, второй — смесь Cu_2I_2 и Cu_2C_2 ⁴².

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

Бромацетилен с этилмагнийбромидом образует ацетилендимагний-бромид¹³²:



Фторацетилен взаимодействует с образованием 1-алкинов⁸⁷:



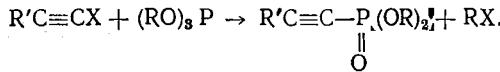
С бутиллитием и фениллитием получены соответственно гексин-1 и фенилацетилен⁴⁰, алкены получены также со многими другими Li-алкилами или гриньяровскими соединениями ($\text{R}=\text{CH}_3$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$; $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$; $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).

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% ($\text{R}=p\text{-толил, } p\text{-анизил, циклогексил, додецил}$)¹⁰¹, а также различные непредельные соединения, в том числе хлорфенилдиацетилен¹⁵⁴:

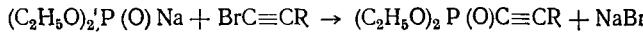


Взаимодействием $\text{ClC}\equiv\text{CR}$, в которых R — непредельные радикалы, с литий-органическими соединениями получены высоконепредельные соединения, например, дифенилоктатетраин, *цис*, *цис*-декадиен-(2,8)-диин-(4, 6).

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



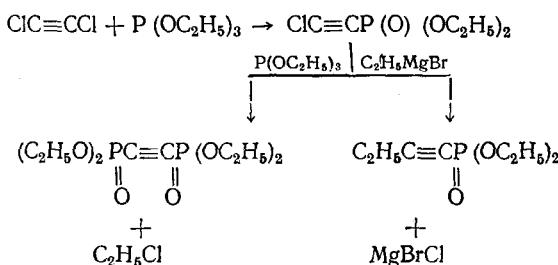
Выходы для $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ — 67%, для $\text{R}'=(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ — 48%¹⁵⁸. Аналогичные продукты были получены также взаимодействием 1-бромацетиленов с натрий-диалкилфосфитом¹³³:



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 хлорэтинилфосфиновой кислоты является подвижным. Например, он замещается

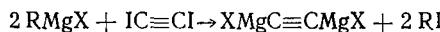
при действии второй молекулы трифенилfosфина, магнийорганического соединения и пр.:



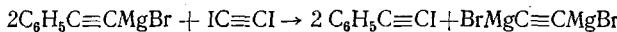
Диiodоацетилен реагирует с фенилгидразином, обменивая один атом иода на фенильный радикал²⁵:



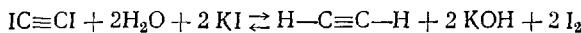
В реакциях с Mg-органическими соединениями оба атома иода обмениваются на остаток— MgX :



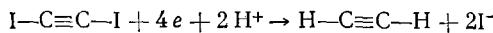
Таким образом, дииодацетилен может быть использован в качестве иодирующего агента. Реакция осуществляется простым прибавлением эфирного раствора дииодацетиlena к эфирному раствору соединения Гриньара при перемешивании и температуре 0°. Превращение идет без труда и с почти количественным выходом^{86,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



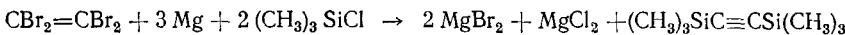
Оба атома иода в диiodацетилене могут обмениваться на водород. Такой обмен происходит при взаимодействии с KI в нейтральном или слабокислом водном растворе:



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 тетрагидроурана¹⁶² следует также отвести к рассматриваемым превращениям, поскольку реакция, несомненно, протекает через промежуточное образование дибромацетилена, с последующим обменом обоих атомов брома на триметилсилильные радикалы:

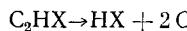


Действием галоидов на галоидацетилены можно осуществить обмен атомов галоида. Выше приведены данные об образовании гексахлор- и гексабромэтана из дииодацетиlena. Ингольд⁶⁹ наблюдал образование дииодацетиlena при пропускании хлорацетиlena в бензольный раствор иода. Однако такие превращения сопровождаются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

4. Разложение галоидацетиленов. Реакция окисления

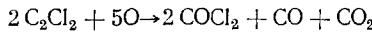
Различные авторы^{73, 163, 164} наблюдали разложение дииодацетиlena на свету или при нагревании в растворителях, идущее по уравнению: $2C_2I_2 = C_2I_4 + 2C$. Изучение кинетики в различных растворителях (бензоле, хлороформе, спирте и др.) при 100 и 138° показало, что это — реакция первого порядка. Определен 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 проходит с выделением углерода. Бромацетилен и хлорацетилен разлагаются по уравнению^{6, 39}:

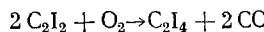


дигалоидацетилены — распадаются на элементы. Бромацетилен сгорает на воздухе в CO , CO_2 и HBr ⁹³. Лаврие³³ нашел, что при окислении в абсолютном спирте сухим кислородом дубромацетилен на 78,4% превращается в C_2Br_4 ($2C_2Br_2 + O_2 = C_2Br_4 + 2CO$); ~15,6% его окисляется в оксалилбромид и ~6,1% образует этиловый эфир дубромукусной 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 дубромацетиlena 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 хлорацетиlena и бромацетиlena протекает по цепному механизму, а различие в окислении ацетиlena и галоидацетиленов C_2HX может быть приписано различной относительной устойчивости промежуточно возникающих при окислении перекисных соединений. Дилюорацетилен 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:



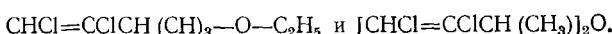
Одновременно образуется вещество общей формулы $(COCl)_x$, которое с анилином дает анилид. Однако структура его точно не установлена. При пропускании кислорода в 5—10%-ный эфирный раствор дилюорацетиlena были получены те же вещества в качестве главных продуктов реакции; образования оксалилхлорида при этом не наблюдалось³⁴. Дииодацетилен 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 дииодацетиlena концентрированной холодной HNO_3 ($d=1,4$) или хромовой кислотой (в CH_3COOH) образуются CO_2 и C_2I_4 , а холодной, дымящей HNO_3 — CO_2 — иод и трииодвинилнитрат $\text{I}_2\text{C}=\text{C}(\text{I})\text{ONO}_2$ ⁴³.

5. Молекулярные соединения галоидацетиленов

Такие соединения описаны для дихлорацетиlena и дииодацетиlena. Отт и Пакендорф³⁵ нашли, что дихлорацетилен уже при обычных условиях образует с серным эфиром соединение с т. кип. $32,5^\circ$ при 743 mm . Эфир понижает автоокисление дихлорацетиlena, и такое соединение при пропускании чистого кислорода не загорается, проявляет также большую стойкость к брому 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 дихлорацетиlena. 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:

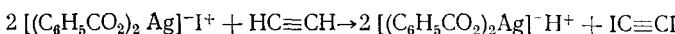


Аналогичные продукты (каждый в виде цис- и транс-изомеров) были получены с фторхлорацетиленом¹⁸.

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

Дииодацетилен 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. A. 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, R. 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. Mourieu, Bull. soc. chim. France, [3], **21**, 90 (1899).
30. B. N. Ghosh, J. Chem. Soc., **1915**, 1588.
31. G. Emchwiller, Bull. soc. chim. France, [5], **2**, 1625 (1935).
32. F. Lenze, L. Metz, Chem. Ztg., **56**, 921 (1932).
33. J. W. Lawrence, Amer. Chem. J., **36**, 487 (1906).
34. E. Ott, W. Ottomeyer, 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, **18**, 331 (1943).
39. Th. Zincke, Ber., **23**, 3766 (1890).
40. H. G. Viehe, E. Franchimont, Ber., **95**, 319 (1962).
41. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, М., 1947, 144—147.
42. А. Вауег, Бер., **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. Hofmann, 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. Courtoot, Bull. soc. chim. France [4], **17**, 228 (1915).
52. V. Grignard, E. Bellet, Ch. Courtoot, 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. Цумур, В. И. Иваник, ЖХХ, **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. Embleus, 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. Klemenschitz, *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. A. C. 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. Т. Аппо, A. Sado, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 350 (1955). C. A. Coulson, J. physic. 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. Tamblyn, 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. Sabanejeff, 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. Foc. 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. Pfannstein, 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. Коцешков, 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. Н. Н. Schubach, V. Franzep, Ann., **572**, 116 (1951).
161. M. Stackelberg, W. Stracke, Ztschr. Elektrochem., **53**, 118 (1949).
162. R. L. Metker, M. J. Scott, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2243 (1963).
163. F. Straus, L. Koilek, H. Hauptmann, Ber., **63**, 1886 (1930).
164. V. Meyer, W. Pemsel, Ber., **29**, 1411 (1896).
165. H. Rheinboldt, 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).