

УДК 547.412

ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ КООРДИНАЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Е. Куликова и Е. Н. Зильберман

Рассмотрены превращения алифатических хлорсодержащих соединений (хлоролефинов, хлоралканов, производных хлорзамещенных карбоновых кислот) под действием апротонных кислот. Хлорэтилены полимеризуются по катионному механизму с образованием олигомерных и полимерных продуктов. Основной реакцией хлоралканов и хлорциклоалканов в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов является дегидрохлорирование, которое протекает либо внутримолекулярно, либо межмолекулярно с образованием полимеров с сопряженными двойными связями. В случае полихлорсодержащих соединений кроме реакции дегидрохлорирования имеет место элиминирование хлора. Перхлорированные алканы (от C_3 и выше) в присутствии апротонных кислот подвергаются также деструкции с разрывом углерод-углеродной связи.

Библиография — 353 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	462
II. Хлорметапы и их производные	463
III. Хлоролефины	470
V. Хлоралканы	475

I. ВВЕДЕНИЕ

Хлорсодержащие органические соединения легко доступны и весьма реакционноспособны. Они являются исходными продуктами при получении различных органических соединений, имеющих практическое значение. При этом многие реакции с хлорсодержащими продуктами проводятся в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта. К этим реакциям, освещенным в монографиях ¹⁻³ и обзорах ⁴⁻⁷, относятся алкилирование и ацилирование ароматических соединений, присоединение к олефинам, обмен атомов хлора на другие галогены и функциональные группы.

Уже давно замечено, что реакции с участием хлорсодержащих соединений, в которых в качестве катализаторов используются кислоты Льюиса, сопровождаются превращениями самого хлорсодержащего реагента, что снижает выходы основного продукта и загрязняет его различными примесями. Характерным примером таких превращений является декарбонилирование хлорангидридов кислот, имеющих разветвления в α -положении, в присутствии хлористого алюминия. Реакции присоединения галогеналканов, хлорангидридов и других соединений к хлоролефинам сопровождаются превращениями каждого из реагентов в отдельности. При этом наряду с образованием полисопряженных полимеров («осмолением») наблюдается реакция деструкции ⁴.

Некоторые хлоралканы и хлоролефины широко применяются как экстрагенты в тяжелом органическом синтезе (например, трихлорэтилен в производстве ϵ -капролактама) и в металлургической промышленности

для обезжиривания поверхностей металла. При этом иногда возможен контакт используемых растворителей с солями координационно-ненасыщенных металлов, что вызывает нежелательные превращения хлоралканов и хлоролефинов, приводящие к загрязнению экстрагируемого продукта и растворителя.

Реакции хлоруглеводородов в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса имеют и большое самостоятельное значение. Так, дегидрохлорирование хлоралканов используют для получения промышленных мономеров (винилхлорида, винилиденхлорида) и трихлорэтилена.

Общеизвестно применение хлорсодержащих соединений в качестве растворителей в катионной полимеризации олефинов^{8,9}. Роль растворителя при этом огромна, поскольку от него часто зависит глубина полимеризации мономера, молекулярный вес, а иногда и стереорегулярность полученного полимера. Влияние растворителя на ход полимеризации и свойства полимера в последнее время связывают с тем, что растворитель вступает во взаимодействие с катализатором с образованием реакционноспособных частиц, которые принимают непосредственное участие в полимеризации мономера.

Некоторые хлорсодержащие соединения можно рассматривать как модели отдельных звеньев таких хлорсодержащих полимеров, как поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, хлорированный поливинилхлорид, хлорированный полиэтилен и др. Поэтому данные о превращениях этих соединений в присутствии апротонных кислот могут быть использованы при изучении механизма деструкции и аналогичных превращений хлорсодержащих полимеров.

В отличие от реакций, в которых хлорорганические соединения взаимодействуют с другими реагентами, превращения одних только алифатических хлорсодержащих соединений в присутствии апротонных кислот до сих пор не были описаны в обзорах. Настоящий обзор представляет собой попытку обобщить имеющиеся в литературе сведения о превращениях хлоралканов и хлоролефинов в присутствии кислот Льюиса. В обзоре не рассматриваются превращения хлорсодержащих соединений ароматического ряда, поскольку работы по этому вопросу достаточно полно освещены в монографии².

II. ХЛОРМЕТАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

1. Хлорметаны

Как известно, хлорметаны — весьма устойчивые соединения и в отсутствие кислорода воздуха хранятся и перегоняются без разложения. Устойчивость хлорметанов к воздействию высоких температур зависит от количества атомов хлора в них и понижается от хлористого метила к хлороформу, что связано с уменьшением энергии разрыва C — Cl-связи (табл. 1). Вместе с тем высокие диэлектрические постоянные, особенно у хлористого метила и метиленхлорида свидетельствуют о том, что в определенных условиях эти соединения могут быть весьма реакционноспособны. С такими электрофильными соединениями, какими являются галогениды координационно-ненасыщенных металлов, хлорметаны уже при низких температурах (—80; —20°) образуют устойчивые комплексы типа $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{AlBr}_3$ или $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ ^{13, 14}, в которых происходит обмен атомами галоида между хлорметаном и комплексообразователем^{15–17}. С помощью этой реакции, которая осуществляется в переходном шестичленном комплексе¹⁷, из четыреххлористого углерода и AlBr_3 можно с высоким выходом получить четырехбромистый углерод¹⁸.

При повышенных температурах протекают более глубокие превращения хлорметанов.

Хлористый метил под действием AlCl_3 при 20° превращается в хлористый водород и этилен¹⁹. Можно было ожидать, что промежуточным продуктом при превращении хлористого метила в этилен является хлористый этил, который образуется в результате конденсации двух молекул хлори-

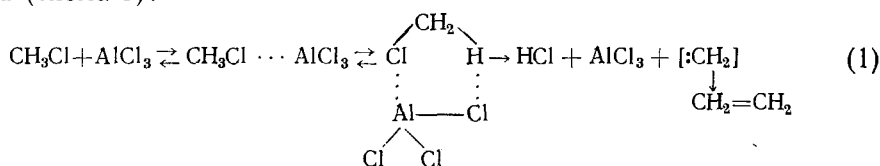
ТАБЛИЦА 1

Характеристика хлорметанов¹⁰⁻¹²

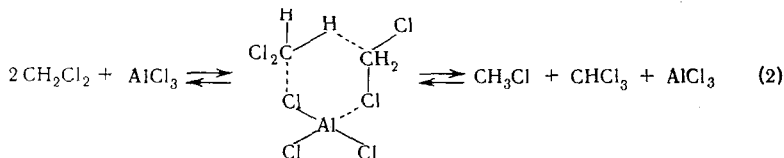
Хлорметан	Температура разложения, $^\circ\text{C}$	Энергия разрыва связи C—Cl при $400-590^\circ$, ккал/моль	Энергия разрыва связи C—H при $400-500^\circ$, ккал/моль	Диэлектрическая постоянная при 20°	Расстояние между атомами хлора, Å
CH_3Cl	1400	80,5	98,0	12,61	—
CH_2Cl_2	720	73,4	95,0	8,40	3,16
CHCl_3	290	66,5	90,2	4,84	3,04
CCl_4	400	76,0	—	2,24	2,58

стого метила. Однако основными продуктами взаимодействия хлористого этила с AlCl_3 являются полимеры²⁰ (см. стр. 476), а среди продуктов реакции хлористого метила с AlCl_3 не были обнаружены ни хлористый этил, ни полимер. Мало вероятно также, что превращения хлористого метила в этилен протекают по ионному механизму^{21, 22}.

Предполагают²³, что этот процесс носит карбеноидный характер и идет путем промежуточного образования пятичленного переходного комплекса (схема 1):



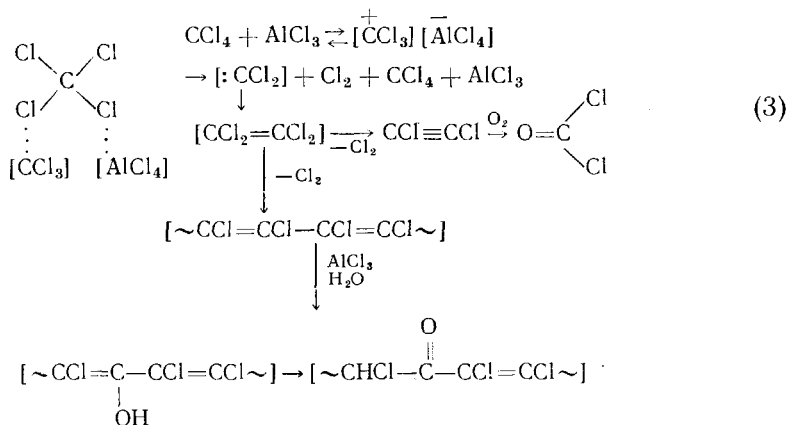
При нагревании до 40° смеси *хлористого метилена* с AlCl_3 идет мало известная для хлоралканов реакция диспропорционирования, в результате которой образуются хлористый метил и фтороформ¹⁹ (схема 2).



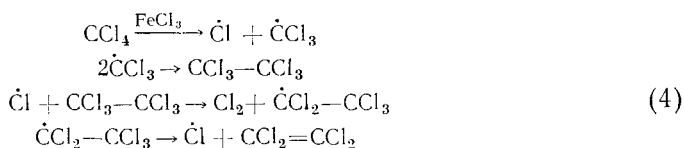
Кроме того, в продуктах реакции были идентифицированы хлористый водород, *транс*-1,2-дихлорэтилен и полимер состава $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_n$. Образование 1,2-дихлорэтилена из метиленхлорида, вероятно, протекает так же, как и образование этилена из хлористого метила, путем α -элиминирования хлористого водорода. Полимер $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl})_n$ имел тот же состав и свойства, как и полимер, образующийся при нагревании хлороформа с этим же катализатором до 60° . Очевидно, при нагревании метиленхлорида с AlCl_3 поликонденсации подвергается хлороформ, образующийся при диспропорционировании метиленхлорида. Поликонденсация *хлороформа*¹⁹ в данном случае может быть основана только на межмолекулярном де-хлорировании. На это указывает соотношение углерода и водорода в по-

лимере, которое остается равным 1:1, т. е. таким же, как в исходном хлороформе.

В отличие от других хлорметанов четыреххлористый углерод в присутствии AlCl_3 претерпевает превращения лишь при нагревании в жестких условиях, например, при 200° ¹⁹. При этом основным процессом является ионизация четыреххлористого углерода с образованием достаточно устойчивого иона карбония CCl_3^+ ^{21, 22}. О появлении иона карбония свидетельствуют окрашивание реакционной массы в розовый цвет, поглощение в области 530 мк и количественное образование хлороформа при взаимодействии четыреххлористого углерода с *n*-гексаном в присутствии AlCl_3 . Кроме ионизации наблюдается незначительное превращение четыреххлористого углерода в дихлорацетилен, фосген и полимерный продукт состава $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_3)_n$ ¹⁹. Промежуточным продуктом этой реакции, по-видимому, является дихлоркарбен (схема 3). О возможном образовании дихлоркарбена в подобных условиях указано в работе²⁴. В подтверждение схемы (3) можно отметить, что тетрахлорэтилен (см. стр. 473) при нагревании с AlCl_3 действительно подвергается внутримолекулярному и межмолекулярному дехлорированию с получением дихлорацетилена и полимера. Наличие водорода и кислорода в этом полимере объясняется взаимодействием его с водой в присутствии AlCl_3 ¹⁹:



Превращения хлорметанов в присутствии апротонных кислот в газовой фазе мало изучены. Данные, опубликованные по этому вопросу, относятся главным образом к CCl_4 . При пропускании паров CCl_4 над хлоридами железа, цинка, меди и других металлов при $200-300^\circ$ образуются хлор, гексахлорэтан и тетрахлорэтилен²⁵⁻²⁷, т. е. те же продукты, которые образуются из CCl_4 при высокотемпературном ($700-800^\circ$) пиролизе²⁸⁻³² в отсутствие катализаторов. По данным²⁵⁻²⁷, каталитическое разложение CCl_4 на хлор, гексахлорэтан и тетрахлорэтилен протекает по радикальному механизму (схема 4):



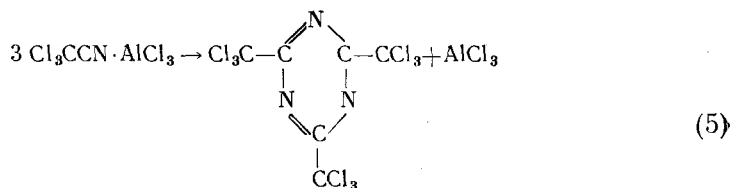
2. Замещенные хлорметаны

Замена атомов хлора в хлорметанах на другие группы изменяет реакционную способность атомов хлора в хлорметанах. При этом с апротон-

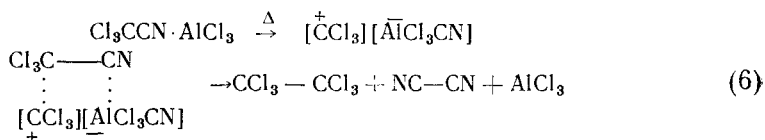
ными кислотами взаимодействуют заместители, на которых электронная плотность наибольшая.

Фторхлорметаны по своей реакционной способности в присутствии кислот Льюиса значительно превышают хлорметаны³³⁻⁴⁵. Под действием $AlCl_3$ или $AlBr_3$ фторсодержащие хлорметаны легко диспропорционируются³⁶⁻⁴³. Таким образом, при 50° из фтордихлорметана с количественным выходом получают фтороформ³⁶, в то время как в этих условиях диспропорционирование хлорметанов протекает очень медленно¹⁹.

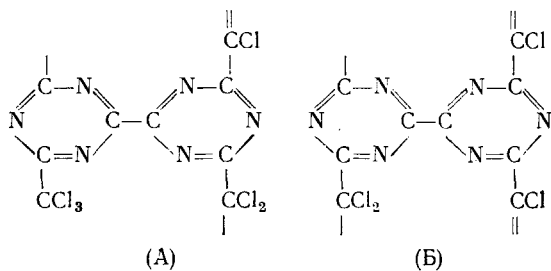
Введение в хлорметаны нитрильной группы еще более увеличивает их реакционную способность. Взаимодействие хлорацетонитрилов с апротонными кислотами начинается с комплексобразования по нитрильной группе^{2, 46, 47}. При этом получают ряд устойчивых комплексных соединений типа $CCl_3CN \cdot MX$; $2CCl_3CN \cdot MX$; $CCl_2CN \cdot 2MX$. При нагревании комплексных соединений до 100° протекает тримеризация трихлорацетонитрила с образованием 2,4,6-три-(трихлорметил)-1,3,5-триазина⁴⁶ (схема 5):



Этот же триазин получают также насыщением трихлорацетонитрила хлористым водородом в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$ или $AlBr_3$ ⁴⁸⁻⁵¹. Если же комплексные соединения трихлорацетонитрила с $AlCl_3$ нагревать до $140-150^\circ$, то происходит гетеролитический разрыв углерод-углеродной связи нитрила, что приводит к образованию гексахлорэтана и дициана. Предложенная схема реакции (6) подтверждается тем, что при кипячении комплекса $2CCl_3CN \cdot AlCl_3$ с бензолом получается трифенилхлорметан. В случае гомолитического разрыва связи C—C образовался бы инертный по отношению к бензолу трихлорметильный радикал⁵²:



Кроме гексахлорэтана и дициана при нагревании комплексов трихлорацетонитрила с $AlCl_3$ были получены полимерные продукты составов $(C_9Cl_6N_6)_n$ и $(C_9Cl_4N_6)_n$, которые содержат в своем составе звенья (А) и (Б):

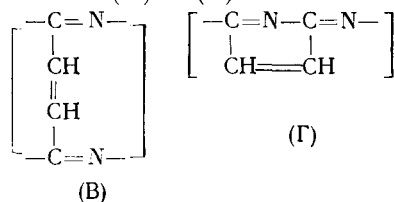


Было показано⁴⁶, что образование этих полимеров протекает не путем полимеризации триазина с раскрытием цикла⁵³⁻⁵⁵, а путем полиме-

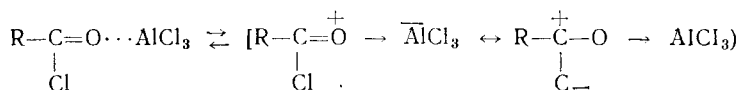
ризации трихлорацетонитрила и дициана по нитрильным группам с последующим дехлорированием боковых CCl_3 -групп.

Близкая картина наблюдается при взаимодействии дихлорацетонитрила⁵⁶ с AlCl_3 . Нагреванием комплекса $2\text{CHCl}_2\text{CN} \cdot \text{AlCl}_3$ до 70° можно получить 2,4,6-три-(дихлорметил)триазин, который образуется также при длительном насыщении нитрила хлористым водородом⁵⁷. При температурах выше 80° боковые группы CHCl_2 триазина под действием хлористого алюминия вступают в реакцию дехлорирования с образованием полимерного продукта с сопряженными двойными связями состава $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_3)_n$, состоящих из триазиновых колец, связанных между собой мостиками строения $>\text{C}=\text{C}<$ ⁵⁶.

Хлорацетонитрил в отличие от три- и дихлорацетонитрилов в присутствии небольших количеств апротонных кислот не тримеризуется до триазина⁵⁸. При нагревании комплекса $2\text{CH}_3\text{ClCN} \cdot \text{AlCl}_3$ выше 200° , как и в случае других незамещенных нитрилов⁵⁹⁻⁶⁴, идет полимеризация нитрила по нитрильным группам с образованием цепи сопряженных связей $-\text{C}=\text{N}-$. Одновременно с полимеризацией протекает процесс дегидрохлорирования боковых хлорметильных групп, в результате чего в полимере возникают звенья типа (В) и (Г).



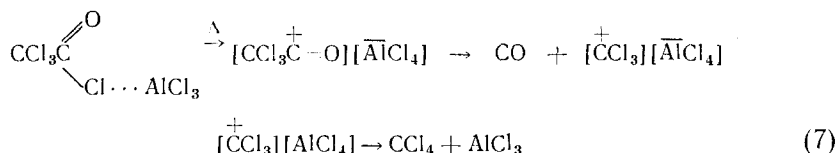
Хлорангидриды хлоруксусных кислот можно рассматривать как хлорметаны, в которых центральный атом углерода связан не только с атомами хлора и водорода, но и с группой $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Взаимодействие этих соединений, как и хлорангидридов других кислот^{65, 66}, с солями, вероятно, начинается с образования комплексов типа $\text{RC} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{AlCl}_3$ или $\text{RC} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$, в которых может идти обмен атомами галогена между хлорангидридом и солью⁶⁷. Существуют различные мнения о реакционном центре в хлорангидридах при образовании комплексных соединений. Некоторые авторы^{6, 68-70} считают, что активным центром в хлорангидридах органических кислот является кислород карбонильной группы, а с апротонными кислотами возникают комплексы типа:



Однако в работе⁷¹ методом ИК-спектроскопии показано, что электрофильной атаке хлористым алюминием в хлорангидриде подвергается хлор, что приводит к образованию ионной пары $[\text{RC}=\text{O}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$. Такой же точки зрения придерживаются авторы работы⁷². Недавно⁷³ спектральными методами было показано, что оба типа комплексообразования имеют место и преобладание одного над другим в первую очередь зависит от строения исходного хлорангидрида. Электронодонорные заместители в кислотном остатке хлорангидрида повышают электронную плотность в хлорангидридной группе, что позволяет вступать во взаимодействие с апротонными кислотами по атому кислорода. Электроноакцеп-

торные заместители снижают нуклеофильные свойства атома кислорода и поэтому комплекс с катализатором преимущественно образуется по атому хлора. Это, по-видимому, относится к такому соединению, как хлорангидрид трихлоруксусной кислоты.

При нагревании комплексные соединения хлорангидридов и апротонных кислот разлагаются с выделением окиси углерода и образованием, как правило, соответствующих алкилхлоридов⁷⁴⁻⁸¹. При этом электронодонорные заместители в кислотном остатке ускоряют процесс элиминирования окиси углерода, а электроноакцепторные — замедляют⁸²⁻⁸⁴. В связи с этим декарбонилирование хлорангидридов в последнем случае проводят при высоких температурах и в присутствии больших количеств катализатора. В соответствии с этими данными при нагревании до 100° хлорангидрида трихлоруксусной кислоты в присутствии хлористого алюминия идет разложение хлорангидрида по схеме (7) на окись углерода и четыреххлористый углерод^{85, 86}. Кроме указанных соединений образуются также продукты превращения CCl_4 (см. схему 3) — дихлорацетилен и полимерное вещество⁸⁶:



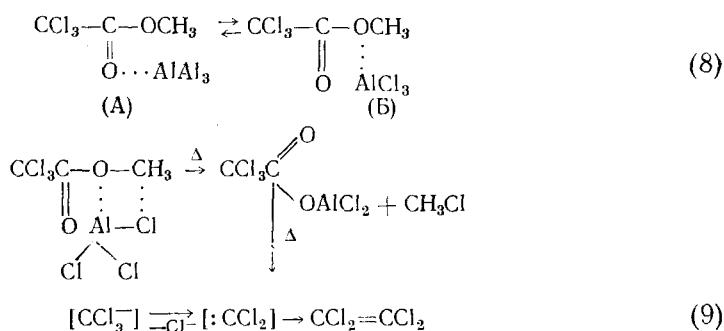
Хлорангидрид дихлоруксусной кислоты при нагревании с хлористым алюминием в растворе хлороформа также разлагается с выделением окиси углерода⁸⁷. При нагревании смеси хлорацетилхлорида с хлористым алюминием наблюдается интенсивное выделение наряду с окисью углерода также хлористого водорода и хлорацетилена и образование полимерного продукта с конъюгированными двойными связями и с соотношением углерода, водорода и хлора 4 : 4 : 1⁸⁶. Разложение хлорангидрида хлоруксусной кислоты, вероятно, протекает так же, как и разложение хлорангидрида трихлоруксусной кислоты (схема 7), т. е. через промежуточное возникновение ацил-катиона, реакция которого осуществляется путем отщепления окиси углерода⁸⁸. При этом образование хлористого водорода и хлорацетилена обуславливается вторичными превращениями метиленхлорида.

Фосген дает с апротонными кислотами устойчивые комплексные соединения^{69, 89}, в которых протекает обмен атомами галогена⁶⁷. В газовой фазе, при температуре 300—400°^{90, 91} под действием апротонных кислот идет разложение фосгена с образованием окиси углерода и четыреххлористого углерода.

В сложных эфирах хлоруксусных кислот, как и в хлорангидридах этих кислот, с катализаторами Фриделя—Крафтса в первую очередь реагирует сложноэфирная группа. При низких (—20; +30°) температурах сложные эфиры трихлоруксусной кислоты с TiCl_4 образуют малоустойчивые комплексы состава $2\text{TiCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{COOR}$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{COOR}$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CCl}_3\text{COOR}$ ^{92, 93}. Пониженная устойчивость этих комплексов, по сравнению с комплексами эфиров незамещенных алифатических кислот⁹⁴⁻¹⁰⁰, объясняется повышенными электроноакцепторными свойствами CCl_3 -группы. Спектральные исследования последних лет убедительно показали, что комплексобразование сложных эфиров с солями координационно-ненасыщенных металлов осуществляется по карбонильному кислороду сложноэфирной группы¹⁰¹⁻¹⁰⁶.

При осторожном нагревании комплексы сложных эфиров с апротонными кислотами плавятся и диссоциируют на исходные компоненты.

Выше температур плавления комплексов, а также в присутствии больших количеств апротонных кислот некоторые сложные эфиры легко разлагаются с образованием алкилгалогенидов и солей органических кислот^{107–110}. Аналогичная картина наблюдается и при нагревании смеси метилового эфира трихлоруксусной кислоты и хлористого алюминия, взятых в соотношении 1:1—3:1. При этом были получены хлористый метил и *бис*-(трихлорацетат)хлорид алюминия¹¹¹. Проведение реакции в более жестких условиях (повышение температуры, увеличение избытка AlCl_3) обуславливает появление в продуктах реакции кроме вышеперечисленных соединений также тетрахлорэтилена¹¹¹. Образование этих соединений можно объяснить с помощью схем (8), (9), согласно которых в качестве промежуточных продуктов реакции возникают комплексы (А) и (Б); в последнем происходит обмен атома хлора хлористого алюминия на кислотный остаток сложного эфира:



Алюминиевая соль трихлоруксусной кислоты подобно другим солям этой кислоты^{112, 113} далее декарбоксилируется с образованием карбаниона CCl_3^- , который превращается в дихлоркарбен, а затем в тетрахлорэтилен. О промежуточном образовании аниона CCl_3^- свидетельствует тот факт, что при обработке реакционной массы водой в продуктах реакции обнаруживается хлороформ¹¹¹.

Алкиловые эфиры хлормуравьиной кислоты в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов легко разлагаются с выделением двуокиси углерода и алкилгалогенида^{114, 115}.

Образование алюминиевых солей и хлоралкилов при взаимодействии сложных эфиров с AlCl_3 позволяет объяснить влияние строения сложных эфиров на их способность ацилировать и алкилировать ароматические соединения по Фриделю — Крафтсу. Сложные эфиры алифатических спиртов и органических кислот, содержащих в своем составе электроноакцепторные заместители (хлоруксусной, трихлоруксусной, α, β -дихлорпропионовой, бензойной, шавелевой и др.), только алкилируют бензол, поскольку алюминиевые соли этих кислот обладают слабыми ацилирующими свойствами¹¹¹. Наоборот, сложные эфиры алифатических спиртов и ненасыщенных алифатических кислот дают с бензолом как продукты алкилирования, так и продукты ацилирования, так как образующиеся в этом случае алюминиевые соли проявляют высокие ацилирующие свойства^{108, 110, 111, 116, 117}. И, наконец, сложные эфиры, содержащие электроноакцепторные заместители одновременно и в кислотном и в спиртовом радикалах не вступают ни в какую реакцию с бензолом в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. В данном случае сложный эфир, вероятно, не разлагается на соль и алкилгалогенид.

Фенилзамещенные хлорметаны отличаются высокой реакционной способностью. Наличие фенильных групп создает повышенную электронную

плотность на атоме хлора, в результате чего подвижность его резко возрастает. Несомненный интерес представляет реакция поликонденсации хлористого бензила в присутствии апротонных кислот¹¹⁸⁻¹³². Эта, подробно описанная в недавно вышедшем обзоре¹³³, реакция позволяет получать теплостойкие полимеры из насыщенных хлорсодержащих соединений.

Хлор в трифенилхлорметане еще более подвижен, чем в хлористом бензиле. Трифенилхлорметан под действием катализаторов Фриделя — Крафта легко диссоциирует с образованием устойчивого иона карбония¹³⁴⁻¹³⁶. При этом степень ионизации трифенилхлорметана в значительной степени зависит от природы катализатора и растворителя. Катализаторы по своей способности элиминировать ион хлора от трифенилхлорметана располагаются в следующий ряд: $\text{SbCl}_5 \sim \text{FeCl}_3 > \text{GaCl}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{BCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{TiCl}_4 > \text{SbCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{PCl}_5$.

III. ХЛОРОЛЕФИНЫ

1. Хлорэтилены

Хлорэтилены, содержащие один и два атома хлора — винилхлорид, винилиденхлорид и 1,2-дихлорэтилен — в отсутствие кислорода воздуха устойчивы к действию высоких температур¹³⁷⁻¹⁴¹. Винилхлорид не отщепляет хлористого водорода даже при обработке основаниями¹³⁹. Весьма высокая устойчивость этих хлорэтиленов, обусловленная малой подвижностью их атомов хлора, используется при получении винилхлорида, винилиденхлорида и 1,2-дихлорэтилена пиролизом соответствующих хлорэтано^{137, 140}. Малая подвижность атомов хлора в указанных хлорэтиленах объясняется наличием сопряжения между неподеленными электронными парами атома хлора и двойной связью: $\text{CH}_2=\text{CCl}_2 \leftarrow \leftarrow \text{CH}_2=\text{CCl}=\text{Cl}$. Благодаря этому расстояние между углеродом и хлором сокращается и становится меньше (табл. 2), чем у предельных хлорсодержащих углеводородов (у хлористого этила, например, оно равно 1,77 Å).

ТАБЛИЦА 2

Характеристика хлорэтиленов^{10, 147, 148}

Хлорэтилен	Потенциал ионизации, эВ	Расстояние С—Cl, Å	Дипольный момент в бензоле, D
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	9,99	1,69	1,44
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	9,79	1,69	1,40
<i>цис</i> : $\text{CHCl}-\text{CHCl}$	9,66	1,67	1,85
<i>транс</i> : $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	9,96	1,69	0,0
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	8,80	1,82	0,94
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	9,50	1,82	0,0

Трихлорэтилен и тетра-хлорэтилен, в отличие от моно- и дихлорэтиленов, нестабильны при хранении и нагревании. Для подавления дегидрохлорирования и других побочных реакций перегонку три- и перхлорэтиленов проводят в присутствии стабилизаторов¹⁴²⁻¹⁴⁶ — гидразонов^{144, 145}, эпоксисоединений¹⁴⁶ и др. Пониженная термостабильность трихлорэтилена и тетрахлорэтилена связана с большей подвижностью атомов хлора в них. Об этом свидетельствуют более низкие потенциалы ионизации и увеличение расстояния связей С—Cl в этих соединениях (табл. 2).

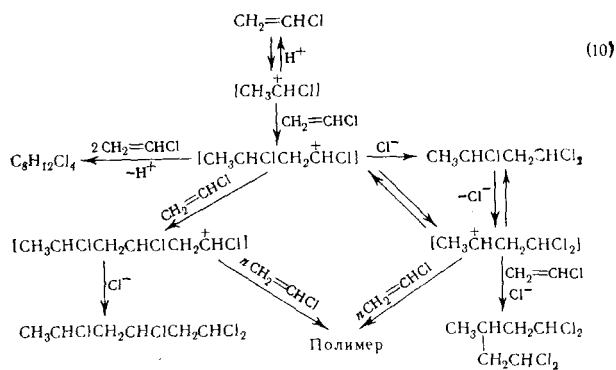
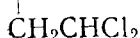
Поведение хлорэтиленов в присутствии апротонных кислот также различно.

По характеру превращений, которые претерпевают хлорэтилены в присутствии кислот Льюиса, их можно разделить на две группы. Первая группа хлорэтиленов (винилхлорид, винилиденхлорид и оба изомера

1,2-дихлорэтилена) в присутствии апротонных кислот проявляет склонность к полимеризации по катионному механизму^{138, 139, 149–156}. Трихлорэтилен и тетрахлорэтилен составляют вторую группу и отличаются от представителей первой группы тем, что они под действием катионных катализаторов автоконденсируются.

а. Полимеризация хлорэтиленов

Винилхлорид в присутствии катионных катализаторов (AlCl_3 , TiCl_4) легко протонируется за счет влажности катализатора, с образованием реакционноспособного иона карбония CH_3CHCl^+ . Эта положительно заряженная частица, как и другие ионы карбония^{159, 160}, при -10° инициирует далее полимеризацию винилхлорида^{154–156} с получением олигомерных и полимерных продуктов (схема 10). Взаимодействие катиона CH_3CHCl^+ с молекулой винилхлорида приводит к образованию нового карбкатиона $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CHCl}^+$, который частично нейтрализуется анионом хлора с образованием трихлорбутана^{154–158}. Кроме того, димерный катион путем последовательного присоединения одной или двух молекул винилхлорида превращается далее в 1,1,3,5-тетрахлоргексан и тетрахлороктен. Одновременно катион $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CHCl}^+$ изомеризуется в катион $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CHCl}_2^+$. Последний реагирует с винилхлоридом и переходит в 1,1,5,5-тетрахлор-3-метилпентан. В результате дальнейшего роста цепи и вторичных превращений олигомерных соединений с винилхлоридом получается низкомолекулярный полимер со степенью полимеризации ~ 30 , который состоит из звеньев $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ и $(-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}-)$ в соотношении 1:1^{154–146}.



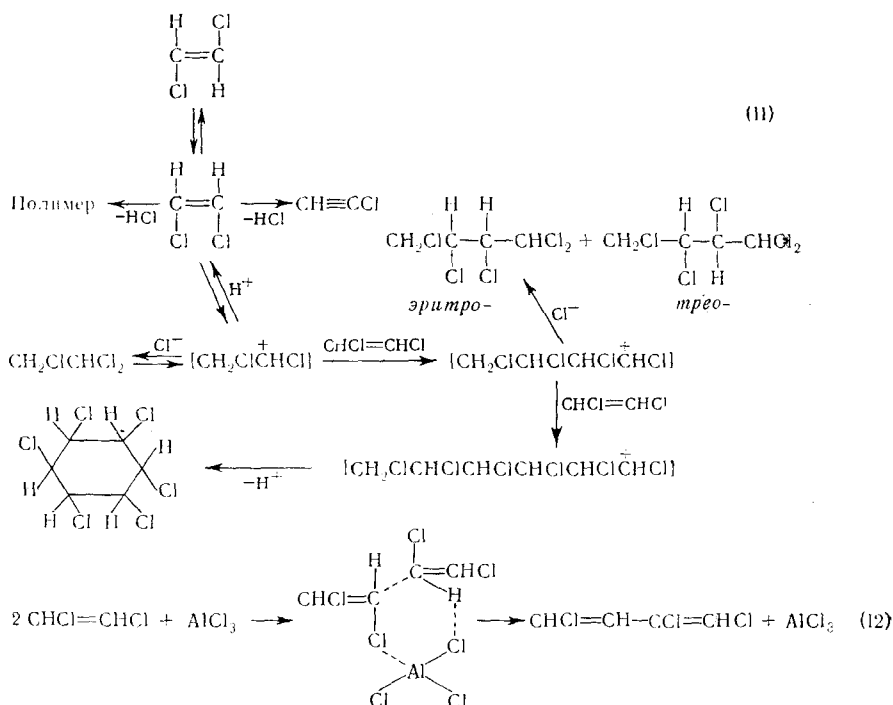
Повышение температуры полимеризации винилхлорида до 0° и выше ускоряет реакцию, но одновременно возрастает скорость дегидрохлорирования образующегося полимерного продукта. Поэтому полученный полимер содержит до 80% виниловых звеньев^{154–156}.

Благодаря асимметричному строению и сравнительно большому дипольному моменту (табл. 2) *цис*-1,2-дихлорэтилен более реакционноспособен, чем *транс*-изомер^{147, 161, 162}. Это относится и к реакциям в присутствии апротонных кислот. При комнатной температуре под влиянием AlCl_3 оба изомера 1,2-дихлорэтилена претерпевают лишь взаимные переходы одного в другой (схема 11)¹⁵². При этом изомеризация *транс*-1,2-дихлорэтилена осуществляется с большей скоростью, чем *цис*-изомера^{163, 164}.

Катионная полимеризация 1,2-дихлорэтилена осуществляется лишь при $50\text{--}70^\circ$ и обрывается на стадии образования димерного соединения

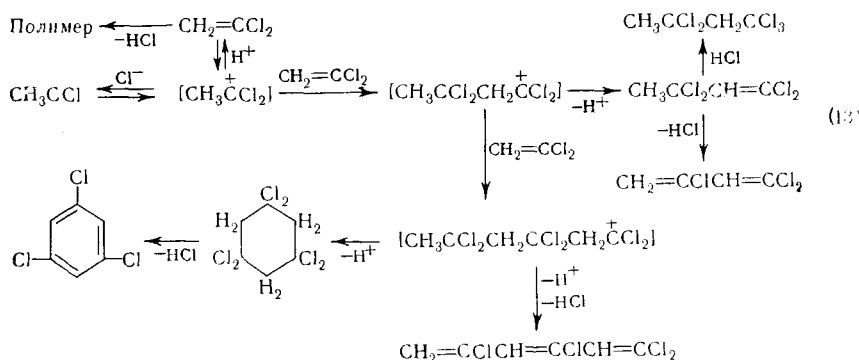
(смесь *эритро*- и *трео*-изомеров 1,1,2,3,4-пентахлорбутана)^{152, 155, 156, 165} и тримера — α -1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана^{152, 156}. Дальше полимеризация 1,2-дихлорэтилена не идет, поскольку димеры с катализатором (AlCl_3) дают устойчивые и нереакционноспособные комплексы, а тримерный катион циклизуется (схема 11). Кроме того, в этих условиях под влиянием хлористого алюминия протекают скрытоионные процессы внутримолекулярного и межмолекулярного дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтилена и продуктов его полимеризации, в результате чего образуются хлорацетилен и полимерный продукт, состоящий из звеньев $(-\text{CH}=\text{CCl}-)$ и $(>\text{C}=\text{CHCl})$ ¹⁵².

Межмолекулярное дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтилена может осуществляться в переходном комплексе путем согласованного электронного переноса (схема 12). Выделяющийся при этом хлористый водород взаимодействует с 1,2-дихлорэтиленом, что приводит к образованию 1,1,2-трихлорэтана^{152, 166}.



Винилиденхлорид при -50° в присутствии AlCl_3 дает низкомолекулярные продукты полимеризации: димер¹⁶⁷—1,1,3,3-тетрахлорбутен¹⁵⁰ и циклический тример—1,1,3,3,5,5-гексахлорциклогексан¹⁵⁰. При повышении температуры полимеризация сопровождается диспропорционированием 1,1,3,3-тетрахлорбутена до 1,1,1,3,3-пентахлорбутана и 1,1,3-трихлорбутадиена (схема 13), а также реакцией дегидрохлорирования, в результате чего образуются ненасыщенные соединения—1,1,3,5-тетрахлоргексадиен; 1,3,5-трихлорбензол и полимер с сопряженными двойными связями состава, близкого к $(\text{C}_2\text{HCl})_n$.

В присутствии ZnCl_2 , который является более слабым комплексообразователем и циклизующим агентом, чем AlCl_3 , винилиденхлорид гладко полимеризуется при 30° с получением поливинилиденхлорида¹⁵³. Этот полимер отличается от поливинилиденхлорида, получаемого радикальной полимеризацией¹⁶⁸, более высокой кристалличностью¹⁵³.



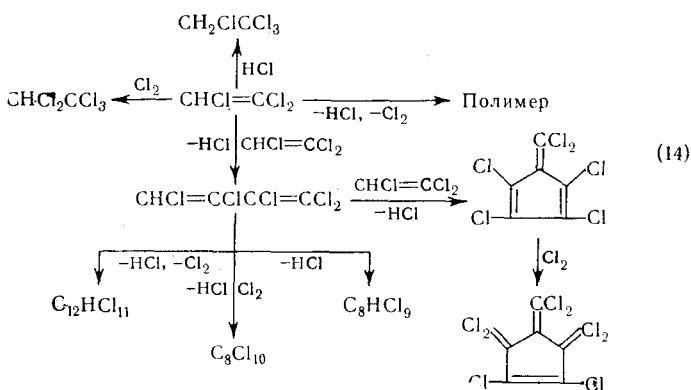
Таким образом, строение хлорэтиленов и устойчивость образующихся из них ионов карбония являются решающими факторами при катионной полимеризации этих мономеров. По своей способности полимеризоваться по катионному механизму хлорэтилены располагаются в ряд:



Обращает на себя внимание, что в случае винилхлорида полимеризация в присутствии AlCl_3 приводит к полимерным продуктам, тогда как у винилиденхлорида и 1,2-дихлорэтилена полимеризация обрывается на стадии образования циклических тримеров. Циклизация тримерных катионов объясняется изогнутостью этих катионов в пространстве и возможностью большого выигрыша энергии при образовании из них ненапряженных шестичленных циклов¹⁶⁹.

б. Автоконденсация хлорэтиленов

Склонность к автоконденсации у *трихлорэтилена* еще больше, чем у *1,2-дихлорэтилена* (стр. 471). Трихлорэтилен в присутствии $AlCl_3$ уже при -10° отщепляет HCl ¹⁷⁰. Автоконденсация трихлорэтилена так же, как и *1,2-дихлорэтилена* осуществляется, вероятно, по скрытоионному механизму и приводит к образованию олигомерных и полимерных продуктов (схема 14)^{170, 171}. При этом димерный продукт^{166, 170–176} представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров *1,1,2,3,4-пентахлорбутадие*-^{170, 171}



Поликонденсация трихлорэтилена и продуктов его олигомеризации до полимерного продукта, содержащего в своем составе звенья типа $-\text{CCl}=\text{CCl}-$ и пятичленные кольца, протекает как путем дегидрохлорирования, так и дехлорирования. Выделяющиеся при этом хлористый водород и хлор частично расходуются на реакцию с ненасыщенными со-

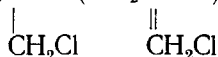
единениями, что приводит к появлению среди продуктов реакции несимметричного тетрахлорэтана¹⁷⁰ и пентахлорэтана¹⁷¹.

При нагревании смеси *тетрахлорэтилена* и хлористого алюминия до 100—110° идет реакция меж- и внутримолекулярного дехлорирования тетрахлорэтилена с образованием дихлорацетилен, гексахлорэтана и полимерного продукта с сопряженными двойными связями¹⁹, по составу и свойствам аналогичного полимеру, полученному из CCl_4 (см. схему 3).

Таким образом, автоконденсация хлорэтиленов под действием AlCl_3 легко протекает в тех случаях, когда атомы хлора у хлорэтиленов (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен) обладают достаточной подвижностью (см. табл. 2).

2. Другие хлоролефины

Хлоролефины, не содержащие или содержащие один-два атома хлора, полимеризуются по катионному механизму с образованием олигомерных^{177–180} и полимерных^{181–183} продуктов. Так, аллилхлорид в присутствии AlCl_3 при 50° дает ди-, три-, тетра- и пентамеры¹⁸⁰, которые имеют строение $\text{CH}_3\text{CH}-(\text{CH}_2\text{CH}-)_n\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$. С повышением

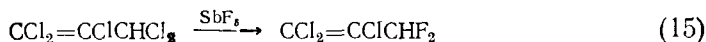


температуры до 100—200° глубина процесса полимеризации аллилхлорида значительно усиливается^{182, 183}. Однако одновременно с этим протекает дегидрохлорирование продуктов полимеризации, что приводит к получению полимера, содержащего в своем составе, кроме аллилхлоридных звеньев, ненасыщенные звенья типа $-\text{CH}_2-\text{C}-$ ¹⁸³.



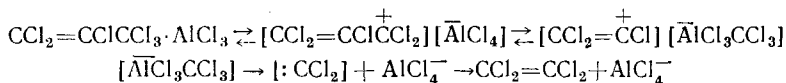
Полимеризация¹⁸¹ метилзамещенного аллилхлорида —3-хлор-3-метил-бутена-1— в присутствии AlCl_3 сопровождается перемещением атома хлора и метильной группы, что приводит к получению полимера, содержащего различные звенья^{181, 184–186}.

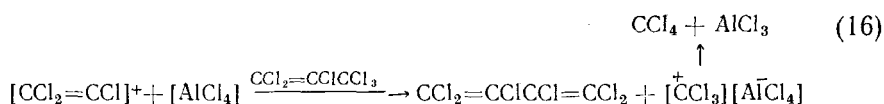
Полихлорсодержащие олефины с апротонными кислотами образуют устойчивые, часто окрашенные, комплексные соединения^{4, 187}, в которых идет обмен атомами галогенов между хлоролефином и катализатором^{188–191}. Реакция обмена галогенами используется для получения фторхлоролефинов; обмен легко протекает при нагревании хлоролефинов с фторидами координационно-ненасыщенных металлов^{188–190} (наприм., схема 15).



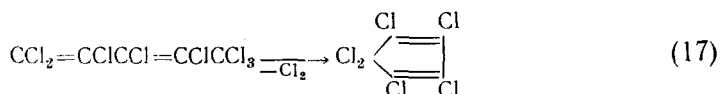
Процесс обмена галогена, как правило, сопровождается перегруппировками¹⁹⁰ и диспропорционированием¹⁹². При этом проявляется тенденция к накоплению атомов фтора у одного углеродного атома хлоролефина.

При высоких температурах (100—200°) комплексные соединения полихлоролефинов с апротонными кислотами претерпевают более глубокие изменения: наряду с галогенным обменом протекают процессы дегалогенирования^{40, 193} и гетеролитического разрыва углерод-углеродной связи^{40, 193}. Так, при нагревании смеси гексахлорпропена с AlCl_3 до 160° образуются CCl_4 , гексахлорбутадие, тетрахлорэтилен и продукты превращения тетрахлорэтилена — дихлорацетилен, гексахлорэтан и полимерный продукт с сопряженными двойными связями¹⁹³ (схема 16).



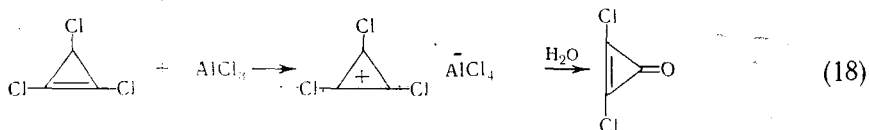


Кроме разрыва углерод-углеродной связи протекает автоконденсация полихлоролефинов с выделением хлористого водорода и хлора^{187, 194} и получением димерных соединений. Перхлоролефины, содержащие в цепи пять или более атомов углерода, под действием AlCl_3 легко циклизуются в пяти- и шестичленные кольца^{4, 30}, например, по схеме (17). При этом циклизация перхлоролефинов иногда протекает с изомеризацией углеродного скелета¹⁹⁴ и разрывом углерод-углеродной связи.

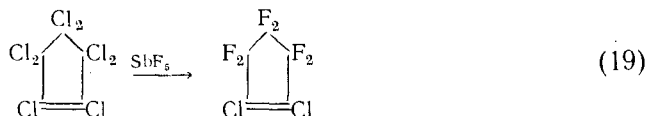


Так, нагревание декахлорметилпентадиена в присутствии AlCl_3 приводит к получению CCl_4 и гексахлорциклопентадиена¹⁹⁵.

Интересны превращения перхлорированных циклоолефинов, образующих с апротонными кислотами весьма устойчивые комплексные соединения. Комплекс тетрахлорциклопропена с AlCl_3 имеет свойства органической соли, поскольку возникающий трихлорциклопропильный катион очень стабилен¹⁹⁶⁻²⁰¹. При обработке водой эта соль гидролизуетсся с выделением дихлорпропенона по схеме (18).



Нагревание комплексных соединений перхлорированных циклоолефинов с апротонными кислотами приводит к энергичному обмену галогенами между циклоолефином и катализатором¹⁹⁹⁻²⁰⁰ (схема 19). При этом в первую очередь обмениваются аллильные атомы хлора¹⁸⁹:



Нагревание таких комплексных соединений иногда приводит к изомеризации циклоолефина²⁰³ и к образованию димерных продуктов²⁰². Димеризация протекает с раскрытием двойных связей¹⁹⁵.

IV. ХЛОРАЛКАНЫ

1. Хлорэтаны

Хлорэтаны являются сравнительно малоустойчивыми соединениями. Некоторые из них уже при хранении и перегонке разлагаются с выделением HCl . Особенно легко отщепляют хлористый водород несимметрично построенные хлорэтаны²⁰⁴⁻²⁰⁶. Для повышения термической устойчивости хлорэтаноов к ним добавляют стабилизаторы²⁰⁴⁻²⁰⁷, например, алифатические оксикислоты²⁰⁷ и эпоксисоединения²⁰⁵.

Апротонные кислоты ускоряют дегидрохлорирование хлорэтаноов, которое, как и галогенный обмен²¹²⁻²¹⁴, осуществляется через промежуточ-

ное образование комплексных соединений^{208–211} типа $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_6$. Отщепление HCl протекает при температурах, значительно более низких, чем температуры кипения хлорэтанов^{215, 216}. При этом у хлорэтанов с CHCl_2 -группой термическая стабильность в присутствии хлористого алюминия растет с увеличением степени хлорирования соседней метильной группы, т. е. $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 < \text{CH}_2\text{ClCHCl}_2 < \text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, но снова падает при переходе к пентахлорэтану²¹⁶. Скорость дегидрохлорирования хлорэтанов с CH_3 -группой под действием того же реагента растет с увеличением содержания атомов хлора в соседней метильной группе: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_3\text{CHCl}_2 < \text{CH}_3\text{CCl}_3$ ²¹⁶. Строение исходных хлорэтанов оказывает влияние не только на скорость дегидрохлорирования в присутствии апротонных кислот, но и на состав продуктов превращения хлорэтанов.

Хлористый этил в присутствии AlCl_3 при 35–40° подвергается в основном межмолекулярному дегидрохлорированию с образованием полимерных продуктов с молекулярным весом до 700 и содержащих в своем

составе этилиденные звенья $\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ и карбонильные группы в соотно-

шении от 10 : 1 до 30 : 1²⁰. Появление карбонильных групп в полимере объясняется²¹⁷ окислением его по двойным связям. При взаимодействии хлористого этила с AlCl_3 кроме полимера образуется также небольшое количество этилена, что объясняется внутримолекулярным α , β -цис-элиминированием хлористого водорода от хлористого этила. Преобладание межмолекулярного дегидрохлорирования над внутримолекулярным связано с тем, что в жидкой фазе вероятность столкновения комплексов $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$ между собой велика. Благодаря тому, что в группе CH_2Cl хлористого этила водород более подвижен, чем в группе $-\text{CH}_3$, межмолекулярное дегидрохлорирование протекает в основном с участием хлорметильной группы. При дегидрохлорировании хлористого этила на хлоридах металлов (NiCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3) в паровой фазе (300°) вероятность столкновения двух молекул хлористого этила на поверхности катализатора мала. Поэтому в этих условиях идет главным образом внутримолекулярное отщепление хлористого водорода с образованием этилена⁴, а полимерного продукта выделяется мало.

Дихлорэтаны. При комнатной температуре и в присутствии небольших количеств хлористого алюминия наблюдается незначительная изомеризация 1,2-дихлорэтана в 1,1-дихлорэтан^{218, 219}. Это соединение значительно более реакционноспособно, чем его симметричный изомер. Под действием AlCl_3 1,1-дихлорэтан уже при 0° вступает в реакцию внутримолекулярного отщепления хлористого водорода с образованием небольших количеств винилхлорида^{215, 219}. Кроме того, при температуре 30° он частично перегруппировывается в симметричный изомер²¹⁹. При 50–60° оба изомера дихлорэтана подвергаются межмолекулярному дегидрохлорированию с количественным образованием полимерных продуктов с сопряженными двойными связями^{220, 221}. Полимерные продукты состава $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ содержат преимущественно виниленовые $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{H})$ и винилиденные $(>\text{C}=\text{CH}_2)$ (П) звенья²²¹; они не представляют собой полифенилэтилены, как предполагалось ранее²²².

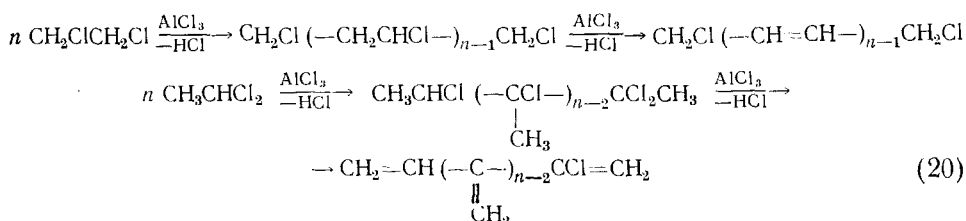
Полимерные продукты со звеньями Н и П не могут быть получены при дегидрохлорировании поливинилхлорида, который в свою очередь образуется путем полимеризации винилхлорида, как предполагалось в работе³⁵³. Авторы настоящего обзора нагревали смесь винилхлорида и AlCl_3 в условиях поликонденсации дихлорэтанов и получили те же про-

дукты, которые описаны выше (см. схему 10). Полученный при этом по-

лимер содержал в основном звенья $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$ и не содержал

звеньев П.

Поскольку реакционная способность обеих CH_2Cl -групп в 1,2-дихлорэтаноле одинакова, а в 1,1-дихлорэтаноле более реакционноспособной группой является CHCl_2 ²²¹, то винилиденные звенья образуются из 1,1-дихлорэтанола (схема 20).



Мунейра²²³, нагревая 1,2-дибромэтан в присутствии брома и бромистого алюминия, получил тетрабромэтан. На основании этого он сделал вывод, что дигалогенэтаны на катализаторах Фриделя — Крафта подвергаются внутримолекулярному дегидрогалогенированию до ацетиленов, который затем присоединяет бром и переходит в тетрабромэтан. Очевидно, что Мунейра ошибался, поскольку в условиях его опытов должна была идти обычная реакция бромирования, катализируемая апротонной кислотой¹. Авторы настоящего обзора нагревали 1,2-дибромэтан в присутствии бромистого или хлористого алюминия и получили полимерный продукт, по составу и свойствам аналогичный полимеру, полученному из 1,2-дихлорэтанола.

Следует отметить, что полимеры на основе дихлорэтанов, как и другие полисопряженные системы²²⁴, являются термостабилизаторами хлорсодержащих соединений²¹⁶.

Парофазное внутримолекулярное дегидрохлорирование обоих дихлорэтанов представляет интерес как промышленный способ получения винилхлорида²²⁵. Реакция осуществляется при 300—400° на кислых катализаторах (хлоридах цинка, магния, железа, алюмосиликаты и др.)^{225—228}. При этом наряду с винилхлоридом образуются небольшие количества смолистых веществ. Кроме того, в этих условиях наблюдается также изомеризация симметричного изомера дихлорэтанола в несимметричный²¹⁸. Почти избирательное дегидрохлорирование дихлорэтанов в паровой фазе до хлорвинила объясняется тем, что в этом случае мала вероятность столкновения хотя бы двух молекул дихлорэтанола на поверхности катализатора. Для еще большего уменьшения вероятности таких столкновений и уменьшения образования смолистых веществ предлагается применять инертные газы-разбавители²²⁹.

1,1,2-Трихлорэтан в жидкой фазе в присутствии AlCl_3 подвергается внутримолекулярному и межмолекулярному дегидрохлорированию¹⁵². При этом внутримолекулярное отщепление хлористого водорода до 1,2-дихлорэтилена (в основном, *транс*-изомер)²¹⁵ осуществляется через промежуточное образование иона карбония $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}^+$. Образующийся 1,2-дихлорэтилен далее реагирует по катионному механизму согласно схеме (11). Главной реакцией, протекающей при взаимодействии 1,1,2-трихлорэтанола с AlCl_3 , является поликонденсация с образованием поли-

мерного продукта с сопряженными двойными связями, содержащего в своем составе звенья $-\text{CH}=\text{CCl}-$ и $\begin{array}{c} -\text{C}- \\ | \\ \text{CHCl} \end{array}$ в соотношении 1 : 1¹⁵².

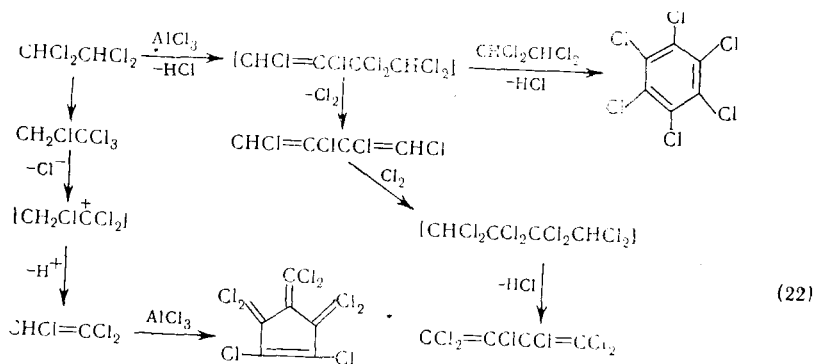
В паровой фазе на кислых катализаторах 1,1,2-трихлорэтан подвергается α , β -элиминированию хлористого водорода с преимущественным образованием *цис*-1,2-дихлорэтилена^{228, 230, 231}. Кроме 1,2-дихлорэтилена получается также винилиденхлорид^{228, 230}.

1,1,1-Трихлорэтан в жидкой фазе под действием FeCl_3 может быть количественно превращен в винилиденхлорид^{184, 231}. В присутствии AlCl_3 1,1,1-трихлорэтан также отщепляет хлористый водород внутримолекулярно¹⁵⁰. Однако образующийся при этом винилиденхлорид под влиянием AlCl_3 превращается далее в 1,1,3,3-тетрахлорбутен и 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклогексан (см. схему 13). Преимущественное внутримолекулярное дегидрохлорирование 1,1,1-трихлорэтана объясняется тем, что это соединение, в отличие от 1,1,2-трихлорэтана, при взаимодействии с AlCl_3 дает относительно устойчивый ион карбония $\text{CH}_3\text{CCl}_2^+$. Ионный механизм дегидрохлорирования 1,1,1-трихлорэтана на кислых катализаторах²²⁸ сохраняется и при проведении реакции в паровой фазе.

Подобно 1,1,1-трихлорэтану ведет себя в присутствии апротонных кислот *несимметричный тетрахлорэтан*, который в жидкой фазе гладко дегидрохлорируется до трихлорэтилена^{184, 215, 219, 231, 232}. При этом кроме трихлорэтилена образуются также 1,2,3,4,4-пентахлорбутadiен, перхлорфульвен и 1,2,3,3,5,5-гексахлор-4-(дихлорметил)-циклопентен²¹⁹, которые являются продуктами превращения трихлорэтилена (см. схему 14).

В паровой фазе несимметричный тетрахлорэтан на хлоридах металлов гладко превращается в трихлорэтилен^{233, 234}.

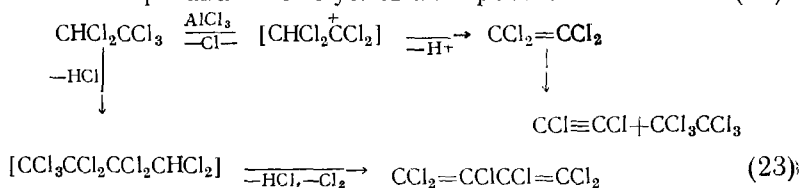
При нагревании 1,1,2,2-тетрахлорэтана с AlCl_3 в жидкой фазе идет межмолекулярное дегидрохлорирование с образованием димерных соединений— 1,2,3,4-тетрахлорбутadiена и гексахлорбутadiена, тримера— гексахлорбензола и полимера состава $(\text{C}_6\text{HCl}_4)_n$ (схема 22)²³⁵. При этом межмолекулярное элиминирование HCl из тетрахлорэтана сопровождается процессами дехлорирования и хлорирования, чем объясняется присутствие тетрахлорбутadiена и гексахлорбутadiена среди продуктов реакции. Полимерный продукт также является результатом не только дегидрохлорирования, но и реакции отщепления хлора, и содержит пяти- и шестичленные циклы.



При нагревании 1,1,2,2-тетрахлорэтана с AlCl_3 кроме поликонденсации идет его изомеризация в несимметричный изомер^{235, 236}, который в условиях реакции отщепляет внутримолекулярно HCl с образованием трихлорэтилена.

Дегидрохлорирование симметричного тетрахлорэтана на кислых катализаторах в паровой фазе приводит к смеси продуктов, в которой преобладает трихлорэтилен²²⁸. Кроме трихлорэтилена обнаруживаются также тетрахлорэтилен, пентахлорэтан и гексахлорэтан²³⁷. Вероятно, в паровой фазе дегидрохлорирование тетрахлорэтана идет по радикальному механизму.

Пентахлорэтан, как и другие хлорэтаны с группой CCl_3 , в присутствии апротонных кислот образует устойчивый ион карбония $\text{CHCl}_2^+ - \text{CCl}_2$, который далее превращается в тетрахлорэтилен^{215, 219, 238, 239}. В присутствии больших количеств AlCl_3 (соотношение пентахлорэтана и AlCl_3 5:1) в жидкой фазе (120—150°) наряду с тетрахлорэтиленом образуются дихлорацетилен, гексахлорэтан и гексахлорбутadiен²¹⁹. Превращения пентахлорэтана в этих условиях протекают по схеме (23).

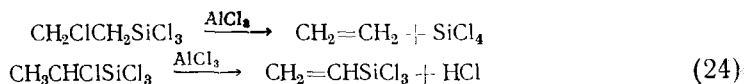


В паровой фазе (200—350°) в присутствии апротонных кислот пиролизом пентахлорэтана получают тетрахлорэтилен в качестве единственного продукта реакции^{30, 240}.

Гексахлорэтан, как симметрично построенное соединение при нагревании очень устойчив³⁰. В жидкой фазе в присутствии апротонных кислот при 200—250° (в ампуле) он не претерпевает никаких изменений¹⁹. В паровой фазе при 300—400° на кислотах Льюиса гексахлорэтан подвергается деструкции по радикальному механизму с образованием тетрахлорэтилена и хлора²⁵⁻²⁷.

2. Замещенные хлорэтаны

Замена в хлорэтанах атомов хлора на более электроотрицательные группы (*p*-хлорфенильную²⁴¹, фтор²⁴²) замедляет процесс дегидрохлорирования хлорэтанов. Вместе с тем возрастает склонность фторхлорэтанов к перегруппировкам^{42, 242-245}. Изомеризация фторхлорэтанов в присутствии апротонных кислот протекает таким образом, что атомы фтора группируются у одного атома углерода с образованием группы CF_3 ²⁴⁵. Наряду с изомеризацией идет обмен атомами галогена между катализатором и хлорфторэтаном. Введение в хлорэтаны трихлорсилильной группы значительно ускоряет процесс дегидрохлорирования хлорэтанов под действием AlCl_3 ²⁴⁶⁻²⁴⁹. При этом основным направлением реакции является внутримолекулярное дегидрохлорирование с образованием кремнийсодержащих олефинов²⁴⁷. В случае β -хлорэтилсилана наряду с дегидрохлорированием под действием AlCl_3 идет заметное элиминирование SiCl_4 ²⁵⁰⁻²⁵². Этот процесс может протекать с количественным образованием SiCl_4 ²⁵⁰ (схема 24).



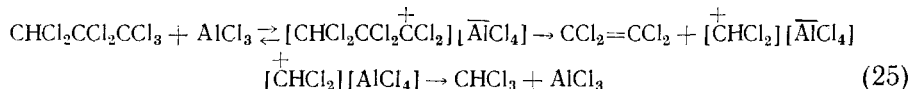
3. Высшие хлоралканы и хлорциклоалканы

Высшие хлоралканы так же, как и хлорэтаны, с галогенидами координационно-ненасыщенных металлов образуют комплексные соединения²⁵³⁻²⁵⁵, в которых происходит обмен галогенами между хлоралканом

и солью^{253, 256–262}. Отмечается^{253–255}, что галогенный обмен заметно ускоряется при введении в реакционную смесь хлористого водорода.

Апротонные кислоты вызывают различные перегруппировки хлоралканов^{157, 263, 264}. Наиболее часто встречающейся перегруппировкой является переход атомов хлора от одного атома углерода к другому^{254, 255, 265–270}. При этом, как правило, хлор перемещается к углероду с наибольшим числом заместителей, т. е. от первичного к вторичному и третичному. Так, хлористый *n*-пропил под действием AlCl_3 полностью изомеризуется в изопропилхлорид²⁶⁵. Предполагают, что такая изомеризация протекает по скрыто-ионному механизму в промежуточном пятичленном комплексе²⁵⁵.

Под влиянием апротонных кислот хлоралканы при нагревании в жидкой фазе легко теряют хлористый водород^{6, 265, 267, 271–275}. При этом хлоралканы, содержащие CCl_3 -группы, а также алкилхлориды, содержащие в своем составе атомы хлора у вторичного и третичного углеродных атомов, как правило, дегидрохлорируются до олефинов^{184, 276–286}. Первичные алкилхлориды под действием апротонных кислот либо изомеризуются^{254, 255, 265–274} во вторичные и третичные алкилхлориды, которые затем отщепляют хлористый водород внутримолекулярно, либо вступают в реакцию межмолекулярного дегидрохлорирования, что приводит к получению более высокомолекулярных продуктов^{6, 270–272}. Так, из *n*-амилхлорида еще Фридель и Крафтс, получили димерное соединение — хлордекан^{271, 272}. Соединения с CCl_3 -группой при взаимодействии с апротонными кислотами ионизируются с образованием ионов карбония^{287–289}, которые превращаются различными путями. При наличии протона у соседнего углеродного атома, отщепляется этот протон и образуется олефин^{4, 193, 280, 281, 290}. При отсутствии такого атома водорода карбокатион может реагировать путем разрыва углерод-углеродной связи^{193, 290–292} (схема 25):



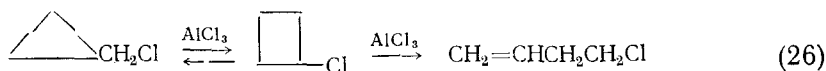
Перхлорированные алканы с длинной углеродной цепью (не менее C_5) под действием апротонных кислот циклизуются^{30, 293}.

Основной реакцией хлоралканов в присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов в паровой фазе при 300–600° является дегидрохлорирование. При этом сохраняются те же закономерности, которые имеют место в жидкой фазе. Дегидрохлорирование длинноцепных хлоралканов сопровождается изомеризацией углеродного скелета²⁹⁴, перемещением двойной связи вдоль углеродной цепи^{295, 296} и разрывом углерод-углеродной связи, что приводит к образованию смесей олефинов. Полностью хлорированные углеводороды в паровой фазе под действием кислот Льюиса распадаются с разрывом $\text{C}-\text{C}$ -связи до тетрахлорэтилена и CCl_4 ^{297, 298}.

Из хлорциклоалканов наиболее подробно изучены превращения 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана и других хлорированных циклогексанов. При умеренных температурах (20–120°) взаимодействие хлорциклогексанов с AlCl_3 завершается обменом атомами хлора между катализатором и хлорциклогексаном²⁹⁹, миграцией атома хлора в циклогексановом кольце³⁰⁰ и пространственной изомеризацией^{299–301}. Например, *транс*-1,2-дихлорциклогексан под действием AlCl_3 при 20° частично превращается в *цис*-1,2-дихлорциклогексан и изомеризуется до *цис*- и *транс*-1,4-дихлорциклогексана. Нагревание до 112° γ -1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана с AlCl_3 , меченным изотопом хлора³⁶ ^{36}Cl , приводит к энергичному

обмену изотопами хлора между катализатором и гексахлорциклогексаном²⁹⁹. Кроме того, при этом идет изомеризация γ -изомера в α -изомер^{299–301}. Надо отметить, что при нагревании с апротонными кислотами все изомеры гексахлорциклогексана переходят в α -изомер, конфигурация которого энергетически наиболее выгодна³⁰¹. При высоких температурах (250–400°) хлорированные циклогексаны под влиянием апротонных кислот энергично отщепляют хлористый водород^{301–305}. Так, гексахлорциклогексан дегидрохлорируется в присутствии FeCl_3 с образованием 1,2,4-трихлорбензола и продукта его изомеризации — 1,2,3-трихлорбензола³⁰¹. При этом α -изомер дегидрохлорируется труднее других изомеров гексахлорциклогексана.

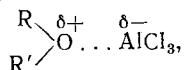
Оригинальные превращения претерпевают циклобутилхлорид и циклопропилметилхлорид под действием AlCl_3 ³⁰⁶. Циклопропилметилхлорид при -40° легко перегруппировывается в циклобутилхлорид и 1-хлорбутен-3 (схема 26):



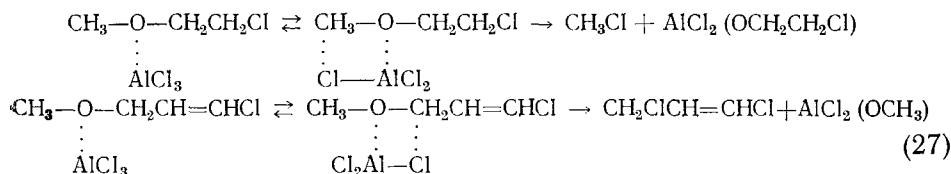
Перегруппировка циклобутилхлорида в циклопропилметилхлорид и 1-хлорбутен-3 протекает при более высокой температуре ($+15^\circ$). Кинетические исследования³⁰⁶ этих превращений свидетельствуют об ионном механизме этих перегруппировок.

4. Замещенные хлоралканы

Хлоралканы, содержащие в своем составе другие галогены (фтор, бром) в присутствии апротонных кислот легко диспропорционируют^{266, 307}. Введение в хлоралканы алкоксигруппы ускоряет их дегидрохлорирование³⁰⁸. Реакционным центром алкоксихлоралканов при взаимодействии их с апротонными кислотами может оказаться простая эфирная группа. При этом образуются комплексные соединения типа



которые при нагревании разлагаются с получением алкоголятов алюминия и хлоралканов³⁰⁹. Разложение эфира идет таким образом, что в виде галогеналкана отщепляется тот радикал, у которого больше выражено стремление принять на себя часть положительного заряда с атома кислорода. Например, метил- β -хлорэтиловый эфир при взаимодействии с AlCl_3 разлагается с выделением хлористого метила³⁰⁹, в то время как из метил-3-хлорпропен-2-илового эфира образуется 1,3-дихлорпропен-2³¹⁰ (схема 27):



Если алкоксигруппа в хлоралканах находится по соседству с реакционноспособными CCl_3 - и CHCl_2 -группами, обладающими подвижными атомами хлора, то превращения таких соединений в присутствии апротонных кислот приводят к образованию эпоксисоединений, которые далее перегруппировываются в кетоны и хлорангидриды³¹¹.

γ - и δ -хлорсодержащие простые эфиры при нагревании с FeCl_3 или SbCl_5 циклизуются с образованием оксациклоалканов^{312–315}. Например, из метил-4-хлорбутилового эфира в присутствии FeCl_3 с высоким выходом образуется тетрагидрофуран и хлористый метил³¹⁵.

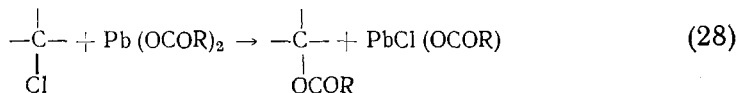
Хлоралканы, содержащие в своем составе фенильные группы в условиях реакции Фриделя — Крафта легко подвергаются автоконденсации с выделением хлористого водорода и образованием соединений циклического и линейного строения^{316–318}. Так, при нагревании смеси 1-хлор-1-фенилэтана и AlCl_3 конденсируются две молекулы исходного соединения и получается 9,10-диметил-9,10-дигидроантрацен³¹². Если в хлоралкане между атомом хлора и фенильной группой находятся 3–5 атомов углерода, то такие соединения подвергаются циклоалкилированию³¹⁹.

5. Хлорсодержащие полимеры

Наиболее хорошо изучены реакции солей координационно-ненасыщенных металлов с полимерами, нашедшими широкое применение в промышленности. К ним относятся гомополимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида, а также хлорированный поливинилхлорид, состоящий из звеньев $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$, $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ и $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$. При нагревании эти полимеры разлагаются с выделением хлористого водорода^{320–323}. Многочисленные исследования, посвященные дегидрохлорированию поливинилхлорида (ПВХ), свидетельствуют о том, что отщепление хлористого водорода протекает как по ионному^{322, 324}, скрыто-ионному^{322, 325}, так и по радикальному^{321–323} механизмам. В присутствии солей координационно-ненасыщенных металлов дегидрохлорирование ПВХ ускоряется^{320–322, 326–331} и протекает по скрыто-ионному^{325, 327, 328} механизму. При этом скорость дегидрохлорирования еще больше увеличивается, если соли координационно-ненасыщенных металлов образуют с выделяющимся хлористым водородом достаточно устойчивые комплексные соединения типа $\text{MX} \cdot \text{HCl}$ ^{322, 332–334}, которые благодаря кислому характеру катализируют разложение полимера. Дегидрохлорирование ПВХ под действием апротонных кислот осуществляется как внутримолекулярно (что приводит к системе сопряженных двойных связей^{335–338}), так и межмолекулярно, в результате чего образуется структурированный, нерастворимый полимер³³⁹. Кроме того, наблюдается деструкция ПВХ с разрывом углерод-углеродной связи³⁴⁰. Органические растворители, такие как диметилформамид и ароматические амины, образующие с апротонными кислотами устойчивые комплексные соединения, уменьшают каталитическое действие этих солей, в результате чего скорость дегидрохлорирования ПВХ заметно уменьшается^{341–343}.

Для подавления дегидрохлорирования хлорсодержащих полимеров при их переработке в различные изделия обычно используют стабилизаторы. В качестве стабилизаторов ПВХ находят применение и соли координационно-ненасыщенных металлов^{320, 321, 344, 345}. К ним относятся алюминийевые, цинковые, кадмиевые и свинцовые соли стеариновой, лауриновой, каприловой и других органических кислот, а также дикарбоксилаты окиси диалкилолова^{320, 321}. Кроме того, широкое применение находят основные свинцовые соли органических и неорганических кислот. Стабилизирующее действие этих солей основано как на связывании выделяющегося при деструкции полимеров хлористого водорода, так и на их взаимодействии с лабильными атомами хлора полимера^{346–349}. В последнем случае происходит обмен атомов хлора в третичных алкилхлоридных и аллилхлоридных группировках, которые содержатся в техни-

ческом ПВХ³⁵⁰, на ацильные остатки солей^{333, 334, 346-349, 351} с образованием сложноэфирных групп (схема 28):



Поскольку звенья, содержащие сложноэфирные группы, более термостабильны³⁵², чем звенья с лабильными атомами хлора, то стойкость полимера к дегидрохлорированию в результате такой реакции повышается^{333, 334, 351}. Стабилизирующее действие некоторых солей координационно-ненасыщенных металлов основано также на том, что они образуют комплексные соединения с реакционноспособными группами полимера (сопряженными двойными связями, кислородсодержащими группами), которые придают ему окраску³³²⁻³³⁴. В результате комплексобразования хромофорных групп со стабилизатором окраска полимера уменьшается.

* * *

Таким образом, основной реакцией водородсодержащих хлорорганических соединений под действием апротонных кислот является дегидрохлорирование, которое в зависимости от строения исходного хлорорганического соединения носит внутримолекулярный или межмолекулярный характер. Внутримолекулярное элиминирование хлористого водорода протекает через промежуточное образование относительно устойчивых ионов карбония и приводит к получению олефинов. Межмолекулярное дегидрохлорирование осуществляется путем согласованного электронного переноса в переходном комплексе, в результате чего получают более высокомолекулярные соединения. Из некоторых хлорэтано- (дихлорэтано-; 1,1,2-трихлорэтано-; 1,1,2,2-тетрахлорэтано-) в присутствии AlCl_3 можно с высокими выходами получать полимеры с сопряженными двойными связями, обладающими полупроводниковыми свойствами. Реакция дегидрохлорирования, как правило, сопровождается параллельно идущими процессами, такими, как катионная полимеризация хлоролефинов, изомеризация, перегруппировки, диспропорционирование, галогенный обмен между хлорсодержащим соединением и катализатором, циклизация, комплексобразование, расщепление $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{O}-$ и других связей, дегалогенирование, которые в основном протекают по ионному или скрыто-ионному механизму. Условия взаимодействия хлорорганических алифатических соединений с солями координационно-ненасыщенных металлов оказывают большое влияние на направление перечисленных реакций. В результате подбора условий реакции, можно некоторые из перечисленных выше процессов сделать преимущественными и получать желаемые продукты с высокими выходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИЛ., М., 1949.
2. Friedel-Crafts and related reactions, ed. by G. A. Olah, N. Y.—London, Wiley, 1963.
3. А. А. Петров, М. Л. Генусов, Ионная телемеризация, «Химия», Л., 1968.
4. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **51**, 1065 (1932).
5. N. O. Calloway, Chem. Rev., **17**, 327 (1935).
6. Н. Н. Лебедев, Усп. химии, **21**, 1399 (1952).
7. С. В. Завгородний, Там же, **18**, 302 (1949).
8. П. Н. Плеш, Катионная полимеризация, «Мир», М., 1966.
9. Д. П. Кеппеди, А. В. Лангер, Усп. химии, **36**, 77 (1967).
10. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей, изд. АН СССР, М., 1962.

11. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Technology, Interscience Publishers a division of John Wiley and Sons, New York—London—Sydney, vol. 5, стр. 5—100.
12. А. А. Витвицкий, ЖОрХ, 3, 2081 (1957).
13. W. J. Brown, C. H. Wallace, J. Am. Chem. Soc., 75, 6265 (1953).
14. W. R. Longworth, P. H. Plesh, M. Rigbi, J. Chem. Soc., 1958, 451.
15. G. B. Kistiakowsky, J. R. van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 65, 1829 (1943).
16. C. H. Wallace, J. E. Willard, Там же, 72, 5275 (1950).
17. J. P. Kennedy, F. P. Baldwin, Polymer, 6, 237 (1965).
18. D. E. Lake, A. A. Asadorian, Ам. пат. 2553518 (1951); С. А., 46, 2561 (1952).
19. А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Е. Н. Зильберман, Труды по хим. и хим. технологии (г. Горький), 1968, вып. 3, 132.
20. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Я. И. Слоним, О. Я. Мочалова, Высокомол. соед., 126, 891 (1970).
21. J. Hine, D. E. Lee, J. Am. Chem. Soc., 73, 22 (1951).
22. R. H. Martin, F. W. Lampe, R. W. Taft, Там же, 88, 1353 (1966).
23. М. Е. Вольпин, Ю. Л. Корешков, Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами, Тезисы докладов на Симпозиуме, «Химия», Л., 1967.
24. F. Badea, C. D. Nenitzescu, Ang. Chem., 72, 415 (1960).
25. В. Н. Дубченко, В. И. Коваленко, ЖПХ, 41, 157 (1968).
26. В. Н. Дубченко, В. И. Коваленко, Там же, 41, 1805 (1968).
27. В. Н. Дубченко, В. И. Коваленко, Там же, 41, 2568 (1968).
28. А. Е. Шилов, Р. Д. Сабиров, ЖФХ, 33, 1365 (1959).
29. В. В. Коршак, Ю. А. Стрепихеев, А. Д. Верлагова, ЖОХ, 17, 1626 (1947).
30. Л. М. Коган, Усп. химии, 28, 133 (1959).
31. M. Schmeisser, H. Schroter, Angew. Chem., 72, 349 (1960).
32. G. LeMoan, C. r., 260, 5588 (1965).
33. A. L. Henne, H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 60, 864 (1938).
34. O. Paleta, A. Posta, Coll. Czechosl. Chem. Comm., 33, 1294 (1968).
35. O. Paleta, A. Posta, Z. Novota, Там же, 33, 2970 (1968).
36. W. S. Murray, Ам. пат. 2426638 (1947); С. А., 42, 199 (1948).
37. C. W. Croso, Ам. пат. 1994035 (1935); С. А., 29, 2974 (1935).
38. W. S. Murray, Ам. пат. 2424667 (1947); С. А., 42, 199 (1948).
39. J. R. Pailthorpe, Ам. пат. 2694739 (1949); С. А., 49, 12526 (1955).
40. W. S. Solomon, L. A. Dee, D. W. Schults, J. Org. Chem., 31, 1551 (1966).
41. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалин, И. Л. Кнулянец, Усп. химии, 35, 979 (1966).
42. A. K. Barbour, J. J. Belf, M. W. Vixton, Adv. in fluorine Chem., 3, 181 (1963).
43. Д. Саймонс, Фтор и его соединения, ИЛ, М., 1953, т. 1, стр. 392.
44. А. Ловлейс, Д. Роуч, У. Постельнек, Алифатические фторсодержащие соединения, ИЛ, М., 1961, стр. 14.
45. A. F. Benning, J. D. Park, S. E. Krahler, Ам. пат. 2458551 (1949); С. А., 43, 3437 (1949).
46. Е. Н. Зильберман, Э. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, А. А. Мичурин, ЖОрХ, 5, 2147 (1969).
47. Э. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Высокомол. соед., 11Б, 792 (1969).
48. R. Scholl, W. Norg, Ber., 33, 1052 (1900).
49. T. R. Norton, J. Am. Chem. Soc., 72, 3527 (1950).
50. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, ГХИ, М., 1961, стр. 133.
51. T. R. Norton, Ам. пат. 2525714; (1950), С., 1951, II, 1966.
52. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960, 211.
53. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, В. П. Базов, Н. В. Елисеева, В. А. Шарпаты, С. С. Медведев, ДАН, 151, 1347 (1963).
54. В. П. Зубов, И. Я. Реченская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 8, 795 (1966).
55. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лукин, В. Р. Мкртычан, ДАН, 183, 640 (1968).
56. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Высокомол. соед., (в печати).
57. A. Weddige, M. Körner, J. prakt. Chem., [2] 31, 176 (1885).
58. V. Migrdichian, The Chemistry of organic cyanogen compounds, Reinhold Publ. Corp., N.—Y., 1947, с.р. 349.
59. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН, 139, 605 (1961).
60. E. Oikawa, S. Kambara, J. Pol. Sci., B—2, 649 (1964).
61. Лю-ю-Чен, У. Сюань-чи, Цзян-Чжи-цин, Гао-фэньца Тун-сунь, Polymer Commun., 6, 481 (1964); РЖХим., 1966, 140294.
62. В. П. Зубов, И. Я. Реченская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 8, 795 (1966).

63. О. П. Комарова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, **9A**, 336 (1967).
64. V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Kargin, J. Pol. Sci., C, N 4, 1009 (1964).
65. M. E. Grundy, E. Rothstein, Wei-Hwa-Hsu, J. Chem. Soc., **1956**, 4561.
66. G. Olofson, Acta chem. scand., **21**, 1114 (1967).
67. G. Olofson, Ch. E. Lang, J. Inorg. Nuclear Chem., **4**, 30 (1957).
68. Р. Фьюзон, Реакции органических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 47.
69. D. E. H. Jones, J. L. Wood, J. Chem. Soc., A, **1967**, 1140.
70. A. Bertoluzza, G. B. Bonino, C. Castellari, Atti. Acad. Naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., **41**, 446 (1966); C. A., **68**, 68933 (1968).
71. B. P. Susz, J. J. Wuhrmann, Helv. chim. acta, **40**, 971 (1957).
72. M. H. Palmer, G. J. McVie, Tetrahedron Letters, **1966**, 6405.
73. Р. А. Славинская, И. Г. Литвяк, Л. В. Левченко, Т. Н. Сумарокова, Н. Д. Батырова, ЖОХ, **39**, 481 (1969).
74. H. Staudinger, Ber., **41**, 3558 (1908).
75. E. Rothstein, R. W. Saville, J. Chem. Soc., **1949**, 1961.
76. E. Rothstein, Chem. a. Ind., **1954**, 403.
77. E. Rothstein, W. G. Schofield, J. Chem. Soc., **1965**, 4566.
78. В. Ф. Травень, З. Б. Киро, Б. И. Степанов, ЖОрХ, **2**, 371 (1966).
79. С. А. Аничкина, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов, ЖОХ, **38**, 2493 (1968).
80. M. H. Palmer, G. J. McVie, J. Chem. Soc., B, **1968**, 856.
81. M. H. Palmer, G. J. McVie, J. Chem. Soc., B, **1968**, 745.
82. Б. И. Степанов, В. Ф. Травень, ЖОрХ, **1**, 1896 (1965).
83. M. E. Grundy, Wei-Hwa-Hsu, E. Rothstein, J. Chem. Soc., **1960**, 372.
84. E. Rothstein, W. G. Schofield, Там же, **1965**, 4566.
85. M. J. Boeseken, Rec. trav. chim., **29**, 85 (1910).
86. Э. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, ЖОрХ, **5**, 187 (1969).
87. M. J. Boeseken, Rec. trav. chim., **29**, 108 (1910).
88. N. C. Deno, Ch. U. Pittman, M. J. Wisotsky, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4370 (1964).
89. K. O. Christie, Inorg. Chem., **6**, 1706 (1967).
90. O. Glemser, K. Kleine-Weischede, Angew. Chem., **74**, 498 (1962).
91. Imperial Chemical Industries Ltd., Neth Appl. 6400645 (1964); C. A., **62**, 2707 (1965).
92. Ю. А. Лысенко, ЖОХ, **26**, 3273 (1956).
93. Ю. А. Лысенко, О. А. Осипов, Там же, **28**, 1724 (1958).
94. W. Gerrard, M. A. Wheelans, J. Chem. Soc., **1956**, 4296.
95. Н. С. Курнаков, Э. Б. Штерн, Изв. АН СССР, ОХН, **1936**, 467.
96. Н. С. Курнаков, Н. К. Воскресенская, Там же, **1937**, 797.
97. О. А. Осипов, В. Сучков, ЖОХ, **22**, 1132 (1952).
98. Ю. А. Лысенко, О. А. Осипов, Там же, **24**, 53 (1954).
99. О. А. Осипов, Ю. А. Лысенко, Е. К. Акопов, Там же, **25**, 249 (1955).
100. Ю. А. Лысенко, Там же, **26**, 2693 (1956).
101. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., **1961**, 817.
102. M. F. Lappert, Там же, **1962**, 542.
103. M. Imoto, T. Otsu, I. Harada, Makromol. chem., **65**, 180 (1963).
104. R. C. Paul, S. I. Chadha, J. L. Vashisht, Indian J. Chem., **7**, 275 (1969); C. A., **71**, 8075 (1969).
105. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуйев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **11A**, 2689 (1969).
106. Б. В. Тронов, А. М. Петрова, ЖОХ, **23**, 1019 (1953).
107. Д. Н. Курсанов, Р. Р. Зельвин, Там же, **9**, 2173 (1939).
108. Д. Ф. Добрянский, А. П. Северцев, Там же, **17**, 907 (1947).
109. H. Brederick, G. Hoschele, Ber., **86**, 1286 (1953).
110. А. Ф. Добрянский, Ю. И. Корнилова, ЖОХ, Сб. статей, **1**, 320 (1953).
111. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, Э. Г. Померанцева, ЖОрХ (в печати).
112. W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. Van der Ven, Rec. trav. chim., **80**, 740 (1961).
113. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966, стр. 180.
114. S. Nakamishi, T. C. Myers, E. V. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5033 (1955).
115. P. H. Groggins, R. H. Nagel, A. J. Stiron, Ind. Eng. Chem., **26**, 1317 (1934).
116. М. С. Малиновский, А. А. Ляпина, ЖОХ, **11**, 168 (1941).
117. G. Baddeley, S. M. Makar, M. G. Ivinson, J. Chem. Soc., **1953**, 3969.
118. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Ципперштейн, ЖОХ, **19**, 683 (1949).
119. Н. К. Мощинская, Н. Н. Будинская, Л. С. Лохманчук, Укр. хим. ж., **26**, 88 (1960).
120. Н. К. Мощинская, А. М. Каратеев, Н. Г. Глуховцева, ЖПХ, **41**, 660 (1968).

121. J. Schramm, Ber., **26**, 1706 (1893).
122. R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1513 (1932).
123. O. C. Dermer, E. Hopper, Там же, **63**, 3525 (1941).
124. H. E. Lunk, E. A. Youngam, J. Polymer Sci., A-3, **3**, 2983 (1965).
125. H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, J. Polym. Sci., A-1, **4**, 1337 (1966).
126. J. J. Jones, J. Makromol. Sci., **C2**, 321 (1968).
127. N. Grassie, I. G. Meltrum, European Polym. J., **4**, 571 (1968).
128. В. С. Юминов, С. П. Безбородова, К. Г. Бирагова, В. И. Бакичев, С. А. Будар, Высокомол. соед., **11A**, 640 (1969).
129. L. Valentine, R. W. Winter, J. Chem. Soc., **1956**, 4768.
130. D. B. V. Parker, European Polym. J., **5**, 93 (1969).
131. H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, New Linear polymers, McGraw — Hill Book Co., N.—Y., **1967**, p. 104.
132. G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1699 (1962).
133. И. И. Юкельсон, В. С. Глоховской, Усп. химии, **38**, 2154 (1969).
134. J. L. Cotter, A. G. Evans, J. Chem. Soc., **1959**, 2988.
135. M. Baaz, V. Gutmann, J. R. Masaguer, Monatsh., **92**, 582 (1961).
136. V. Gutmann, G. Hampel, Там же, **92**, 1043 (1961).
137. Х. Шелит, Мономеры, сб. ИЛ, М., 1951, стр. 202.
138. Г. Я. Гордон, Хлористый винилиден и его сополимеры, Гос. науч. тех. изд., М., 1957, стр. 8.
139. М. Мамедов, Винилхлорид, Азерб. гос. изд., Баку, 1964, стр. 5.
140. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 247.
141. Ф. Азингер, Химия и технология моноолефинов, ИЛ, М., 1960, стр. 305.
142. С. Иосимити, М. Масадзи, Яп. пат. 15607 (1959); РЖХим, **1966**, 10Н21.
143. Solvay and Cie, Бельг. пат. 523301 (1962); РЖХим., **1966**, 1Н19.
144. С. L. Corman, W. R. Dial, Ам. пат. 3152191 (1960); РЖХим, **1966**, 9Н25.
145. Sicedison S. P. A., Англ. пат. 952893 (1961); РЖХим., **1966**, 3Н18.
146. Neth. Appl. 6609828 (1965); С. А., **67**, 11185 (1967).
147. Б. В. Тронов, Теоретические основы органической химии, изд. Томского ун-та, Томск, **1958**, 79.
148. Beilstein, I, E4.
149. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 248.
150. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Пинчук, Н. К. Тайкова ЖОрХ, **4**, 1899 (1968).
151. R. N. Fleck, C. G. Wight, W. L. Wasley, Ам. пат. 3132186 (1964); С. А., **61** 1693 (1964).
152. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Пинчук, Н. К. Тайкова И. Я. Слоним, О. Я. Мочалова, ЖОрХ, **6**, 9 (1970).
153. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Пинчук, Н. А. Окладнов, Высокомол. соед., **12Б**, 298 (1970).
154. А. Е. Куликова, Н. М. Пинчук, Е. Н. Зильберман, И. Я. Слоним, О. Я. Мочалова, Л. И. Федорова, ЖОрХ, **6**, 924 (1970).
155. E. N. Zilberman, A. E. Kulikova, N. M. Pinchuk, N. K. Taikova, N. A. Okladnov, International Symposium on Makromolekular Chemistry, Budapest, 1969, Preprints, II, стр. 407.
156. E. N. Zilberman, A. E. Kulikova, N. M. Pinchuk, N. K. Taikova, N. A. Okladnov, J. Pol. Sci., **8**, A—1, 2325 (1970).
157. L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1650 (1947).
158. J. Zemlicka, F. Sorm, Cool. czechoslov. chem. Comm., **29**, 837 (1964).
159. Ф. С. Дьячковский, Г. А. Казарян, Н. С. Енюколюян, Высокомол. соед., **11A**, 882 (1969).
160. G. Heublein, M. Helbig, Ztschr. Chem., **9**, 427 (1969).
161. M. L. Poutsma, R. L. Hinman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3807 (1964).
162. В. М. Найдан, А. В. Домровский, ЖОрХ, **2**, 888 (1966).
163. H. A. Stewart, Phys. Ztg, **32**, 793 (1931).
164. R. E. Wood, D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1654 (1941).
165. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **56**, 119 (1937).
166. E. Müller, C. Hopp, J. prakt. Chem., [2], **133**, 289 (1932); С., **1932**, 11, 37.
167. T. Houtman, Ам. пат. 2724005 (1955); С. А., **50**, 10122 (1956).
168. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомол. соед., **9A**, 495 (1967).
169. H. I. Prins, Rec. trav. chim., **65**, 455 (1946).
170. А. Е. Куликова, Н. М. Пинчук, Е. Н. Зильберман, ЖОрХ, **3**, 1388 (1967).
171. M. Carrega, Bull. Soc. chim. France, **1968**, 4163.
172. F. Kaufler, Ann., **433**, 48 (1923).
173. A. Roeding, Там же, **574**, 122 (1951).
174. R. F. Goldstein, A. L. Waddams, The Petroleum chemicals industry, E. and F. N. Spon Ltd., London, 1967, с. p. 177.

175. A. Roedig, R. Kloss, Chem. Ber., **90**, 2902 (1957).
176. A. Roedig, R. Kloss, Ann., **612**, 1 (1958).
177. A. H. Andereeg, D. S. Melstrom, Ам. пат. 2714619 (1955); С. А., **50**, 7121 (1956).
178. М. Г. Бархударьян, А. Л. Клебанский, Сб. научн. трудов Ереванского политехн. ин-та, **1957**, № 16, 47.
179. Osaka Soda Co., Японск. пат. 15591 (1960); С. А., **55**, 10961 (1961).
180. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. М. Пинчук, Я. И. Слоним, О. Я. Мочалова, Труды по хим. и хим. технологии (г. Горький) (в печати).
181. J. P. Kennedy, P. Borzel, W. Naegelle, R. G. Squires, Makromol. Chem., **93**, 191 (1966).
182. E. B. Davidson, Ам. пат. 3379793 (1968); С. А., **69**, 10933 (1968).
183. E. B. Davidson, International Symposium on Makromolekular Chemistry, Budapest, 1969, Preprints, I, с.р. 355.
184. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. химии, **25**, 665 (1956).
185. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 427.
186. А. Н. Пудовик, Там же, **1948**, 321.
187. A. Roedig, Ann., **569**, 161 (1950).
188. A. L. Henne, A. M. Whaley, J. K. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3478 (1941).
189. A. L. Henne, W. J. Zimmerschied, Там же, **67**, 1235 (1945).
190. A. M. Whaley, H. W. Davis, Там же, **70**, 1026 (1948).
191. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, **B. 5**, Teil III, стр. 421.
192. M. Prober, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4189 (1954).
193. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, ЖОрХ (в печати).
194. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **68**, 217 (1949).
195. H. J. Prins, Там же, **68**, 419 (1949).
196. S. Tobey, R. West, Tetrahedron Letters, **1963**, 1179.
197. R. West, A. Sado, S. Tobey, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2488 (1966).
198. R. West, J. Chickos, Там же, **90**, 3885 (1968).
199. S. Tobey, R. West, Там же, **86**, 1459 (1964).
200. R. West, Ang. Chem., **81**, 229 (1969).
201. S. Tobey, R. West, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2481 (1966).
202. R. West, P. T. Kwitowski, Там же, **90**, 4697 (1968).
203. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **72**, 253 (1953).
204. Сумимото, Караку коге кабусики кайся, Яп. пат. 2456 (1960); РЖХим, 1966, 3Н20.
205. P. Rathbone, Ch. W. Suckling, Англ. пат. 953019 (1962); РЖХим., 1966, 3Н19.
206. Vulcan Materials Co., Франц. пат. 1369267 (1963); РЖХим., 1966, 4Н18.
207. S. J. Holmes, Англ. пат. 998517 (1954); РЖХим., 1966, 10Н16.
208. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, ЖОХ, **18**, 1766 (1948).
209. H. C. Brown, W. J. Wallace, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6279 (1953).
210. Т. Д. Малышева, Ш. Ш. Раскин, Оптика и спектроскопия, **3**, 405 (1957).
211. W. R. Longworth, P. H. Plesh, J. Chem. Soc., **1959**, 1887.
212. F. L. J. Sixma, H. Hendricks, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap, **59B**, 61 (1956); С. А., **51**, 1022 (1957).
213. Н. А. Брежнева, С. З. Рогинский, А. И. Шилинский, ЖФХ, **10**, 367 (1937).
214. E. H. Adema, F. L. J. Sixma, Rec. trav. chim., **81**, 336 (1962).
215. A. Suzuki, H. Iwota, J. Nakamura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., **69**, 1903 (1966); С. А., **67**, 32268 (1967).
216. Н. К. Тайкова, А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, ЖОрХ, **4**, 1880 (1968).
217. Н. А. Словохотова, И. В. Астафьев, Высокомол. соед., **3**, 1607 (1961).
218. А. М. Рожнов, Нефтехимия, **8**, 431 (1968).
219. А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, Э. Г. Померанцева, Е. Н. Зильберман, Ю. Ю. Самитов, ЖОрХ, **5**, 1953 (1969).
220. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., **1955**, 1100.
221. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, А. Н. Смирнов, ДАН, **174**, 1094 (1967).
222. K. Sisido, J. Yosikawa, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1608 (1948).
223. A. Mouneyrat, Bull. Soc. chim. France [3], **19**, 497 (1898); С., **1898**, II, 271.
224. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, ДАН, **131**, 563 (1960).
225. J. C. Ghosh, S. Ramadasguha, Petroleum, **14**, 261 (1951); С. А., **46**, 2479 (1952).
226. K. Takeo, K. Toshihide, B. Terhyoshi, Яп. пат. 813 (1967); С. А., **69**, 43399 (1968).

227. O. Fruhwirth, Пат. ФРГ, 1135451 (1963); РЖХим., 1964, 10Н14.
228. I. Mochida, J. Take, J. Saito, J. Jonedo, J. Org. Chem., **32**, 3894 (1967).
229. К. А. Червинский, П. А. Сухопар, Авт. свид. СССР 127659 (1959); Бюлл. изобр., 1960, № 8.
230. E. W. McGovern, Ind. Eng. Chem., **35**, 1233 (1943).
231. H. W. Hill, E. L. Dance, Ам. пат. 2593451 (1952); С. А., **47**, 140 (1953).
232. А. Судзуки, Х. Ивама, Д. Накамура, Яп. пат. 2410 (1964); РЖХим., 1968, 8Н45.
233. R. Decker, H. Holz, Пат. ФРГ 846847 (1952); С. А., **48**, 1406 (1954).
234. E. Sebastiani, Riv. Ing., 1966, 18; С. А., **65**, 3378 (1966).
235. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, ЖОрХ, **3**, 1196 (1967).
236. A. Mouneyrat, Bull. soc. chim. France [3], **19**, 499 (1898); С., 1898, II, 272.
237. R. M. Vancamp, A. P. Muren, Ам. пат. 2914576 (1958); С. А., **54**, 5462 (1960).
238. A. Mouneyrat, Bull. soc. chim. France, [3], **19**, 182 (1898); С., 1891, I, 883.
239. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **54**, 248 (1935).
240. B. N. Murthy, G. N. Bhat, N. R. Kulloor, Indian J. Technol., **3**, 270 (1965); С. А., **64**, 3319 (1966).
241. E. E. Fleck, H. L. Haller, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2095 (1944).
242. C. B. Miller, F. H. Bratton, Ам. пат. 2478932 (1949); С. А., **44**, 2006 (1950).
243. W. L. Walton, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1544 (1947).
244. E. E. Fleck, J. Org. Chem., **12**, 708 (1947).
245. W. T. Miller, E. W. Fager, P. H. Griswald, J. Am. Chem. Soc., **72**, 705 (1950).
246. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев, М. Е. Долгая, ЖОХ, **25**, 2469 (1955).
247. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Д. Машаницер, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 551.
248. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко, Синтез кремнийорганических мономеров, изд. АН СССР, М., 1961.
249. Г. В. Моцарев, Р. В. Джагацпаян, А. Д. Снегова, ЖОХ, **38**, 1186 (1968).
250. L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2869 (1948).
251. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 1400.
252. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. W. Pines, M. L. Dunham, D. B. McIntire, Ind. Eng. Chem., **45**, 367 (1953).
253. R. A. Howald, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6217 (1956).
254. K. L. Marsi, S. H. Wilen, J. Chem. Educ., **40**, 214 (1963).
255. А. Н. Ловцова, Т. Н. Шаткина, О. А. Реутов, ДАН, **177**, 1103 (1967).
256. E. Fairbrother, J. Chem. Soc., 1937, 503.
257. G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, Friedel-Crafts and related reactions, New-York-London, Wiley, 1963, vol. II, part II, p. 749.
258. A. F. Benning, J. D. Park, Ам. пат. 2490764 (1948); С. А., **44**, 3003 (1950).
259. L. Schmerling, J. P. West, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3592 (1952).
260. G. Van Dyke Tiers, Там же, **77**, 4837 (1955).
261. Ю. Н. Вольнов, ЖФХ, **36**, 1068 (1962).
262. A. L. Henne, E. C. Ladd, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2491 (1938).
263. R. E. McMahon, J. S. Hine, Там же, **71**, 1896 (1949).
264. J. D. Roberts, R. E. McMahon, J. S. Hine, Brookhaven Conf. Rept., Chem. Conf., 1950, N 4, 92; С. А., **45**, 3796 (1951).
265. T. I. Crowell, G. L. Jones, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3506 (1951).
266. L. Schmerling, Там же, **68**, 1650 (1946).
267. L. Schmerling, Е. Е. Maisinger, Там же, **75**, 6217 (1953).
268. V. A. Miller, Там же, **69**, 1764 (1947).
269. R. Maurel, M. Bechet, С. г., **255**, 671 (1962).
270. W. E. Billups, A. N. Kurtz, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1361 (1968).
271. Р. Фьюзон, Реакции органических соединений, «Мир», М., 1966, стр. 167.
272. N. O. Calloway, Chem. Revs., **17**, 327 (1935).
273. М. Л. Генусов, А. А. Петров, ЖОХ, **33**, 2859 (1963).
274. Л. А. Черкасова, Х. В. Бальян, А. А. Петров, Там же, **34**, 2917 (1964).
275. L. Schmerling, Ам. пат. 2971994 (1960); РЖХим., 1962, 19Л39.
276. D. G. Kundiger, H. Pledger, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6098 (1956).
277. С. Д. Мехтиев, Л. М. Бржезицкая, Д. Т. Кулиева, Азерб. хим. ж., 1965, 14.
278. L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc., **71**, 701 (1949).
279. В. Н. Кост, Т. Т. Васильева, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлини, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1992.
280. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **57**, 659 (1938).
281. H. J. Prins, Там же, **69**, 1003, (1950).
282. R. P. Holysz, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4432 (1953).

283. P. Leprince, J. Ch. Jungers, C. r., **243**, 2071 (1956).
284. E. Galitzenstein, C. Woolf, J. Chem. Soc. Ind., **69**, 298 (1950); C. A., **45**, 5605 (1951).
285. L. Schmerling, J. P. West, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2885 (1952).
286. R. Ciola, R. L. Burwell, J. Org. Chem., **23**, 1063 (1958).
287. C. P. Brewer, B. S. Greensfelder, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2257 (1951).
288. J. M. Bollinger, C. A. Cupas, K. I. Friday, M. L. Woolfe, G. A. Olah. Там же, **89**, 156 (1967).
289. G. A. Olah, J. M. Bollinger, Там же, **89**, 4744 (1967).
290. H. J. Prins, J. prakt. Chem., [2], **89**, 414 (1914).
291. H. J. Prins, Rec. trav. chim., **75**, 1347 (1956).
292. H. J. Prins, Там же, **54**, 249 (1935).
293. R. Roedig, Ann., **569**, 161 (1950).
294. H. Noller, G. Kabiersch, P. Andreu, Naturforsch., **236**, 894 (1968).
295. А. Е. Драбкин, М. Г. Рудин, Научно-техническая конф. по проблеме «Основные направления синтеза исходных продуктов и мономеров для получения полимерных материалов», Рефераты и тезисы, Ярославль, 1968, стр. 37.
296. А. Е. Драбкин, М. С. Яминов, М. Г. Рудин, ЖПХ, **42**, 421 (1969).
297. J. J. Grebe, J. H. Reilly, R. M. Willey, Am. пат. 2031292 (1936); C. A., **30**, 3178 (1936).
298. M. Sittig, Organic Chemical process Encyclopedia, Blackie and Son Limited, London — Glasgow, 1967.
299. G. W. Pearce, S. Krause, J. Am. Chem. Soc., **79**, 271 (1957).
300. H. Nozaki, M. Kowanisi, M. Okazaki, M. Yamae, Y. Nisikawa, T. Hisida, K. Sisido, J. Org. Chem., **30**, 1303 (1965).
301. Ю. Н. Безобразов, А. В. Молчанов, К. А. Гар, Гексахлоран, Госхимиздат, М., 1958, стр. 30.
302. J. Ortowski, Z. Ecksteit, Przemysl chem., **40**, 643 (1961).
303. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 474.
304. Badische Anilin- and Soda-Fabrik, Герм. пат., 254473 (1911). С., **1913**, I 346.
305. См.³⁰¹, стр. 114.
306. G. A. Olah, Chi-Hsiung Lin, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6468 (1968).
307. A. L. Henne, D. W. Kraus, Там же, **73**, 5303 (1951).
308. См.³, стр. 104.
309. F. Johnson, Friedel — Crafts and related reactions, Wiley, New-York — London, 1965, T. IV, стр. 3.
310. L. Bindasz, A. Balog, Ber., **93**, 1716 (1960).
311. H. J. Prins, H. G. Haring, Rec. trav. chim., **73**, 479 (1954).
312. A. Kirmann, N. Hamaide, Bull. Soc. chim. France, **1957**, 789.
313. A. Kirmann, L. Wartski, Там же, **1965**, 3077.
314. A. Kirmann, L. Wartski, Там же, **1966**, 3825.
315. L. Wartski, C. Wakselman, Там же, **1967**, 1594.
316. R. Koncos, B. S. Friedman, Т. II, стр. 303.
317. М. С. Малиновский, ЖОХ, **17**, 2235 (1947).
318. K. Shishido, H. Nozaki, J. Soc. chem. Ind. Japan, **48**, 35 (1945); C. A., **42**, 6521 (1948).
319. G. Baddeley, R. Williamson, J. Chem. Soc., **1956**, 4647.
320. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, изд. хим. лит., М., 1963, стр. 234.
321. А. А. Берлин, Д. М. Яновский, З. В. Попова, в кн. Старение и стабилизация полимеров, ред. М. Б. Нейман, «Наука», М., 1964, стр. 146.
322. З. В. Попова, Н. В. Тихова, в кн. Получение и свойства поливинилхлорида, ред. Е. Н. Зильберман, «Химия», М., 1968, стр. 281.
323. H. Kainer, Polyvinylchlorid und Vinylchlorid — Mischpolymerisate, Springer — Verlag, Heidelberg — New York, 1965, с. р. 184.
324. M. Imoto, T. Nakaj, Kogyo Kagaku Zasshi, **68**, 2285 (1965).
325. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, Высокомол. соед., **10Б**, 436 (1968).
326. A. Hartmann, Kolloid-Ztschr., **149**, 67 (1956).
327. J. P. Roth, P. Rempp, C. r., **251**, 2356 (1960).
328. J. P. Roth, P. Rempp, J. Pargod, J. Polymer Sci., **1963C**, 1347.
329. H. Luthereau, C. r., **262**, 400 (1966).
330. G. C. Marks, J. L. Benton, C. M. Thomas, Soc. chem. Ind., **1967**, N 25, 204; C. A., **68**, 30349 (1968).
331. Е. Н. Зильберман, В. Б. Салтанова, Труды по хим. и хим. технологии (г. Горький), **1969**, 82.
332. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, С. Б. Мейман, Н. А. Окладнов, В. П. Лебедев, А. П. Павлинова, Высокомол. соед., **11А**, 1512 (1969).

333. А. Е. Куликова, С. Б. Мейман, Н. А. Окладнов, Е. Н. Зильберман, ЖПХ (в печати).
 334. E. N. Zilberman, A. E. Kulikova, S. B. Meiman, N. A. Okladnov, B. P. Lebedev, J. Pol. Sci., 8, A—1, 2638 (1970).
 335. F. Bohlmann, H. J. Mannhardt, Ber., 89, 1307 (1956).
 336. C. Sadron, J. Parrod, J. P. Roth, C. r., 250, 2206 (1960).
 337. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod, Там же, 255, 2970 (1962).
 338. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrod, Bull. soc. chim. France, 1962, 2316.
 339. J. C. Bevington, R. G. Norrish, J. Chem. Soc., 1949, 482.
 340. P. Teyssie, G. Smets, J. Polymer Sci., 20, 351 (1956).
 341. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Высокомол. соед., 8, 256 (1966).
 342. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. М. Тепляков, З. А. Зотова, Пласт. массы, 1968, № 1, 6.
 343. А. Е. Куликова, в кн. Получение и свойства поливинилхлорида, ред. Е. Н. Зильберман, «Химия», М., 1968, стр. 351.
 344. W. Jasching, Kunststoffe, 52, 458 (1962).
 345. D. Braun, Там же, 55, 473 (1965).
 346. A. H. Frye, R. W. Horst, J. Polymer Sci., 40, 419 (1959).
 347. A. H. Frye, R. W. Horst, Там же, 45, 1 (1960).
 348. W. I. Bengough, M. Onozuka, Polymer, 6, 625 (1965).
 349. A. H. Frye, R. W. Horst, M. A. Polio bagis, J. Polymer Sci., 2A, 1765, 1785, 1801 (1964).
 350. С. В. Светозарский, см. ³⁴³, стр. 180.
 351. А. Е. Куликова, С. Б. Мейман, Е. Н. Зильберман, Труды по хим. и хим. технологии (в печати).
 352. C. H. DePuy, R. W. King, Chem. Rev., 60, 431 (1960).
 353. R. N. Rothan, E. W. Sims, Chem. a. Ind. 1970, 830.
-