

УДК 547.372

ПРОПАРГИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

С. Ф. Карапев, Ш. Б. Гараева

Обобщены сведения по методам получения, свойствам и практическому применению пропаргиловых эфиров.
Библиография — 306 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1774
II. Пути синтеза пропаргиловых эфиров	1774
III. Физико-химические и спектроскопические свойства	1782
IV. Реакционная способность	1783
V. Практическое применение пропаргиловых эфиров	1791

I. ВВЕДЕНИЕ

Первый представитель простых пропаргиловых эфиров (ПЭ) — метил-ПЭ был получен Либерманом в 1865 г. из трибромгидрина глицерина¹; константы его определил Анри². Ближайший гомолог — этил-ПЭ синтезировал через год Байер³. Затем были получены изоамил-⁴, фенил-⁵, пропил-⁶ и бутил-ПЭ⁷. С_{3,9}-Галогенированные ПЭ были описаны еще в 1894 г.⁸. α -Галогенэфиры пропаргилового спирта впервые синтезированы в 1959 г.⁹. Спустя год появилось первое сообщение о ПЭ силианолов¹⁰; ПЭ силиалканолов еще не описаны.

К настоящему времени накопилось достаточное количество информации, касающейся способов получения и химического поведения ПЭ. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что ПЭ являются интереснейшими объектами исследования. Тенденция к перегруппировкам обуславливает своеобразие химических свойств ПЭ. Перспективность использования ПЭ в экспериментальной органической химии доказана синтезами на их основе малодоступных аллениловых эфиров¹¹, алленовых углеводородов¹², производных циклопропана¹³, пиразолов¹⁴ и др. Установлено, что ПЭ входят в состав некоторых природных веществ. Судя по патентным данным¹⁵ они обладают высокой антибиотической активностью.

В последнее время ПЭ привлекают внимание в связи с широким спектром полезных свойств (ПЭ проявляют биологическую активность, способствуют торможению коррозии и содействуют флотации редких металлов, повышают энергоемкость сложных ракетных топлив).

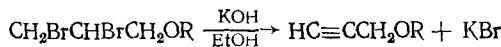
Однако до сих пор в литературе практически отсутствуют обобщающие обзоры по методам синтеза, физическим, химическим и прикладным свойствам этого класса гетероатомных ацетиленов (ср.¹⁶). Данная работа является попыткой рассмотрения и систематизации накопленных в литературе сведений о пропаргиловых эфирах.

II. ПУТИ СИНТЕЗА ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Общие способы синтеза ПЭ основаны на дегидрогалогенировании галогеналкиловых или галогеналкениловых эфиров^{6, 17, 18} и на других реакциях элиминирования^{19, 20}, действии α -хлоралкиловых эфиров на

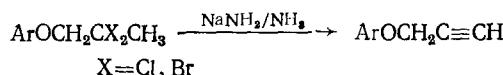
ацетилениды металлов²¹⁻²⁴, алкилировании алкоголятов пропаргиловых спиртов²⁵⁻²⁸, взаимодействии алкоголятов или фенолятов с пропаргилгалогенидами или пропаргилсульфонатами^{27, 29, 30}, изомеризации пропиленовых³¹ или алленовых³² эфиров.

Дегидробромированием β, γ -дигидробромпропиловых эфиров в присутствии KOH в этаноле получены алкил-, арил- и галогеналкил-ПЭ¹⁷:

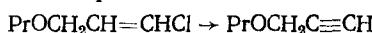


Метод не имеет препаративного значения ввиду очень низкого выхода ПЭ ($\leq 10\%$). Этим путем не удается получить этил-ПЭ из-за трудности отделения его от растворителя.

Разработан метод получения арил-ПЭ дегидрогалогенированием 1-арокси-2,2-дигалогенпропанов в присутствии амида натрия в жидким аммиаке³³:



Синтезирован¹⁸ ПЭ μ -пропанола дегидрохлорированием пропилового эфира γ -хлораллилового спирта:



К препаративным методам синтеза ПЭ относится алкилирование пропаргиловых спиртов алкиларенсульфонатами в щелочной среде²⁵. Удобным метилирующим агентом является диметилсульфат; он обладает высокой реакционной способностью и достаточно дешев.



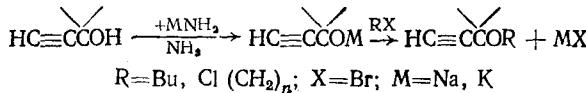
Аналогично получают этил-ПЭ³⁴.

Простым и удобным методом получения ПЭ является алкилирование пропаргилгалогенидами. Так, бутил- и фенил-ПЭ получены⁷ взаимодействием пропаргилбромида с бутилатом или фенолятом натрия в эфире; ацетилен-алленовой изомеризации здесь не наблюдается.



Сходным путем синтезирован толил-ПЭ³⁵ действием пропаргилбромида на *n*-крезол в ацетоне в присутствии K_2CO_3 , а также аллил-ПЭ³⁴ и винилоксиалкил-ПЭ³⁶. При алкилировании некоторых алкинов бензилбромидом рекомендуют³⁷ использовать металлический натрий в жидким аммиаке.

Метод избирательного алкилирования²⁶⁻²⁸ ацетиленовых спиртов алкилгалогенидами, впервые примененный к α -ацетиленовым спиртам, был распространен на замещенные α - и β -ацетиленовые спирты³⁸:



Реакцию осложняет параллельно протекающее дегидрогалогенирование алкилгалогенида с образованием олефина. Выход ПЭ составляет 25—80%. На ход реакции оказывает влияние природа алкилгалогенида, спирта и щелочного металла; в случае применения LiNH_2 алкилируется ацетиленовый атом водорода, а не атом водорода гидроксильной группы.

По этому способу синтезированы этил- и бутил-ПЭ с выходом 30%³⁹ (с примесью алленовых изомеров), а также метил-ПЭ с выходом 10%⁴⁰. Способ был использован для синтеза арил-ПЭ³⁷, галогеналкил- и выс-

ших алкил-ПЭ^{41, 42}, а также ПЭ вторичных и третичных пропаргиловых спиртов⁴³.

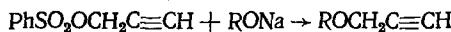
Недавно разработан⁴⁴ метод селективного алкилирования ацетиленовых спиртов в присутствии магнийорганических соединений в гексаметаноле. При взаимодействии EtMgBr , эквивалентного количества бутилбромида и пропаргилового спирта при 80—90°С гидроксильная группа алкилируется на 80—90%. Применение молярного избытка EtMgBr и повышение температуры до 110° приводит к частичному С-алкилированию (15—20%). Третичные пропаргиловые спирты в этих условиях расщепляются с образованием кетонов. Различие в кислотности и реакционной способности атомов водорода групп OH и $\text{HC}\equiv\text{C}$ позволяет последовательно алкилировать обе функциональные группы или одновременно металлировать их с последующим избирательным алкилированием.

Получают ПЭ также алкилированием пропаргилового спирта алкилгалогенидами в присутствии KOH в диметилсульфоксиде или циклогексаноне⁴⁵. При синтезе ПЭ бензилового и фурфуриловых спиртов в качестве растворителя можно использовать бензол^{46, 47}. Получены ПЭ с длинной алифатической цепью алкилированием пропаргилового спирта в присутствии *трет*-BuOK в *н*-бутаноле⁴⁸:



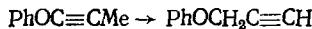
В патенте⁴⁹ описано получение ПЭ взаимодействием пропаргиловых спиртов с алкилхлоридами в спиртовом растворе при 80—150°С.

Использование ПЭ ароматических сульфокислот позволяет в мягких условиях вводить пропаргильную группу в различные органические соединения (выходы продуктов 80—95%)⁵⁰. Исходные сульфонаты получают взаимодействием сульфохлорида с пропаргиловым спиртом в присутствии порошкообразного KOH в абсолютном эфире⁵¹. При взаимодействии ПЭ бензолсульфокислоты с алкоголятами образуются соответствующие алкил-ПЭ⁵²:

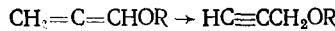


Реакцию можно проводить прибавлением алкоголята к спиртовому раствору сульфоната или по методу Кляйзена — добавлением поташа к раствору сульфоната и спирта; выход ПЭ составляет 59—60%⁵¹.

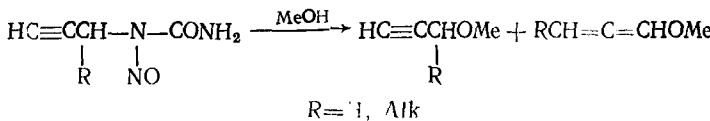
Изомеризация пропиниловых эфиров в ряде случаев приводит к ПЭ³¹. Так, при алкилировании фенола пропаргилбромидом в присутствии амида натрия образующийся эфир изомеризуется в фенил-ПЭ⁵³:



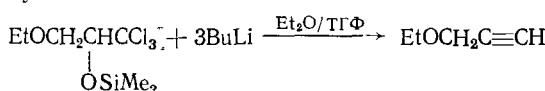
При металлировании алениловых эфиров амидом лития в жидким аммиаке они изомеризуются в ПЭ³²:



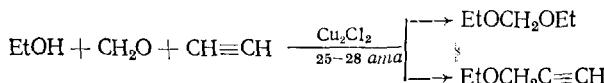
Показано¹⁹, что для синтеза ПЭ можно использовать диазоалкины. N-Нитрозо-N-пропинилкарбамиды при метанолизе в щелочной среде превращаются в смесь алениловых и пропаргиловых эфиров метанола, причем выход ПЭ на порядок выше.



При разложении 1,1,1-трихлор-2-триметилсилокси-3-этоксипропана бутиллитием образуется этил-ПЭ²⁰:



Аналогично синтезируют фенил-ПЭ (выход 25%). Попытка получения этил-ПЭ из «структурных компонентов» (этанол, параформ и ацетилен) в присутствии хлористой меди под давлением не увенчалась успехом³⁹:

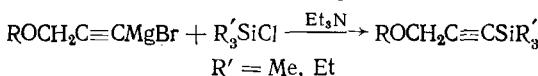


При 80° реакция не идет, а при 140° образуется диэтилформаль.

Согласно патентным данным³⁰, ароматические ПЭ образуются при действии пропаргиловых эфиров ароматических сульфокислот на фенолы в присутствии оснований. В⁵⁴ ПЭ алкилфенолов синтезированы по методу Кляйзена; авторы считают, что продолжительность реакции сильно влияет на выход целевого продукта, который достигает максимума через 48 час.

Одним из общих методов синтеза ПЭ является реакция взаимодействия алкил-, арил- и аралкилмагнийгалогенидов с α -хлоралкил-ПЭ⁵⁵. В серии работ⁵⁶⁻⁵⁸ показаны возможности этого метода для синтеза ПЭ арилалканолов.

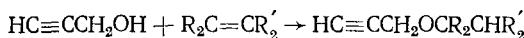
C_{sp} -Силирированные ПЭ алканолов, фенолов и диолов получают, исходя из реагентов Иоцича и триалкилхлорсиланов^{55, 56, 59, 60}:



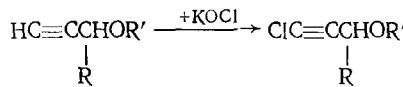
γ -Алcoxсиметилзамещенные ПЭ можно синтезировать из димагний-дигромацетилена и α -галогенэфиров по схеме²¹:



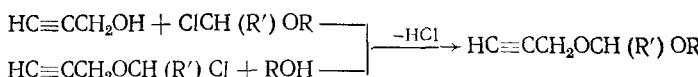
Многообещающим и пригодным для промышленной реализации методом синтеза ПЭ является присоединение пропаргилового спирта к замещенным олефинам в кислой среде; возможности метода еще полностью не раскрыты вследствие ограниченного числа использованных в этой реакции олефинов (фторолефины⁶¹, изобутилен⁶², норборнены^{63, 64}).



Пропаргиловые эфиры с атомом галогена у тройной связи получают при галогенировании гипогалогенитами^{65, 66}:



Пропаргилоксиалкиловые эфиры (формали, ацетали) обычно получают взаимодействием α -хлоралкиловых эфиров с пропаргиловым спиртом в присутствии третичных аминов^{67, 68}, либо встречным путем — из α -хлоралкил-ПЭ и алкоголяй^{69, 70}:

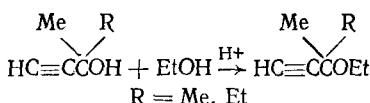


Пропаргилоксиалкиловые эфиры пропаргилового спирта можно также

получать из пропарилового спирта и альдегидов в присутствии водоотнимающих средств⁷¹.

Распространенным методом синтеза пропаргилоксилкиловых эфиров является также кислотно-катализируемое присоединение пропаргиловых спиртов к виниловым эфирам⁷² и дигидропирану⁷³. Метод применим также для синтеза пропаргилоксилкиловых эфиров кремнийорганических спиртов⁶⁹.

Методы получения третичных ПЭ отличаются от таковых для первичных ПЭ. При нагревании (10 час, 100°C) третичных пропаргиловых спиртов с этианолом в присутствии концентрированной H₂SO₄ получены третичные этил-ПЭ⁷⁴:



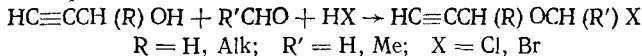
Метод применим и для синтеза третичных гомопропаргиловых эфиров⁷⁵.

По патентным данным⁷⁶, третичные ПЭ образуются при действии хлоридов третичных ацетиленовых спиртов на алкоголяты:



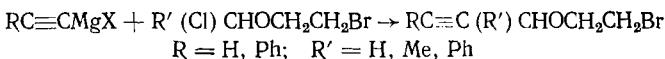
При реакции алкоголятов третичных ацетиленовых спиртов с алкилбромидами в жидким аммиаке выход ПЭ существенно повышается⁷⁷. Аналогично синтезирован третичный бензил-ПЭ; реакция осуществляется также в присутствии натрия или амида натрия в жидким аммиаке^{57, 58}. Третичные ПЭ образуются и при щелочном расщеплении эфиров тетраалкилбутиндиолов⁷⁸ (ретрореакция Фаворского).

Галогенсодержание ПЭ синтезируют различными способами. α -Хлоралкил-ПЭ получают с удовлетворительными выходами по методу Анири—Литтершайда при действии хлористого или бромистого водорода на смесь альдегида и спирта⁹:

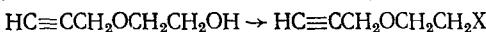


Метод применим для получения C_{sp}-силированных⁷⁹⁻⁸¹ и хлорметилированных^{82, 83} ПЭ. Показано⁸⁴, что в качестве хлорирующего агента можно использовать треххлористый бор; при этом выход α -хлорэтил-ПЭ повышается до 71%. Предложено⁸⁵ три модификации этого способа получения α -галогеналкиловых эфиров первичных и вторичных пропаргиловых спиртов.

β -Бромалкил-ПЭ можно синтезировать исходя из реактивов Иоцича и α -хлор- β -бромалкиловых эфиров⁸⁶:

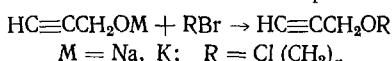


Синтез β -галогенэтил-ПЭ можно осуществлять исходя из пропаргилокситанола и хлорирующих агентов (PBr₃, SOCl₂)^{87, 88}:



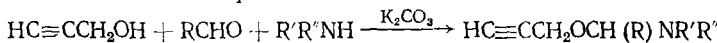
Аналогично синтезируют ПЭ 1-галоген-2,2,2-трихлорэтанолов^{89, 90}.

Для синтеза ПЭ, содержащих галоген в γ -, δ - и более удаленных положениях, пропаргиловый спирт алкилируют алкилендигалогенидами в присутствии амидов щелочных металлов в жидким NH₃²³, используя большую поляризуюемость связи C—Br по сравнению со связью C—Cl.



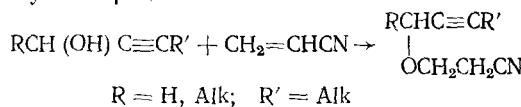
Гомопропаргилоксиалкиловые эфиры^{91, 92} получают действием α -хлоралкиловых эфиров на терминальные β -ацетиленовые спирты в присутствии N,N-диметиланилина.

Аминоалкил-ПЭ образуются при взаимодействии пропаргилового спирта с альдегидами и вторичными аминами⁹³:

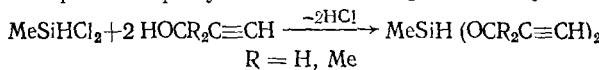


Аминофенолы имеют два активных центра (NH₂, OH), что делает невозможным прямой синтез их ПЭ взаимодействием с пропаргилгалогенидами. Аминоарил-ПЭ получают из N-ацилированных аминофенолов действием бромистого пропаргила в ацетоне в присутствии поташа с последующим щелочным гидролизом⁹⁴.

При реакции пропаргиловых спиртов с акрилонитрилом в присутствии MeONa образуются β -цианэтил-ПЭ⁹⁵:

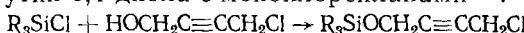


Пропаргиловые эфиры силенолов (пропаргилоксисилены) чаще всего получают взаимодействием триалкилхлорсиленов с пропаргиловыми спиртами в присутствии органических оснований. Первое сообщение⁹⁶ о получении третичных ПЭ триалкилсиленолов не было подтверждено^{97, 98}. В ряду ПЭ силенолов соединения, содержащие у атома кремния одну пропаргилексигруппу, впервые синтезированы в 1960 г.¹⁰ взаимодействием пропаргилового спирта сmonoхлорсиленами в присутствии пиридиния. Динпропаргилоксисилены получены исходя из метилдихлорсиленана и ацетиленовых спиртов в присутствии PhNMe₂⁹⁹ или Et₃N¹⁰⁰.



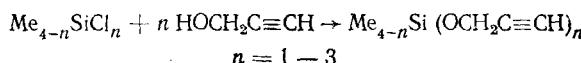
Пропаргилоксисилены с ароматическими заместителями у атома кремния синтезированы по сходной методике¹⁰¹⁻¹⁰³.

C_{sp}-Хлорметилированные ПЭ силенолов получены взаимодействием хлоргидрина 2-бутина-1,4-диола с monoхлорсиленами¹⁰⁴:



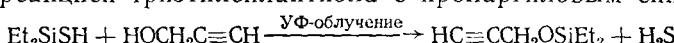
При взаимодействии хлорметилдиметилхлорсиленана с пропаргиловыми спиртами образуются ПЭ силенолов, содержащие хлорметильный заместитель при атоме кремния¹⁰⁵.

Получены¹⁰⁶ ПЭ метилсиленолов из соответствующих метилхлорсиленолов и пропаргилового спирта в присутствии мочевины (выход 70%):



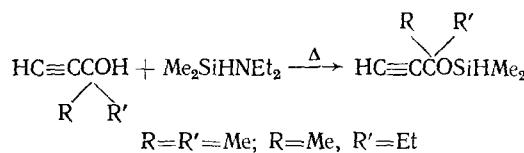
Тетрапропаргилоксисиленан получен переэтерификацией тетраметоксисиленана значительным избытком пропаргилового спирта в присутствии n-толуолсульфокислоты, что позволяет избежать образования трудноразделимой смеси метоксипропаргилоксисиленанов¹⁰⁶.

Пропаргиловый эфир триэтилсиленола можно получать с выходом 60–70% реакцией триэтилсиленола с пропаргиловым спиртом¹⁰⁷:

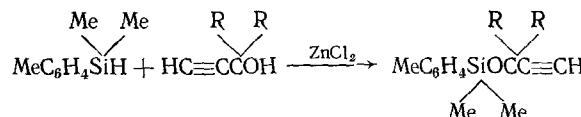


Описан¹⁰⁸ также способ получения третичных ПЭ силенолов взаимодействием пропаргиловых спиртов с аминосиленами в отсутствие

катализатора; в отличие от реакции с алканолами здесь разрывается связь Si—N



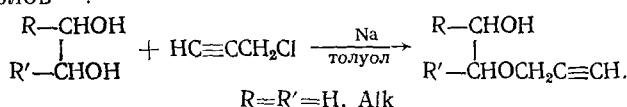
Дегидроконденсация пропаргиловых спиртов с алкил(арил) — гидридосиленами также приводит к ПЭ силенолов¹⁰⁹:



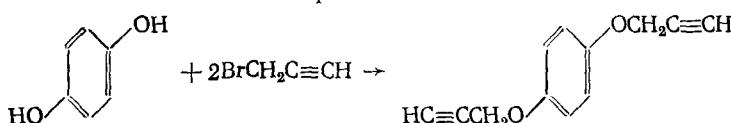
Дегидроконденсацией пропаргилового спирта с тетраалкилдисилюксанами в присутствии хлористого цинка в бензole получены ПЭ с силюксановой группировкой типа $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiOOSiOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ¹¹⁰:



Пропаргиловые эфиры гликолей могут быть синтезированы различными путями. Один из общих методов получения неполных ПЭ гликолей основан на взаимодействии пропаргилхлорида с мононатрийпроизводными диолов¹¹¹:

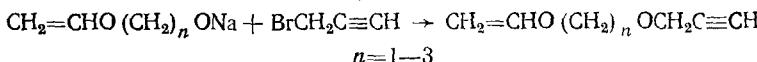


Из соответствующих фенолов и пропаргилбромида в щелочной среде получают ПЭ многоатомных фенолов¹¹².

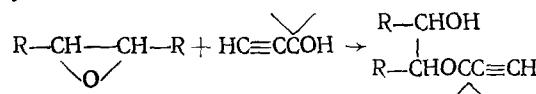


Варьированием количества щелочного компонента и арилгалогенида можно получатьmono- и ди-ПЭ гидрохинона¹¹².

В работе³⁶ ПЭ с винильной группой синтезированы по схеме:

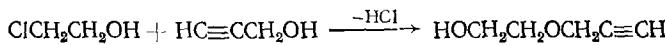


Реакции пропаргиловых спиртов с симметрично замещенными¹¹³,¹¹⁴ оксиранами в присутствии катализитических количеств кислот Льюиса — удобный путь синтеза mono-ПЭ вицинальных гликолей:

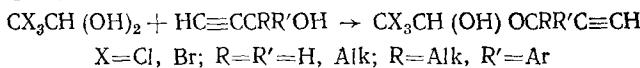


В качестве катализаторов реакции можно использовать эфират BF_3 ¹²⁰, триалкилfosфиты¹²¹ и SnCl_4 ¹²²⁻¹²⁴. Метод ограничен в применении к несимметричным оксиранам вследствие неизбирательности раскрытия эпоксидного цикла^{125, 126}. Вместе с тем эпихлоргидрин почти количественно и селективно раскрывается с образованием первичных mono-ПЭ^{122-124, 127}.

Монопропаргиловый эфир этиленгликоля получают исходя из пропаргилового спирта и этиленхлоргидрина в присутствии KOH¹²⁰ или NaOH¹²⁸:

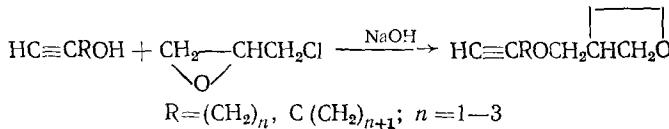


Этот эфир можно также синтезировать из пропаргилбромида и этиленгликоля¹²⁹. Mono-ПЭ 2,2,2-тригалогенэтандиолов легко получаются при реакции хлораль- или бромальгидрата с различными пропаргиловыми спиртами в присутствии соляной кислоты^{89, 130}:

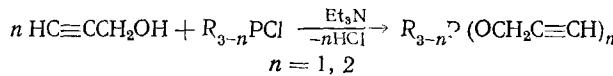


Расщепление 2,2-замещенных 1,3-диоксоланов фенилэтинил- и винилэтинилмагнийбромидами¹³¹, а также пропаргилмагнийбромидом¹³² приводит к образованию γ -замещенных третичных ПЭ этиленгликоля. При этом реакция пропаргилмагнийбромида с 1,3-диоксоланами сопровождается трансформацией концевой тройной связи в дизамещенную.

Пропаргиловые эфиры глицидола получают путем взаимодействия ацетиленовых спиртов с эпихлоргидрином в присутствии щелочи¹³³ или эфирата BF_3 ¹²⁷:



Фосфорсодержащие ПЭ обычно получают из соответствующих хлорангидридов кислот фосфора в присутствии третичных аминов^{134, 135}:

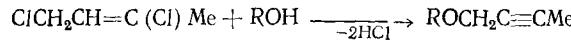


При стоянии ПЭ превращаются в изомерные аллениловые и пропиниловые эфиры¹³⁶.

C_{sp} -Замещенные ПЭ синтезируют взаимодействием реагентов Иоцича, полученных из ПЭ с алкил-, арил- и гетарилгалогенидами¹²⁷, а также алкилированием ПЭ алкилгалогенидами в присутствии амида натрия в жидким аммиаке^{138, 139}. К общим методам синтеза C_{sp} -замещенных ПЭ относится реакция ацеталей с реагентами Иоцича, полученными из монозамещенных алкинов¹⁴⁰:

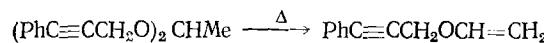


γ -Алкилзамещенные ПЭ удается получать взаимодействием спиртов с 1-алкил-1,3-дихлор-1-пропенами в ДМСО при 130–140°C¹⁴¹:



Действием алкилмагнийгалогенидов на γ -бромметилзамещенные ПЭ также получены γ -алкилзамещенные ПЭ¹⁴².

γ -Фенилзамещенный винил-ПЭ образуется с высоким выходом¹⁴³ при перегонке в вакууме бис-(фенилпропаргил) ацетала в присутствии $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$:



α, γ -Дифенилзамещенные ПЭ можно с хорошими выходами получить^{144, 145} нагреванием ацеталей ароматических или гетероциклических альдегидов с фенилацетиленом в присутствии ZnCl_2 .

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температуры кипения индивидуальных разветвленных гомологичных ПЭ, в отличие от соответствующих спиртов, растут в порядке: первичный ПЭ < вторичный ПЭ < третичный ПЭ. В противоположность соответствующим галогенпроизводным дипольные моменты у ПЭ больше, чем у аллиловых и пропиловых эфиров, что объясняется обращением направления диполя¹⁴⁶.

Значение индуктивной константы σ^* пропаргилоксигруппы ($\sigma^*(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}) = 2,18$) почти в три раза превышает таковое для пропаргильной группы¹⁴⁷. Квантовохимические модели пропаргилового спирта и пропаргилокси-аниона дают наглядное представление о распределении зарядов по атомам и прочностях связей¹⁴⁸.

Основность ПЭ меньше, чем у соответствующих аллиловых и пропиловых эфиров вследствие убывания $+I$ -эффекта: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 < \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 < \text{HC}\equiv\text{CCH}_2$. Центром наибольшей основности в ПЭ является атом кислорода. Если сравнивать основность О-атома в изоструктурных эфирах типа $\text{HC}\equiv\text{C}\text{ЭMe}_2\text{OMe}$, где Э = С или Si, то при Э = Si она несколько выше, что объясняется эффектом $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия, направленным противоположно индуктивному эффекту¹⁴⁹. Основность О-атома в ПЭ силенолов ниже, чем в предельных аналогах, что обусловлено $-I$ -эффектом пропаргильной группы и ее π -электроноакцепторной способностью. Основность ПЭ β,β -дихлорвинилового спирта выше, чем основность алильного аналога¹⁵⁰.

Благодаря наличию характеристических интенсивных полос поглощения^{151–155} ПЭ могут быть надежно идентифицированы или обнаружены в смеси непредельных соединений с помощью ИК-спектроскопии. Спектры этих соединений содержат полосы поглощения, характеристичные для связей $\equiv\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ ^{156, 157}. К первым относится полоса поглощения в области 3295 – 3320 см^{-1} , вызванная валентными колебаниями связи $\equiv\text{C}-\text{H}$; полоса в области 600 см^{-1} , обусловленная деформационными колебаниями (обертон 1200 см^{-1}), мало пригодна для аналитических целей, так как в этих областях могут поглощать и другие функциональные группы. По этим же причинам следует быть осторожным при интерпретации структуры с помощью полосы при 1325 – 1336 см^{-1} , которая приписывается¹⁵⁸ угловым колебаниям группы НСН в метиленовой группе пропаргильного фрагмента. Более существенное значение имеет малоинтенсивная полоса поглощения связи $\text{C}\equiv\text{C}$, которая обычно проявляется в интервале частот 2110 – 2130 см^{-1} .

Проведенное в последние годы изучение ИК-спектров ПЭ позволило получить прямые доказательства отсутствия сопряжения неподеленной электронной пары атома кислорода с π -электронами тройной связи через CH_2 -мостик¹⁵⁹. К выводу об отсутствии $p-\pi$ -сопряжения приводят также результаты изучения КР-, УФ- и ЯМР-спектров¹⁶⁰.

В отличие от α -алоксиацетиленов, сигналы ацетиленовых протонов в спектрах ПМР алкил-ПЭ проявляются в более слабых полях. В спектрах ПМР^{161–163} пропаргиловых эфиров, содержащих фрагмент $\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, наблюдаются триплет в области $\delta = 1,4$ – $2,2 \text{ м.д.}$ ($\equiv\text{CH}$ -протоны) и дублет при $4,05$ – $4,25 \text{ м.д.}$ (протоны группы $\equiv\text{CCH}_2$); характерная величина константы спин-спинового взаимодействия составляет 2 – 3 Гц ¹⁶⁴.

В целях исследования возможности образования водородной связи измерены химические сдвиги сигнала ацетиленового протона в спектрах ЯМР алкил-ПЭ и их бескислородных аналогов в концентрированных растворах и при разбавлении инертными или протонодонорными раствори-

телями¹⁶⁵. Установлено, что наличие кислорода обусловливает значительный сдвиг сигнала $\equiv\text{CH}$ -протона, вызванный образованием водородной связи с атомом кислорода.

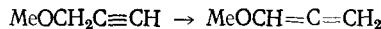
Изучена зависимость масс-спектрометрической фрагментации замещенных фенил-ПЭ от природы заместителей в ядре¹⁶⁶. Следует отметить, что в некоторых ПЭ (например, в фенил-ПЭ) под воздействием электронного удара протекают скелетные перегруппировки с выделением окиси углерода и образованием иона $[\text{M}-\text{CO}]^+$; они еще не получили теоретического обоснования¹⁶⁷. В этом аспекте интересно отметить, что молекула CO относится к наиболее часто встречающимся стабильным нейтральным частицам, отщепляющимся при перегруппировке ароматических соединений. Изучены¹⁶⁸ масс-спектры третичных ПЭ этанола.

IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Пропаргиловые эфиры способны вступать в различные реакции с участием ацетиленового атома водорода, тройной связи, а также атома кислорода эфирной группировки. Реакционная способность ПЭ обусловлена не только самой природой ацетиленовой связи, но и присутствием электроноакцепторной эфирной группы^{169, 170}.

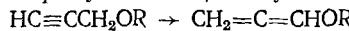
1. Перегруппировки

Пропаргиловые эфиры претерпевают разнообразные перегруппировки с образованием изомерных соединений. Так, при нагревании с твердым едким кали метил-ПЭ изомеризуется в метилаллениловый эфир¹⁷¹. Аналогичная картина наблюдается при действии на метил-ПЭ метилата натрия в ДМСО¹⁷²:

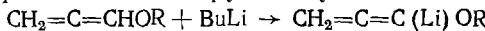


С помощью спектров ЯМР показано, что в смеси не наблюдается даже следов метилпропинилового эфира. При действии MeONa на последний в присутствии ДМСО не образуется метилаллениловый эфир. Это означает, что метилпропиниловый эфир стабильнее, чем метил-ПЭ¹⁷². Надо отметить, что перегруппировка не происходит при получении простых эфиров из соответствующих ацетиленовых хлоридов и спиртов в присутствии щелочей^{173, 174}, а также при замещении галогена в различных пропаргилгалогенидах алкоголятами⁷.

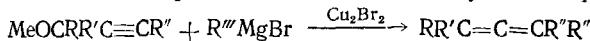
В основе разработанного в¹⁴ метода синтеза аллениловых эфиров лежит изомеризация ПЭ в присутствии *трет*-бутилата калия:



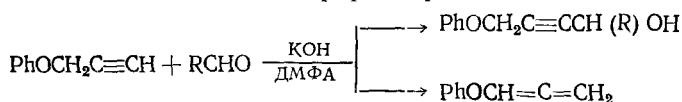
Аллениловый эфир легко металлируется бутиллитием:



При алкилировании эфира алкилгалогенидами в жидком NH₃ образуется смесь аллениловых эфиров и ПЭ, в то время как при алкилировании в смеси ТГФ — эфир образуются лишь α -алкилаллениловые эфиры. Действие магнийорганических соединений на пропаргиловые эфиры в присутствии бромистой меди приводит к алленовым углеводородам¹²:

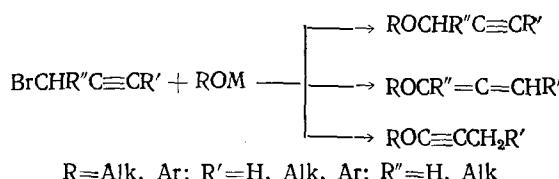


Алкил- и арил-ПЭ при действии альдегидов или кетонов в присутствии KOH дают смеси ацетиленовых эфироспиртов и аллениловых эфиров¹⁷².



Подобная изомеризация ПЭ в щелочной среде обнаружена в ряде работ^{175, 176}.

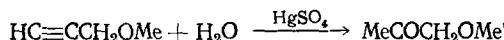
Показано, что β -бромалкилкиниловые эфиры при дегидробромировании в присутствии $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ частично перегруппировываются в соответствующие ПЭ. Однако некоторые авторы¹⁷⁷ подвергают сомнению факт изомеризации терминальных ацетиленовых соединений под действием $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$. Склонность арил-ПЭ к прототропной изомеризации наблюдалась и под влиянием спиртовой щелочи³³ или *трет*- BuOK ¹⁷⁸. Так, например, при синтезе ПЭ из пропаргилбромидов образуется смесь пропаргиловых, аллениловых и пропиниловых эфиров:



Попытки провести перегруппировку фенил- и нафтил-ПЭ в условиях реакций Кляйзена не увенчались успехом¹⁷⁹.

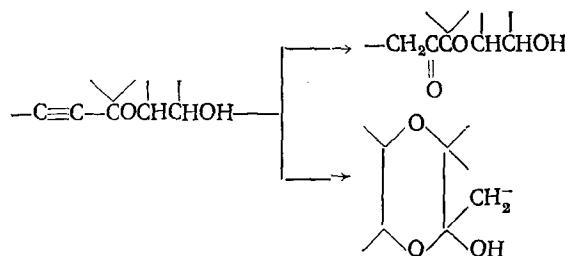
2. Реакции присоединения

Наиболее характерным свойством ПЭ является их способность легко и количественно гидратироваться в кетоэфиры. Так, при слабом нагревании метил-ПЭ с водой в присутствии HgSO_4 образуется метоксиацетон²⁵:

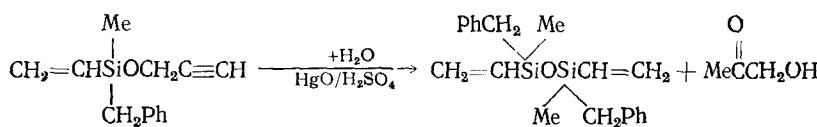


Разработан⁴⁵ быстрый и удобный метод катализитической гидратации ПЭ в соответствующие эфиры оксиацетона. Гидратацию ПЭ проводили также на примерах других алкил-ПЭ и эфиров, содержащих ароматические, алициклические и гетероциклические радикалы^{17, 37, 129}.

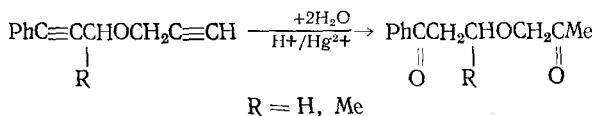
Гидратация моно-ПЭ α -гликолей протекает в двух направлениях и определяется полярными и пространственными эффектами заместителей, в основном в пропаргильном фрагменте¹⁸⁰⁻¹⁸²:



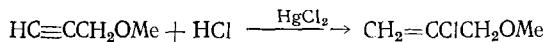
Гидратация ПЭ силенолов в присутствии смеси HgO и H_2SO_4 сопровождается разрывом связи Si---O , причем образуются соответствующий дисилоксан и оксиацетон¹⁰³:



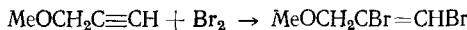
При гидратации ПЭ фенилпропаргиловых спиртов образуются фенацилкислые эфиры оксиацетона¹⁸²



При действии концентрированной соляной кислоты в присутствии HgCl_2 на метил-ПЭ полученmonoаддукт¹⁸³:

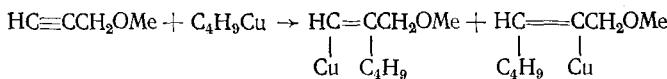


Катализическое действие HgCl_2 объясняется образованием комплексов с HCl , а не промежуточных ртутьорганических соединений. Кинетика присоединения элементарного брома к метил-ПЭ¹⁸⁴ позволяет рассматривать этот процесс как тримолекулярный.

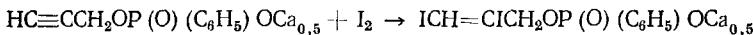


Изучена также кинетика присоединения HgCl_2 к метил-ПЭ в присутствии хлористого лития¹⁸⁵.

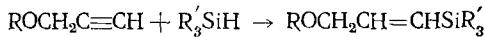
Присоединением алкилмеди к ПЭ¹⁸⁶ получена смесь изомеров:



Фосфорорганические ПЭ гладко присоединяют иод¹⁸⁷:

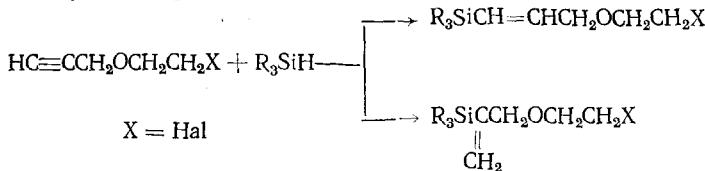


В присутствии катализатора Слайера ПЭ легко подвергаются гидросилирированию¹⁸⁸:



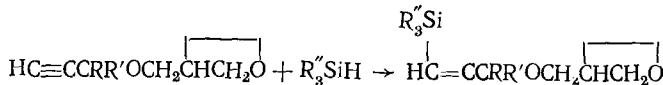
В этих условиях гидросилирирование гидроксилсодержащих ПЭ органическими протекает без дегидроконденсации, т. е. без затрагивания группы OH ⁷⁵.

При гидросилирировании галогенсодержащих ПЭ образуются смеси изомерных аддуктов, причем атом галогена в процессе не участвует¹⁸⁹.



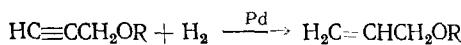
Однако при гидросилирировании третичных ПЭ хлоральгидрата наряду с продуктами присоединения по кратной связи выделены продукты обмена атомов хлора трихлорметильной группы на триорганилсилильный радикал¹⁹⁰.

При гидросилирировании ПЭ глицидола эпоксидный цикл сохраняется^{124, 127, 191-193}.



Пропаргиловые эфиры легко гидрируются в присутствии никеля Ренея¹³⁷, палладиевых¹³⁹, а также платиновых⁵⁷ катализаторов. Скорость гидрирования зависит в основном от активности катализатора.

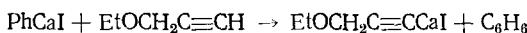
Так, например, замечено ¹⁹⁴, что при гидрировании моно-ПЭ этиленгликоля на никель-молибденовом катализаторе скорость реакции в 13 раз выше, чем в тех же условиях при использовании никеля Ренея. Показано ⁵⁷, что для исчерпывающего гидрирования третичного ПЭ бензилового спирта можно использовать платиновую чернь. В присутствии палладиевого катализатора, дезактивированного ацетатом свинца, тройная связь гидрируется до двойной связи ¹⁹⁵



3. Реакции замещения

Склонность ПЭ к реакциям замещения проявляется прежде всего при взаимодействии с металлами и металлорганическими соединениями. Ацетиленовый атом водорода в ПЭ легко замещается атомами тяжелых металлов. При действии аммиачных растворов AgNO_3 выпадают соли серебра в виде белых осадков. При обработке ПЭ раствором хлористой меди образуются медные закисные соли (желтые осадки).

Приготовление натриевых производных ПЭ рекомендуется осуществлять в $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ ¹⁹⁶. Литийзамещенные ПЭ получают из бутиллития и ПЭ в среде эфира ¹⁹⁷. Кальцийорганические производные ПЭ синтезированы ¹⁹⁸ с выходом 90% по схеме:



Магнийпроизводные ПЭ (реактивы Иоцича) гладко образуются в эфире или ТГФ ¹⁹⁹ и могут реагировать практически со всеми реагентами, вступающими в реакции магнийорганического синтеза ^{137, 197-201}.

а) Реакции с карбонильными соединениями

Наиболее хорошо изучены реакции магниевых производных ПЭ. Показано ¹⁶⁹, что по реакционной способности в реакциях с магнийорганическими соединениями метил-ПЭ почти в 12 раз активнее, чем 1-гексин, что объясняется способностью атома кислорода притягивать электроны и тем самым увеличивать подвижность ацетиленового атома водорода.

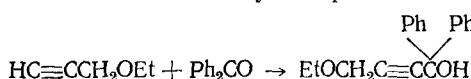
Магнийорганические производные ПЭ широко применяются для синтеза ацетиленовых эфироспиртов. При взаимодействии полученных из ПЭ реактивов Иоцича с альдегидами и кетонами образуются соответствующие вторичные и третичные эфироспирты. Реактивы Иоцича алкил-ПЭ образуют спирты с выходом 60—70% ¹⁹⁹.

Метил-ПЭ с альдегидами образует эфироспирты с выходом 60% ^{199, 202}:



Аналогично из фенил-ПЭ, иодистого этила и ацетальдегида получен 1-фенокси-4-окси-2-пентин (выход 50%) ²⁰¹.

Пропаргиловые эфиры могут реагировать с альдегидами и кетонами и в условиях реакции Фаворского. Этил-ПЭ конденсируется с дифенилкетоном в присутствии KOH в ТГФ уже при комнатной температуре ²⁰³.



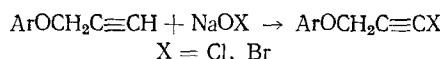
Пропил- и бутил-ПЭ гладко вступают в реакции конденсации с различными кетонами ^{18, 39, 204, 205} и кетоспиртами ^{29, 206}.

Конденсация ПЭ с карбонильными соединениями протекает и в жидким аммиаке ²⁰⁷. Так, при взаимодействии метил-ПЭ с бензальдегидом образуется 1-фенил-2-бутин-1,4-диол с выходом 68%.

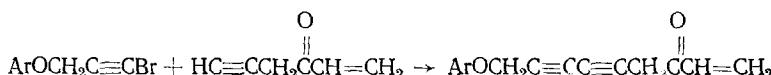
б) Другие реакции замещения

Магнийорганические производные алкил-ПЭ карбоксилируются с помощью диалкилкарбонатов ^{208, 209} и оксалатов ⁴⁰ в эфирных растворителях, превращаясь в соответствующие эфиры алcoxиситетроловых кислот. При реакциях магнийпроизводных ПЭ с α -хлоралкиловыми эфирами образуются γ -замещенные алкоксиалкил-ПЭ ¹⁹⁷, с ортоэфирами образуются ацетали ⁷³. В жидком NH_3 реагенты Иоцича из алкил-ПЭ легко алкилируются алкилбромидами ^{137, 138}.

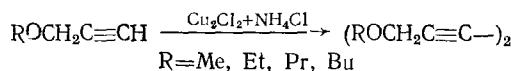
Ацетиленовый атом водорода ПЭ при действии гипогалогенидов в диоксане замещается на атом галогена ^{8, 66}:



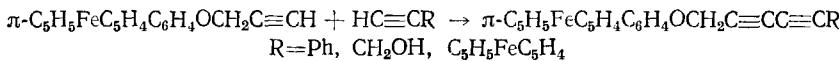
Галоген в полученных соединениях может легко замещаться ⁶⁶:



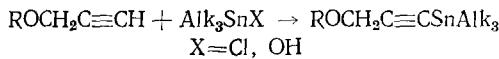
При действии закисной медной соли и хлористого аммония на ПЭ образуются *бис*-ПЭ ²¹⁰ типа «голова к голове»:



Дегидродимеризация протекает и при окислительной конденсации ПЭ *n*-ферроценилфенола ²¹¹ в смеси эфира, пиридина и метанола (2:2:1) в присутствии солей меди ²¹²:

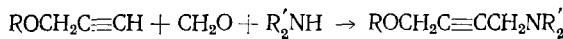


Станнилхлориды ¹⁹⁶ и станнанолы ²¹³ в определенных условиях реагируют с алкил-ПЭ, образуя продукты замещения ацетиленового Н-атома на триалкилстанильную группу:



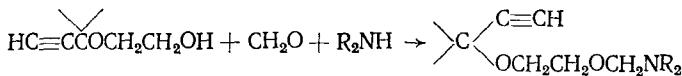
в) Аминометилирование

Пропаргиловые эфиры реагируют с формальдегидом и вторичными аминами, образуя аминометил-ПЭ в условиях реакции Манниха ^{25, 35, 47, 55, 138, 214, 215, 216}:



Обычно реакцию проводят в присутствии Cu_2Cl_2 в диоксане. В качестве катализатора предложена также уксуснокислая медь ¹³⁹.

При аминометилировании гидроксилсодержащих ПЭ в отсутствии катализатора в реакцию вступает Н-атом гидроксильной группы ²¹⁷:



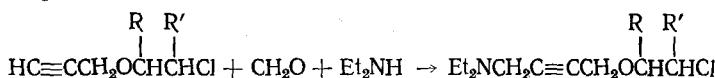
Предварительная химическая защита гидроксильной группы позволяет подавить этот нежелательный процесс и получать целевые продукты ²¹⁸.

Аминометилирование моно-ПЭ этиленгликоля в присутствии Cu_2Cl_2 проходит с участием этинильного атома водорода без затрагивания Н-атома гидроксильной группы²¹⁹.

Имеются данные¹⁰¹, указывающие на возможность получения C_{sp} -аминометилированных производных ПЭ сианолов:

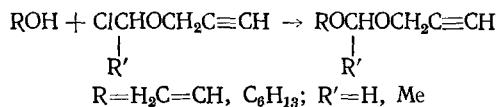


При аминометилировании галогенсодержащих ПЭ атом галогена не участвует в реакции²⁰⁵.



г) Реакции галогенсодержащих ПЭ с участием атома галогена.

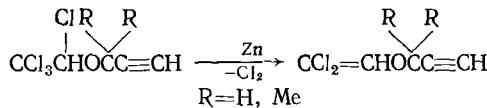
Атомы галогена в галогенсодержащих ПЭ могут в определенных условиях замещаться на различные группы. Так, при реакции хлоралкил-пропаргиловых эфиров со спиртами в присутствии аминов образуются пропаргиловые ацетали альдегидов²²⁰⁻²²²:



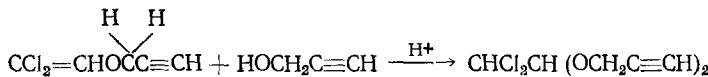
α - и β -галогеналкил-ПЭ легко реагируют с реактивами Иоцича, полученными из монозамещенных ацетиленов⁸⁶, а также с алкоголятами щелочных металлов²²³.

В результате исследования поведения моно- и дигалогенсодержащих ПЭ в реакциях с различными нуклеофилами экспериментально обоснован и предложен ряд активности атомов галогена в зависимости от полярных и пространственных факторов, который можно использовать в направленных синтезах технически ценных продуктов²²³.

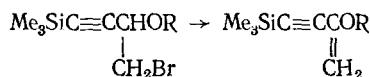
Третичные ПЭ 1,2,2,2-тетрахлорэтанола дегалогенируются в присутствии цинка с образованием дихлорвинил-ПЭ²²⁴:



Последующее присоединение пропаргилового спирта приводит к образованию дипропаргилацетала 2,2-дихлоруксусного альдегида:



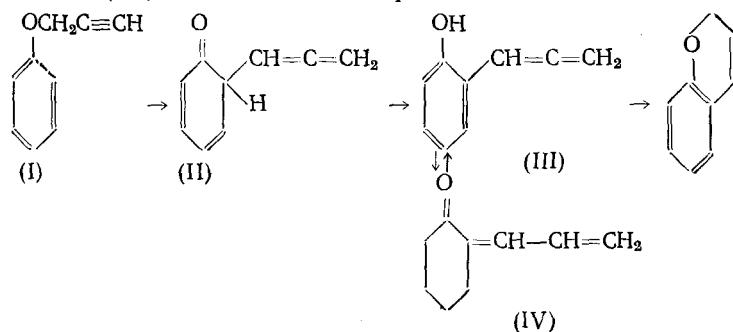
Дегидрогалогенированием γ -силированных ПЭ, содержащих α -бромметильную группу, получены кремнийорганические аллоксиены²²⁵:



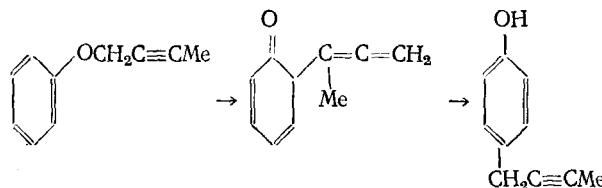
4. Реакции циклизации

Особая синтетическая ценность ПЭ заключается в возможности перехода к разнообразным труднодоступным карбоциклическим и гетероциклическим соединениям.

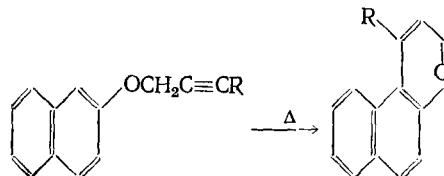
Для циклизации арил-ПЭ предложена²²⁶ единая схема превращений на примере фенил-ПЭ (I), включающая образование алленилдиенона (II) (стадия, определяющая скорость реакции), затем быструю енолизацию (II) в алленилфенол (III), сигматропный Н-сдвиг с превращением последнего в (IV) и циклизацию в хромен:



В случае фенил- γ -метил-ПЭ промежуточный метилалленилдиенон перегруппировывается в бутинилфенол:

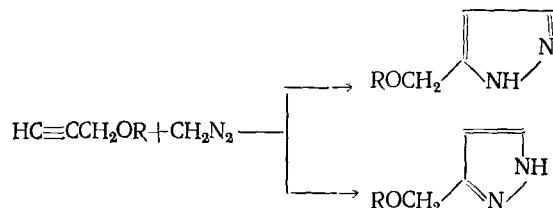


При термической циклизации γ -феноксиметилзамещенного фенил-ПЭ образуется феноксиметилбензопиран²²⁷. Показано²²⁸, что C_{sp^2} -замещенные нафтил-ПЭ циклизуются в присутствии $PhNEt_2$ в соответствующие нафтопираны.



Реакция включает перегруппировку Кляйзена. Фенил-ПЭ при нагревании также претерпевает сигматропную перегруппировку с образованием соответствующих хроменов²²⁹. Описана циклизация алифатических пропаргиловых эфиров²³⁰⁻²³³.

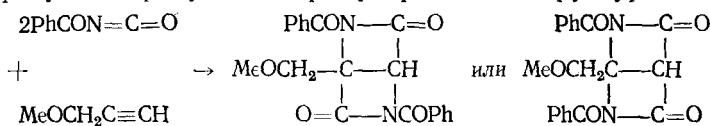
Известны примеры циклизации при реакциях ПЭ с различными типами диполей. Так, на взаимодействии ПЭ с диазоалканами основан метод получения аллоксизамещенных пиразолов¹⁴:



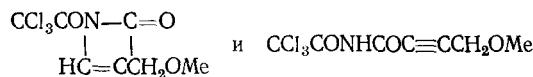
Реакция протекает с образованием промежуточного биполярного иона $RC^-=CHCH_2N_2^+$, равномерное разделение зарядов в котором подтвер-

ждается отсутствием влияния природы растворителя на соотношение образующихся изомеров.

Осуществлена межмолекулярная циклизация ПЭ с бензоил- и трихлорацетилизоцианатами¹⁷⁰. Из бензоилцианата и метил-ПЭ в эфире (0° С) образуется продукт, которому приписана структура бис-аддукта:

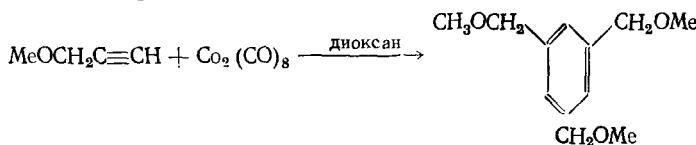


Трихлорацетилизоцианат реагирует гораздо медленнее; в жестких условиях получается смесь изомеров циклического и линейного строения:

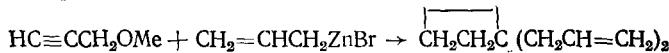


Описана²³⁴ циклизация метил-ПЭ в алcoxиметилгидрохиноне под действием карбонилов железа.

Аналогичным образом при нагревании в органических растворителях в присутствии металлкарбонильных соединений метил-ПЭ тримеризуется с образованием производного мезитилена²³⁵:

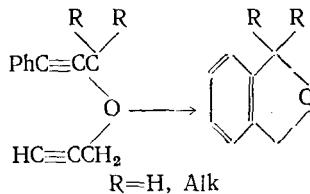


Присоединением аллилцинкбромида к метил-ПЭ синтезирован гемиаллилциклогептан¹³:



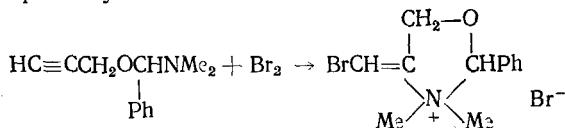
Замена метильной группы на фенильную облегчает циклизацию и увеличивает выход целевого продукта.

Внутримолекулярная циклизация ПЭ фенилпропаргиловых спиртов в *n*-ксилоле приводит к нафтотетрагидрофуранам²³⁶:



При термической циклизации *C_{sp}*-замещенных ПЭ образуются Δ^3 -хромены (выход 60%)²³⁷.

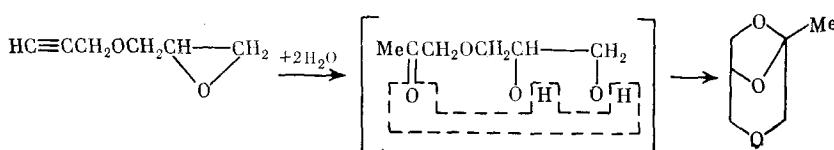
Бромциклизация *N,N*-диметиламинофенилметилового эфира пропаргилового спирта приводит к 3-метил-2,3-метилфенил-4-бромметилен-1,3-оксазолидинийбромиду:



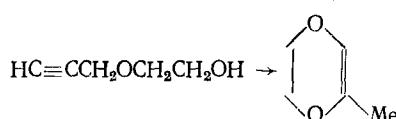
β -Галогеналкил-ПЭ используются в синтезе труднодоступных пропаргилзамещенных 1,4-диоксанов²³⁸. При фотохимическом присоедине-

нии метил-ПЭ к виниленкарбонату образуется производное циклобутена²³⁹. Каталитическая олигомеризация бутадиена с ПЭ алкиноволов приводит к образованию 4,5-дизамещенных 1,4,7-циклогекатриенов²⁴⁰.

При циклизации ПЭ глицидола образуется триоксабициклооктан²⁴¹. Предполагается, что интермедиатом является ацетониловый эфир глицерина, который циклизуется по типу внутримолекулярного ацеталеобразования.

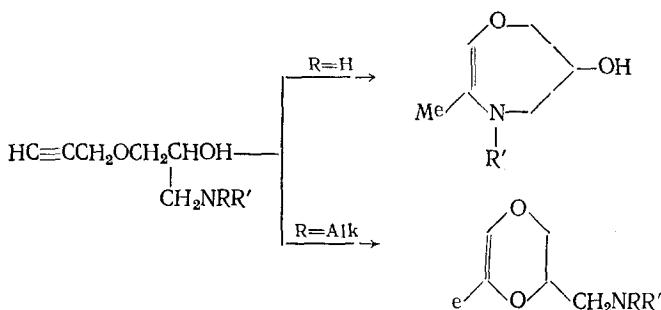


Изучена циклизация ПЭ вицинальных диолов^{111, 120, 129}. Из пропаргилоксиэтанола в целозольве в присутствии KOH образуется 2-метил-1,4-диоксен¹²⁰:



При циклизации ПЭ алкилзамещенных этиленгликоля образуются смеси алкилзамещенных 1,4-диоксенов, изомерных гетероциклов с экзоклинической двойной связью и винилзамещенных 1,3-диоксоланов^{111, 129}. В этих условиях циклизация пропаргилоксициклогексанола приводит к геометрическим изомерам циклогексанодиоксена.

Направление катализируемой основаниями внутримолекулярной циклизацииmono-ПЭ аминоалкилзамещенных α -гликолей определяется степенью замещения у атома азота²⁴². Третичные аминооксиэфиры циклизуются с участием группы OH в аминоалкил-1,4-диоксены, а вторичные с участием группы N—H в производные оксазепина



V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Помимо использования в органическом синтезе, ПЭ находят все новые области практического применения. Они могут быть использованы в качестве стабилизаторов ацетата целлюлозы и изделий на его основе (ацетатный шелк, кинофотопленки, пластические материалы и т. д.), которые в процессе эксплуатации под действием света, температуры и т. п. подвергаются старению, что приводит к ухудшению их физико-химических свойств, преждевременному разрушению и износу²⁴³. Для увеличения светостойкости ацетата целлюлозы в качестве стабилизатора предложено применять бензил-ПЭ²⁴⁴. Низкомолекулярные хлорированные

ные углеводороды также приобретают устойчивость к действию света при добавлении пропил-бутил-, изобутил-, изоамил- и фенил-ПЭ совместно со стабилизатором²⁴³.

Найдено, что ПЭ с арильными и диарильными радикалами могут служить мономерами для синтеза теплостойких полимеров¹¹². Олигомерные ПЭ типа $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}(\text{OH})]_n\text{R}'$, ($\text{R}, \text{R}'=\text{H}, \text{Alk}$) используют как энергоемкие добавки к ракетным топливам, улучшающие баллистические свойства композиций²⁴⁵.

Некоторые окси-ПЭ находят применение для синтеза вспомогательных веществ в текстильной и бумажной промышленности²⁴⁶. Продукты гидросилилирования ПЭ силенолов используются в качестве аппретов для текстильных материалов²⁴⁷. Моно-ПЭ этилен- и пропиленгликоля могут найти применение в гальванотехнике в качестве блескообразующих добавок²⁴⁸. Дибензциклогептатриены, полученные на основе ПЭ, применяются в фармацевтической промышленности в качестве инертных носителей²⁴⁹.

1. Биологические свойства

Многие ПЭ обладают биологической активностью и могут быть использованы в сельском хозяйстве как в качестве ядохимикатов, так и в ветеринарной практике для уничтожения паразитов и борьбы с желудочными заболеваниями сельскохозяйственных животных²⁵⁰⁻²⁵².

В качестве ядохимикатов предложены препараты на основе ПЭ, которые уничтожают паутинного клещика, листовую тлю²⁵³, жука и крыс²⁵², комнатных мух²⁵⁴, нематод и других червей, паразитирующих в почве²⁵⁰. Найдено, ²⁵⁵, что $\text{I}_2\text{C}\equiv\text{CClCH}_2\text{OR}$ — препарат, полученный взаимодействием ПЭ, HCCl_3 и I_2 — является стимулятором роста домашней птицы. Этот же препарат рекомендован к использованию в ветеринарной практике для лечения диареи, а его изолог — для лечения желудочных заболеваний у свиней²⁵².

Обнаружено, что ПЭ также обладают сильными бактерицидными и гербицидными свойствами²⁵⁶, по своему бактерицидному действию ПЭ, 2,4,6-триод 2,4-динитроазофенола активнее, чем левомицетин²⁵⁷. γ -Хлорметил-ПЭ α -хлорфенилкарбаминовой кислоты (препарат под названием «Барбан») — гербицид для послевсходовой обработки мелкозернистых злаков с целью борьбы с овсягом²⁵⁸. Хлорсодержащие C_{sp} -силированные ПЭ общей формулы $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCHRMe}$ превосходят по бактериальной активности известные эталонные вещества (хлорамин, риваноль, нитрофунгин)²⁵⁹.

Имеются основания считать²⁵⁶, что ПЭ могут служить исходными веществами для синтеза разнообразных бифункциональных ацетиленов и амино-ПЭ, проявляющих противогрибковую активность. Некоторые производные ПЭ являются фармакологически активными соединениями²⁶⁰. Третичный ПЭ карбаминовой кислоты («Обливон-К») применяется в качестве умеренного гипно-седативного средства и обладает противосудорожным действием²⁶¹. В отличие от ПЭ²⁶² гомо-ПЭ аминоуксусных кислот обладают сильным снотворно-антиконвульсивным видом психотропной активности²⁶³⁻²⁶⁵.

C_{sp} -Иодзамещенный-ПЭ 2,4,5-трихлорфенола известен в терапевтической практике как антимикотик и антисептик²⁶⁶. Мускариноподобное действие пропаргилхолинового эфира в два раза превышает таковое для аллильного и пропильтального аналогов²⁶⁶. C_{sp} -Аминометилированные производные моно-ПЭ этиленгликоля²⁶⁴ и дипропаргилацетала²⁶⁵ обладают умеренным гипно-седативным действием, сочетающимся с миорелаксантным эффектом, при слабой выраженности противосудорожных свойств. К веществам с общим гипно-седативным профилем действия относятся и

ПЭ силенолов ^{267, 268}. Показано, что ПЭ глицерина обладают спазмолитическими ²⁶⁹, а ПЭ тетрагидропирана — гипнотическими свойствами ²⁶⁶.

Отмечено, что α -алкилзамещенные ПЭ с длинной цепью $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})\text{R}'$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, C_8H_{17} и т. д.) благотворно влияют на процесс кроветворения ²⁶⁹. Имеются данные о том, что ПЭ арилзамещенных пиранола являются пестицидами ²⁷⁰. Третичный ПЭ монохлоргидрина глицерина $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (аналог мефенезина) обладает способностью расслаблять мускулатуру ¹²². Предположение о вероятной противоопухолевой активности соединений, имеющих в структуре пропаргильную и оксирановую группировки, не подтвердились при исследовании C_{sp} -замещенных ПЭ глицидола ¹²³. Однако C_{sp} -аминометилированные третичные ПЭ общей формулы $\text{ROCR}'\text{R}''\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\cdot\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$ проявляют противоопухолевую активность ²⁷¹. Некоторые представители окси-ПЭ являются душистыми веществами ²⁷².

2. Защитный эффект при коррозии металлов

Проблема ингибиторов кислотной коррозии заслуживает большого внимания, так как скорость коррозионного разрушения и связанный с ним материальный ущерб особенно велики для большинства металлов именно при контакте с кислыми средами ²⁷³⁻²⁸⁰. В последние годы в связи с возникающей потребностью в высокотемпературных ингибиторах коррозии стали в соляной кислоте возросло внимание к ацетиленовым соединениям, в связи с чем вопросы получения новых функционально-замещенных ацетиленовых соединений снова заняли одно из первых мест в работах по тонкому органическому синтезу.

Следует отметить, что и механические смеси известных азотсодержащих ингибиторов с некоторыми ацетиленовыми соединениями показали себя достаточно надежными ингибиторами коррозии при высоких температурах ^{281, 282}. Положение тройной связи в молекуле ацетиленового соединения очень сильно сказывается на его защитном действии. Оно наиболее велико, когда тройная связь терминальная ²⁸³. Защитный эффект ацетиленовых соединений понижается в ряду: вторичные спирты $>$ первичные спирты $>$ эфиры $>$ тиоэфиры $>$ третичные спирты $>$ углеводороды ²⁸⁴. Диацетиленовые соединения представляются более перспективными в сравнении с винилацетиленовыми ²⁸⁵.

Длительные испытания ацетиленовых ингибиторов в 28%-ном растворе технической HCl показали стабильность пропаргилового спирта и его эфиров ^{286, 287}. Эффективными ингибиторами проявили себя ПЭ алкилциклоалкилфосфоновых кислот типа $\text{AlkC}_6\text{H}_{10}\text{PO}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$, которые защищают металл при температуре до 100° и выше ²⁸⁸⁻²⁹⁰; при этом защитное действие изменяется в зависимости от величины и строения радикала ²⁸⁴. Сильным антикоррозионным действием обладает и дипропаргилсульфид, который сравнительно легкодоступен ²⁹¹. Дипропаргиловый эфир является ингибитором коррозии черных металлов и никеля в неокисляющих кислотах ²⁷⁶.

Найдено, что ПЭ фенолов также проявляют защитный эффект; например, ПЭ *m*-крезола ингибирует коррозию стали в соляной кислоте более эффективно, чем пропаргиловый спирт. Замещение этинильного водорода ПЭ *m*-крезола на алкил приводит к уменьшению защитного действия эфира ^{292, 293}. Среди ПЭ ароматического ряда наиболее эффективными ингибиторами коррозии и наводораживания стали в соляной кислоте проявили себя ПЭ α - и β -фенилалканолов и γ -фенилпропаргилового спирта ²⁹⁴⁻²⁹⁶; коэффициент торможения коррозии прогрессивно возрастает с повышением температуры агрессивной среды. В ряду ПЭ фенолов и нафтоллов введение в бензольное (нафталиновое) кольцо

сульфогруппы приводит к снижению ингибирующих свойств соединений ²⁹⁷.

Защитный эффект ПЭ силенолов определяется в основном действием продуктов кислотного гидролиза ²⁹⁵. В ряду полных и неполных ПЭ и пропаргилоксиалкиловых эфиров гликолей наиболее эффективными и стабильными свойствами обладают дипропаргиловые эфиры, в частности ди-ПЭ этиленгликоля ^{298, 299}. Как ингибиторы коррозии, ПЭ жирных кислот менее эффективны, чем ПЭ спиртов и фенолов ³⁰⁰. Введение аминных радикалов в ПЭ приводит к значительному снижению ингибиторного эффекта ^{299, 300}.

Выяснение механизма ингибирующего действия ацетиленовых соединений на кислотную коррозию занимаются многие исследователи ³⁰¹⁻³⁰⁶. Из возможных механизмов защитного действия ацетиленовых соединений установленным зависимостям не противоречит адсорбционно-полимеризационный механизм. Большинством исследователей показано, что защитное действие терминальных ацетиленов обусловлено полимеризацией за счет раскрытия тройной связи, что приводит к образованию на поверхности металла защитной полимерной пленки ^{301, 304}. Однако японские ученые ³⁰⁵ считают, что защитный эффект ацетиленовых соединений объясняется скорее адсорбцией, чем образованием полимерной пленки.

В работе ²⁷⁸ показано, что ацетиленовые соединения адсорбируются на железе за счет тройных связей, образуя π-комплексы с металлом, что приводит к смещению потенциала металла в положительную сторону по I-шкале потенциалов.

Поскольку вопрос о механизме защитного действия ацетиленовых соединений при кислотной коррозии металлов остается пока открытым, необходимо дальнейшее изучение влияния структуры ацетиленовых соединений на их ингибиторный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Liebermann, Lieb. Ann., 135, 287 (1865).
2. L. Henry, Ann. chim., 14, 81 (1878).
3. A. Bayer, Lieb. Ann., 138, 196 (1866).
4. L. Henry, Ber., 6, 729 (1873).
5. C. Liebermann, A. Krecshmer, Lieb. Ann., 158, 230 (1871).
6. L. Henry, Compt. rend., 96, 1235 (1883).
7. M. Gaudemar, Ann. chim., 1, 161 (1956).
8. R. Lespieau, Bull. soc. chim. France, 13, 629 (1894).
9. M. R. Golse, Bull. Soc. Pharm. (Bordeax), 98, 113 (1959).
10. В. Ф. Миронов, Н. Г. Максимова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 2059.
11. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 916 (1968).
12. J. L. Moreau, M. Gaudemar, J. Organomet. Chem., 108, 159 (1976).
13. Y. Frangin, M. Gaudemar, Compt. rend., 280, 1389 (1975).
14. E. Stephan, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, Bull. soc. chim. France, 1975, 1793.
15. Пат. США 2994706 (1961); С. А., 55, 8026 (1961).
16. С. Ф. Караев, VI Всесоюз. конф. по химии ацетилена и его производных, Тезисы докл., т. 1, Баку, 1979, стр. 12.
17. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
18. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. М. Косточка, Арм. хим. ж., 21, 397 (1968).
19. W. Kirmse, J. Heese, Chem. Commun., 1971, 258.
20. J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, J. Organomet. Chem., 97, 355 (1975).
21. G. Gauthier, Ann. chim., 16, 334 (1909).
22. G. J. Josiesch, B. P. Orelkin, Bull. soc. chim. France, 10, 172 (1911).
23. R. Epsztein, Там же, 1956, 158.
24. H. Normant, P. Montione, Compt. rend., 259, 1347 (1964).
25. W. Reppe, Lieb. Ann., 596, 74 (1955).
26. M. Duchon, M. Miocque, J. Gautier, Compt. rend., 257, 2657 (1963).
27. M. Duchon, M. Miocque, J. Gautier, Bull. soc. chim. France, 1964, 2471.
28. M. Duchon, Thes. doct. sci., Phys. Fac. Sci. Univ. Paris, 1964.
29. J. Colonge, R. Gelin, Bull. soc. chim. France, 1954, 797.

30. Пат. США 2931836 (1960); С. А., 54, 15317 (1960).
31. J. J. Van Daalen, A. Kraak, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 80, 810 (1961).
32. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Там же, 87, 1179 (1968).
33. А. Х. Филиппова, А. И. Борисова, Г. С. Ляшенко, Н. А. Иванова, М. Г. Воронков, Ж. орг. химии, 10, 177 (1974).
34. J. P. Quertmont, Bull. soc. chim. France, 20, 386 (1953).
35. A. Habich, R. Barner, R. M. Roberts, H. Schmidt, Helv. Chim. Acta, 45, 1943 (1962).
36. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, ДАН СССР, 171, 1355 (1966).
37. В. П. Федулов, Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, в сб. Химия в Таджикистане, «Дониш», Душанбе, 1974, стр. 35.
38. M. Duchon, M. Miocque, J. Gautier, Bull. soc. chim. France, 1968, 201.
39. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Ж. орг. химии, 8, 1569 (1972).
40. И. И. Лапкин, Ю. С. Андрейчиков, Я. М. Виленчик, И. В. Крылова, Р. Ф. Сараева, Тр. Уральского ун-та, орг. химия, 2, 121 (1973).
41. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, И. М. Потапова, ДАН Тадж. ССР, 13, 29 (1970).
42. Е. М. Глазунова, И. М. Потапова, Л. Л. Коренская, Х. К. Хафизов, И. И. Ракитин, Там же, 21, 29 (1978).
43. D. Plouin, R. Glenat, Compt. rend., 272, 89 (1971).
44. J. S. Combret, L. Horaud, Y. Leroux, Там же, 274, 1404 (1972).
45. Р. С. Вартанян, Ж. В. Казарян, В. Ф. Кучеров, Арм. хим. ж., 27, 295 (1974).
46. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, С. З. Алиева, Г. А. Юрьева, Ж. орг. химии, 11, 2134 (1975).
47. Л. И. Верещагин, Л. П. Кириллова, А. В. Речкина, Н. М. Кумова, Там же, 7, 907 (1971).
48. A. E. Rosenthal, G. M. Kosolapoff, R. P. Geyer, Rec. trav. chim., 83, 1273 (1964).
49. Пат. ФРГ 804569 (1951); С. А., 45, 8027 (1951).
50. О. А. Приб, М. С. Малиновский, Ж. общ. химии, 33, 653 (1963).
51. F. Hahn, H. Walter, Вег., 54, 1540 (1921).
52. Р. В. Визгерт, Р. В. Сендега, Ж. орг. химии, 5, 488 (1969).
53. А. Х. Филиппова, А. И. Борисова, М. Ф. Шостаковский, в сб. Химия ацетилена, «Наука», М., 1968, стр. 64.
54. А. Б. Кучкаров, Ф. К. Курбанов, К. М. Садыков, Х. Новрузов, Тр. Ташкентского политехн. ин-та, 91, 140 (1973).
55. И. А. Шихиев, Д. С. Джабаров, С. Ф. Караев, Ж. общ. химии, 45, 1340 (1975).
56. С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, И. А. Шихиев, Ц. М. Найберг, Ж. орг. химии, 14, 556 (1978).
57. Т. А. Фаворская, О. В. Сергиевская, Ж. общ. химии, 28, 3232 (1958).
58. Е. М. Глазунова, В. П. Федулов, К. Х. Хайдаров, М. Р. Джавадова, V Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Тезисы докл., Тбилиси, 1975, стр. 146.
59. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. К. Хабибова, Ш. В. Гараева, Ж. общ. химии, 45, 346 (1975).
60. С. Ф. Караев, Там же, 47, 2546 (1977).
61. D. C. England, L. R. Melby, M. A. Dietrich, R. V. Lindsay, J. Am. Chem. Soc., 82, 516 (1960).
62. R. Martione, Bull. soc. chim. France, 1969, 4523.
63. О. Г. Яшина, Л. Д. Гаврилов, С. А. Руднев, Л. И. Верещагин, Ж. орг. химии, 6, 971 (1970).
64. А. И. Феоктистов, О. Г. Яшина, Л. Д. Гаврилов, Л. И. Верещагин, Там же, 8, 2066 (1972).
65. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 846.
66. М. Усманов, Х. П. Ибрагимов, А. Г. Махсумов, Узб. хим. ж., 1977, № 3, 53.
67. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, Э. А. Ахундов, З. М. Цаликова, Уч. зап. АзИНЕФТЕХИМ, 1975, № 5, 80.
68. М. М. Мовсумзаде, С. Ф. Караев, Э. М. Гусейнзаде, Изв. вузов, химия и хим. технол., 17, 67 (1974).
69. С. Н. Мустафаев, И. А. Шихиев, Р. М. Мустафаев, М. И. Шихиева, Ж. общ. химии, 47, 1812 (1977).
70. М. М. Мовсумзаде, С. Ф. Караев, М. Э. Аскеров, Изв. вузов, химия и хим. технол., 16, 1689 (1973).
71. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Г. Г. Балезина, Ж. орг. химии, 2, 2257 (1966).
72. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, И. Т. Исмайлова, Азерб. хим. ж., 1968, № 3, 69.
73. R. G. Jones, M. J. Mann, J. Am. Chem. Soc., 75, 4048 (1953).
74. Х. В. Балын, А. С. Соловьева, Тр. Ленинградск. технол. ин-та, 42, 5 (1957).
75. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, М. Э. Аскеров, Уч. зап. АзИНЕФТЕХИМ, 1975, № 7, 89.
76. Яп. пат. 20450 (1964); РЖХим., 1970, 13Н66.
77. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, Л. А. Кондратьева, И. М. Потапова, ДАН Тадж. ССР, 14, 30 (1971).

78. А. П. Чигогидзе, Тр. Ин-та химии АН Груз. ССР, 13, 207 (1957).
79. И. А. Шихиев, В. А. Ибрагимов, С. Ф. Караев, Ж. общ. химии, 41, 622 (1971).
80. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, Ш. О. Гусейнов, С. Ф. Караев, Там же, 48, 1368 (1978).
81. С. Ф. Караев, Я. А. Дадашева, И. А. Шихиев, Там же, 48, 1775 (1978).
82. И. А. Шихиев, С. С. Абдулрагимова, Э. А. Ахундов, С. Ф. Караев, Я. Ф. Насиров, Ж. орг. химии, 12, 513 (1976).
83. С. Ф. Караев, С. С. Абдулрагимова, М. Э. Аскеров, Э. А. Ахундов, Азерб. хим. ж., 1978, № 5, 47.
84. D. C. Black, S. K. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 225.
85. М. Ф. Шостаковский, Р. Г. Мирков, В. Г. Чернова, В. М. Власов, Ж. орг. химии, 4, 1161 (1968).
86. Р. Cresson, Compt. rend., 261, 1707 (1965).
87. И. А. Шихиев, З. М. Цаликова, С. Ф. Караев, Ж. общ. химии, 42, 866 (1972).
88. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, З. М. Цаликова, Там же, 43, 109 (1973).
89. Б. М. Гусейнзаде, Канд. дисс., ИНХП АН Азерб. ССР, Баку, 1965.
90. А. С. Атавин, А. Н. Миркова, Э. Ф. Зорина, Ж. орг. химии, 3, 804 (1967).
91. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, М. Г. Мирзаханова, Изв. вузов, химия и хим. технол., 12, 1537 (1969).
92. И. А. Шихиев, В. А. Ибрагимов, С. Ф. Караев, Г. Ф. Аскеров, Ж. орг. химии, 6, 2045 (1970).
93. Ю. В. Мелика, В. И. Станинец, Укр. хим. ж., 39, 280 (1973).
94. Ф. К. Курбанов, К. Д. Аялбергенов, А. В. Кучкаров, Изв. вузов, химия и хим. технол., 19, 653 (1976).
95. Е. С. Лагучева, К. Д. Петров, Ж. общ. химии, 23, 1347 (1953).
96. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, Ю. П. Егоров, ДАН СССР, 93, 293 (1953).
97. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Н. В. Комаров, Там же, 109, 344 (1956).
98. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, С. И. Садыхзаде, Ю. П. Егоров, Там же, 115, 522 (1957).
99. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, М. И. Шихиева, Ж. общ. химии, 37, 2778 (1967).
100. И. А. Шихиев, Г. А. Аббасова, Р. Ю. Гасанова, Азерб. хим. ж., 1974, № 2, 33.
101. К. А. Андрианов, И. А. Шихиев, С. З. Алиева, С. Ф. Караев, ДАН СССР, 226, 332 (1976).
102. И. А. Шихиев, Э. М. Мовсумзаде, Д. А. Шабанова, Т. И. Расулбекова, Ж. общ. химии, 43, 614 (1973).
103. К. А. Андрианов, С. Ф. Караев, Д. С. Джрафаров, И. А. Шихиев, ДАН СССР, 229, 1117 (1976).
104. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Ж. общ. химии, 27, 1535 (1957).
105. И. А. Шихиев, Г. А. Аббасова, Р. Ю. Гасанова, III Респ. научно-техн. конф. по нефтехимии, Гурьев, 1974, стр. 20.
106. М. Г. Воронков, З. И. Дубинская, Е. О. Цетлина, С. Ф. Павлов, И. М. Коротаева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2856.
107. М. М. Данина, А. С. Медведева, Н. И. Процук, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 47, 2292 (1977).
108. И. М. Гвердцители, Л. В. Барамидзе, М. И. Джелия, Там же, 42, 2019 (1972).
109. И. А. Шихиев, Р. Ю. Гасанова, Г. Ф. Аскеров, С. А. Раева, Там же, 40, 317 (1970).
110. И. А. Шихиев, Г. Ф. Аскеров, Ш. В. Гараева, Там же, 38, 639 (1968).
111. R. Faure, G. Descotes, Bull. soc. chim. France, 1966, 1569.
112. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1343.
113. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, А. К. Хабибова, Ж. общ. химии, 43, 612 (1973).
114. М. М. Мовсумзаде, С. Ф. Караев, М. Э. Аскеров, Н. А. Агамирзоев, Азерб. хим. ж., 1973, № 1, 37.
115. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, Ж. общ. химии, 44, 131 (1974).
116. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, З. М. Цаликова, II Всесоюзн. конф. по эпоксидным мономерам и эпоксидным смолам, Тезисы докл., Днепропетровск, 1974, стр. 130.
117. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева, Ж. общ. химии, 21, 1247 (1951).
118. Е. С. Лагучева, Там же, 24, 2207 (1954).
119. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева, Там же, 25, 1111 (1955).
120. Пат. США 3048598 (1962); С. А., 59, 2828 (1963).
121. Пат. ФРГ 2241157 (1972); РЖХим., 1975, 11H64.
122. V. Petrov, O. Stephenson, A. Wield, J. Pharmacy Pharmacol., 12, 37 (1960).
123. R. B. Fugitt, L. C. Martinelli, J. Pharm. Sci., 62, 1894 (1953).
124. И. М. Гвердцители, Е. С. Гелашвили, Э. А. Топчиашвили, Т. М. Гогиашвили, Тр. Тбилисск. ун-та, А9 (57), 107 (1975).
125. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1972, № 3, 65.
126. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, А. С. Кязимов, Азерб. хим. ж., 1974, № 3, 69.

127. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, М. Э. Аскеров, Н. А. Агамирзоев, Уч. зап. АзИНЕФТЕХИМ, 1976, № 5, 61.
128. С. А. Рзаева, И. А. Шихиев, М. Э. Аскеров, Г. Ф. Аскеров, Азерб. хим. ж., 1971, № 6, 89.
129. A. T. Bottini, F. P. Corson, E. F. Bottner, J. Org. Chem., 30, 2988 (1965).
130. М. М. Насирова, Канд. дисс., АзИНЕФТЕХИМ, Баку, 1967.
131. С. Е. Коростова, Автореф. канд. дисс., ИГУ, Иркутск, 1969.
132. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. К. Хабибова, Азерб. хим. ж., 1977, № 2, 61.
133. Пат. США 2986569 (1961); РЖХим., 1963, 1Н315.
134. Г. Камай, Е. А. Герасимов, Тр. Казанского химико-технол. ин-та, 23, 138 (1957).
135. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. Н. Яковенко, Ж. общ. химии, 33, 3443 (1963).
136. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Там же, 33, 707 (1963).
137. O. Riobe, L. Gouin, Compt. rend., 252, 1330 (1961).
138. R. Couffin, M. Gaudemar, P. Perriot, Bull. soc. chim. France, 1967, 3909.
139. J. A. Gautier, M. Miocque, H. Moskowitz, M. Loisy, Compt. rend., 270, 440 (1970).
140. A. Kranzfelder, R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., 60, 1714 (1938).
141. А. С. Атавин, А. И. Михалева, Е. Г. Чеботарева, Н. П. Васильев, Б. А. Трофимов, Ж. прикл. хим., 48, 1826 (1975).
142. С. Troyanowsky, A. Tsamantakis, Compt. rend., 279, 175 (1974).
143. Э. А. Мирзабаев, К. А. Лутфиллин, Узб. хим. ж., 1972, № 5, 52.
144. В. Б. Мочалин, Н. Г. Иванова, Ж. общ. химии, 32, 1493 (1962).
145. С. В. Васильев, В. Б. Мочалин, В. И. Лихошерстов, Там же, 34, 3180 (1964).
146. M. T. Rogers, M. B. Panish, J. Am. Chem. Soc., 77, 3684 (1955).
147. M. Charlton, J. Org. Chem., 29, 2122 (1964).
148. А. В. Щелкунов, К. А. Аялбергенов, М. Г. Финоева, М. Г. Мулдахметов, Спектроскопия и ее применение, Докл. IX Сибирского совещания по спектроскопии, Красноярск, 1974, стр. 342.
149. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, О. Г. Ярош, Н. В. Строиникова, З. Г. Иванова, Ж. общ. химии, 45, 2194 (1975).
150. Э. Ф. Зорина, Автореф. канд. дисс., ИГУ, Иркутск, 1971.
151. S. W. Charles, F. C. Cullen, G. I. Jones, N. O. Owen, Faraday Trans., 70, 758 (1974).
152. J. P. Tollenaere, H. Meeusen, F. Hoffer, Spectrochim. Acta, A30, 193 (1974).
153. A. Bjorseth, J. Gustavsen, J. Mol. Struct., 23, 301 (1974).
154. S. W. Charles, F. C. Gullen, N. C. Owen, Faraday Trans., 72, 351 (1976).
155. С. Ф. Караев, ДАН Азерб. ССР, 33, 43 (1977).
156. N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev., 6, 1 (1952).
157. R. A. Nyquist, W. Potts, Spectrochim. Acta, 16, 419 (1960).
158. J. J. Mannion, T. S. Wang, Там же, 17, 990 (1961).
159. Н. А. Иванова, Ю. Л. Фролов, Г. С. Лященко, А. Х. Филиппова, А. А. Борисова, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 84.
160. Р. И. Кругликова, Б. К. Берестевич, Л. Г. Бабаева, А. И. Чернышев, В. В. Ястребов, Б. В. Унковский, Ж. орг. химии, 10, 2479 (1974).
161. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, З. М. Цаликова, А. К. Хабибова, Ф. Мухтаров, Изв. вузов, химия и хим. технол., 17, 1035 (1974).
162. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, Д. С. Джагаров, А. И. Нагиев, Э. М. Исаев, Уч. зап. АзИНЕФТЕХИМ, 1975, № 6, 123.
163. M. Charlton, J. Org. Chem., 37, 3684 (1972).
164. D. H. Williams, J. Fleming, Spectr. Methoden in der organischen Chemie, Springer Verlag, Stuttgart, 1966, S. 3016.
165. W. E. Benth, L. D. Colebrook, Canad. J. Chem., 47, 2473 (1969).
166. C. Bogentoft, C. Lindberg, U. Svensson, Acta Chem. Scand., B30, 85 (1976).
167. В. В. Тахистов, Практическая масс-спектрометрия органических соединений, ЛГУ, Л., 1977, стр. 138.
168. P. E. Butler, J. Org. Chem., 29, 3024 (1964).
169. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, R. Dassy, Там же, 20, 1545 (1955).
170. Б. А. Арбузов, Н. И. Зобова, Ф. Б. Балабанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1570.
171. F. Montohari, Gazz. chim. Ital., 86, 420 (1956).
172. J. Hine, L. G. Mahone, C. L. Liotta, J. Org. Chem., 32, 2600 (1967).
173. G. F. Hennion, D. E. Malonay, J. Am. Chem. Soc., 73, 4735 (1951).
174. А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 21, 1462 (1951).
175. B. Gredy, Ann. chim., 4, 5 (1935).
176. Дж. Ф. Аренс, в сб. Успехи органической химии, т. 2, «Мир», М., 1964, стр. 119.
177. T. H. Vought, R. Vogt, J. A. Niewland, J. Am. Chem. Soc., 86, 2120 (1964).
178. G. Pourcelot, P. Cadiot, Bull. soc. chim. France, 1966, 3016.
179. O. Yakutaro, J. Pharm. Soc. Japan, 80, 318 (1960).
180. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, М. Э. Аскеров, Ж. орг. химии, 11, 654 (1975).
181. С. Ф. Караев, Д. С. Джагаров, Там же, 14, 2618 (1978).

182. С. Ф. Караев, ДАН Азерб. ССР, 9, 33 (1976).
183. R. Gelin, D. Pigasse, Bull. soc. chim. France, 1971, 1840.
184. R. Gelin, D. Pigasse, Там же, 1971, 2186.
185. Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., 28, 833 (1962).
186. J. F. Normant, A. Alexakis, J. Villieras, J. Organomet. Chem., 57, C99 (1973).
187. E. Cherbuliez, St. Colak-Antie, M. Gowhari, G. Weber, J. W. Rabinowitz, Helv. Chim. Acta, 47, 1602 (1964).
188. И. А. Шихиев, В. А. Ибрагимов, С. Ф. Караев, Уч. зап. Азерб. ин-та химии, сер. хим., 1972, № 4, 36.
189. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, З. М. Цаликова, Азерб. хим. ж., 1975, № 6, 43.
190. И. А. Шихиев, Б. М. Гусейнзаде, М. И. Алиев, М. А. Салимов, С. А. Рзаева, М. М. Насирова, Ж. общ. химии, 34, 1218 (1964).
191. Р. А. Султанов, Ш. А. Тарвердиев, Ш. М. Новрузов, С. И. Садыхзаде, Там же, 42, 1058 (1972).
192. Р. А. Султанов, Ш. А. Тарвердиев, О. В. Аскеров, С. И. Садыхзаде, Там же, 42, 2707 (1972).
193. С. И. Садыхзаде, Р. А. Султанов, Я. М. Исрафилов, И. А. Худаяров, Там же, 43, 2243 (1973).
194. С. Ф. Караев, М. Э. Аскеров, И. А. Шихиев, С. С. Джиенбаев, Уч. зап. АзИНЕФ-ТЕХИМ, 1973, № 2, 52.
195. V. Prelog, K. Schenker, H. Gunthard, Helv. Chim. Acta, 35, 1598 (1952).
196. В. С. Завгородний, Э. С. Сивенков, В. И. Шипкова, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 40, 2257 (1970).
197. R. Mantione, A. Alves, P. P. Montish, G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. A. Brandsma, Rec. trav. chim., 89, 97 (1970).
198. Л. Л. Иванов, В. П. Непочатых, Н. А. Смысlova, Ж. орг. химии, 7, 2623 (1971).
199. Y. Tacachasi, T. Matsumoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 84, 145 (1963).
200. M. Gaudemar, P. Perriot, Compt. rend., 264, 1492 (1967).
201. G. Frater, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, 53, 269 (1970).
202. P. Perriot, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1968, 3239.
203. W. Chodkiewicz, Ann. chimie, 2, 819 (1957).
204. В. И. Лавров, А. С. Атавин, IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Докл., т. 1, Алма-Ата, 1972, стр. 168.
205. З. М. Цаликова, Канд. дисс., АзИНЕФТЕХИМ, Баку, 1974.
206. Л. А. Кондратьева, И. М. Потапова, И. Н. Григина, Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Докл., т. 1, Алма-Ата, 1972; стр. 158.
207. V. Franzen, Chem. Ber., 88, 717 (1955).
208. J. F. Gillespie, C. C. Price, J. Org. Chem., 22, 780 (1957).
209. J. T. Harrison, R. J. Taylor, I. H. Fried, Tetrahedron Letters, 1975, 1165.
210. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Н. С. Арутюян, Ш. П. Мнджоян, Арм. хим. ж., 21, 295 (1968).
211. H. J. Lorkowski, J. pract. Chem., 27, 6 (1965).
212. А. Г. Махсумов, Т. Ю. Насридинов, Ж. орг. химии, 7, 568 (1971).
213. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Мирков, Авт. свид. СССР № 173757 (1963); Бюлл. изобр., 1965, № 16.
214. А. Гапуров, У. А. Абидов, Н. Мадиханов, А. Г. Махсумов, IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Докл., т. 1, Алма-Ата, 1972, стр. 145.
215. И. Н. Азербаев, Г. Н. Кондауров, И. А. Поплавская, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1976, № 3, 48.
216. Р. И. Кругликова, Б. К. Береставич, Л. Г. Бабаева, Б. В. Унковский, Изв. вузов, химия и хим. технол., 17, 1824 (1974).
217. Е. С. Лазучева, Ж. общ. химии, 27, 1528 (1957).
218. H. Huggel, J. Rose, J. Chem. Soc., 1950, 335.
219. И. А. Шихиев, М. Э. Аскеров, С. Ф. Караев, С. А. Рзаева, Изв. вузов, химия и хим. технол., 15, 534 (1972).
220. Ш. М. Мамедов, М. И. Шихиев, И. А. Шихиев, Азерб. хим. ж., 1968, № 2, 85.
221. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, Л. Д. Мамедова, Ж. общ. химии, 47, 788 (1977).
222. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, Л. Д. Мамедова, С. Ф. Караев, Ж. орг. химии, 13, 512 (1978).
223. С. Ф. Караев, ДАН Азерб. ССР, 1, 61 (1979).
224. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, А. Н. Миркова, Э. Ф. Зорина, Химия ацетилена, Тр. III Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, ред. А. А. Петров, «Наука», М., 1972, стр. 29.
225. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Л. П. Вахрушев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2579.
226. J. Zsindely, H. Schmidt, Helv. Chim. Acta, 51, 1510 (1968).

227. B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian, R. B. Rao, *Tetrahedron*, 23, 1893 (1967).
228. J. Iwai, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, 10, 926 (1962).
229. J. Iwai, Там же, 11, 1742 (1963).
230. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2511 (1965).
231. H. J. Hausen, B. Sutter, H. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, 51, 828 (1968).
232. D. K. Bleack, S. R. Landor, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3563.
233. E. R. H. Jones, J. D. Landor, M. C. Whitting, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, 180.
234. W. Reppe, H. Vetter, *Lieb. Ann.*, 582, 133 (1953).
235. W. Hübels, C. Hoogzand, *Chem. Ber.*, 93, 103 (1960).
236. С. Г. Мацоян, Л. А. Акопян, А. А. Саакян, *Арм. хим. ж.*, 29, 436 (1976).
237. W. K. Anderson, E. J. La Voie, *J. Org. Chem.*, 38, 3832 (1973).
238. С. Ф. Караев, Д. С. Джагаров, *Ж. орг. хим.*, 13, 2620 (1977).
239. R. H. Grubbs, T. A. Pancoast, R. A. Grey, *Tetrahedron Letters*, 1974, 2425.
240. K. Ploner, P. Heinbach, *Lieb. Ann.*, 1976, 54.
241. И. А. Шихиев, Н. А. Агамирзоев, С. Ф. Караев, Э. А. Ахундов, М. Н. Шинтемирова, *Ж. орг. химии*, 13, 661 (1977).
242. С. Ф. Караев, М. Н. Шинтемирова, М. Э. Аскеров, *ДАН Азерб. ССР*, 11, 25 (1978).
243. Пат. США 2838851, (1959); РЖХим., 1960, 97551.
244. К. М. Маканов, Ю. Е. Саркисов, В. И. Соболев, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилена и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 212.
245. Пат. США 2941010 (1960); РЖХим., 1961, 15Л83.
246. Пат. ФРГ 2241155 (1972); РЖХим., 1975, 11Н55.
247. М. Г. Воронков, В. М. Макарская, Аппретирование текстильных материалов моно-мерами и олигомерами, «Наука», 1978, стр. 19.
248. Пат. ФРГ 2241156 (1972); РЖХим., 1975, 11Н63.
249. Швейц. пат. 443281 (1964); РЖХим., 1969, 11Н327.
250. Пат. США 2906661 (1959); РЖХим., 1961, 1Л374.
251. Пат. США 2865801 (1958); РЖХим., 1960, 62681.
252. Пат. США 3859362 (1972); РЖХим., 1975, 23О21.
253. Пат. ФРГ 1063148 (1960); РЖХим., 1961, 23Л446.
254. J. Fellig, I. B. Barnes, A. J. Rachlin, J. P. O'Brien, A. Focella, *J. Agr. Food Chem.*, 18, 78 (1970).
255. Пат. США 3932668 (1974); РЖХим., 1976, 19О5.
256. О. Г. Яшина, Л. И. Верещагин, *Успехи химии*, 47, 557 (1978).
257. А. Шукров, С. И. Аминов, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилена и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 220.
258. Г. Майер-Боде, Гербницы и их остатки, «Мир», М., 1972, стр. 209.
259. С. Ф. Караев, Я. А. Дадашева, С. Н. Гусейнова, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилена и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 150.
260. J. A. Gautier, M. Miosque, C. Fawran, C. Douzon, G. Huguet, G. Raynaud, M. Sergeant, C. Gouret, *Chim. therapeut.*, 2, 189 (1967).
261. Ф. Швец, Фармакодинамика лекарств, т. 1, «Словакия», Братислава, 1963, стр. 174.
262. С. Ф. Караев, З. М. Цаликова, К. Ф. Караева, И. А. Шихиев, Азерб. мед. ж., 1974, № 7, 79.
263. С. Ф. Караев, Ю. И. Вихляев, Т. А. Клыгуль, И. А. Шихиев, Там же, 1971, № 5, 19.
264. С. Ф. Караев, Ю. И. Вихляев, Д. Я. Гусейнов, Там же, 1973, № 5, 16.
265. С. Ф. Караев, Т. А. Клыгуль, Д. Я. Гусейнов, Там же, 1972, № 7, 69.
266. K. E. Schulte, G. Rucker, *Fortschr. der Arzneimittelforschung*, 14, 387 (1970).
267. С. Ф. Караев, Г. А. Аббасова, Т. А. Клыгуль, К. Ф. Караева, Ю. И. Вихляев, И. А. Шихиев, Азерб. мед. ж., 1976, № 1, 76.
268. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, Э. А. Ахундов, М. Э. Аскеров, II Всесоюзн. симп. по биологической активности соединений элементов IV группы, Иркутск, 1977, стр. 54.
269. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, И. М. Потапова, К. К. Хайдаров, Т. М. Тухгаев, в сб. по химии ацетилена, «Наука», М., 1972, стр. 73.
270. Швейц. пат. 572406 (1973); РЖХим., 1976, 20О330.
271. М. А. Поплавская, Г. Н. Кондауров, К. А. Абдуллин, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилена и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 188.
272. Ш. Мамедов, Простые эфиры гликолей, Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1961.
273. T. Baba, T. Yoshino, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.*, 63, 1373 (1960).
274. J. J. Funkhouser, *Corrosion*, 17, 109 (1961).
275. E. J. Duwell, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1013 (1962).
276. R. M. Hunson, K. J. Riedy, *Metall. Finish.*, 62, 42 (1964).
277. Н. И. Подобаев, С. А. Балезин, А. Г. Воскресенский, Г. Ф. Семиколенов, в сб. Ингибиторы коррозии металлов, «Судостроение», Л., 1965, стр. 103.

278. Н. И. Подобаев, С. А. Балезин, И. А. Шихиев, М. И. Алиев, С. З. Исафилова, Ф. К. Курбанов, Авт. свид. СССР № 179406 (1965); Бюлл. изобр., 1966, № 5.
279. В. Е. Новиков, Автореф. канд. дисс., МГПИ им. В. И. Ленина, М., 1973.
280. Е. С. Иванов, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилена и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 149.
281. Н. И. Подобаев, Ф. К. Курбанов, Нефт. хоз., 1965, № 7, 33.
282. С. А. Балезин, Ф. К. Курбанов, Н. И. Подобаев, Защита металлов, 1, 337 (1965).
283. А. С. Садыков, Ф. К. Курбанов, А. Н. Денисов, А. Б. Кучкаров, ДАН СССР, 201, 655 (1971).
284. Н. И. Подобаев, В. В. Васильев, Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 1969; № 3, 30.
285. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, Там же, 1971, 47.
286. А. Г. Воскресенский, Н. И. Подобаев, С. Ф. Семиколенов, Там же, 1971, 130.
287. З. М. Цаликова, С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. Ф. Асадуллаев, Азерб. хим. ж., 1978, № 3, 83.
288. С. А. Балезин, И. А. Шихиев, Н. И. Подобаев, Авт. свид. СССР № 131632 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 3.
289. С. А. Балезин, И. А. Шихиев, Н. И. Подобаев, Авт. свид. СССР № 131633 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 8.
290. С. А. Балезин, И. А. Шихиев, И. И. Алиев, Авт. свид. СССР № 182826 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 10.
291. А. И. Алцыбееева, С. З. Левин, Ингибиторы коррозии металлов, «Химия», Л., 1968, стр. 54.
292. Р. Н. Гафурова, Ф. К. Курбанов, А. Б. Кучкаров, Изв. вузов, химия, и хим. технол., 19, 325 (1976).
293. Ф. К. Курбанов, К. М. Садыков, А. Б. Кучкаров, Коррозия и защита в нефт. пром., 1973, № 9, 8.
294. С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, И. А. Шихиев, Там же, 1978, № 2, 10.
295. С. Ф. Караев, С. А. Балезин, Е. С. Иванов, С. З. Алиева, И. А. Шихиев, Там же, 1976, № 7, 17.
296. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, Д. С. Джадаров, А. К. Хабибова, Н. И. Подобаев, Там же, 1976, № 7, 1.
297. Ф. К. Курбанов, К. Д. Аллебергенов, А. Б. Кучкаров, С. А. Саранкина, Изв. АН Туркм. ССР, сер. физ., техн., хим. и геол. наук, 1975, 121.
298. С. Ф. Караев, Н. И. Подобаев, З. М. Цаликова, И. А. Шихиев, Авт. свид. СССР № 487962 (1975); Бюлл. изобр., 1975, 38.
299. С. Ф. Караев, З. М. Цаликова, Н. И. Подобаев, И. А. Шихиев, Коррозия и защита в нефт. пром., 1974, № 10, 3.
300. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, Научно-технич. совещ. «Ингибиторы коррозии» (V Негреевские чтения), Тезисы докл., Баку, 1977, стр. 72.
301. A. Fischer, Symp. Europ. sevn. los Inhich de Corrosion, 5, 31 (1961).
302. И. Н. Путилова, Н. В. Руденко, А. П. Терентьев, Ж. прикл. химии, 38, 494 (1964).
303. И. Н. Путилова, А. М. Долуга, Защита металлов, 1968, № 4, 4.
304. Н. И. Подобаев, В. И. Котов, Ж. прикл. химии, 42, 1569 (1969).
305. T. Kato, H. Sakai, T. Mirakawa, Corros. Eng., 18, 307 (1969).
306. И. Л. Розенфельд, Ингибиторы коррозии, «Химия», М., 1977, стр. 152.

Азербайджанский институт
нефти и химии
им. М. Азизбекова, Баку