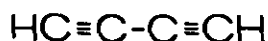


АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БѢГДАНОВА

ХИМИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1971

Химия диацетиленов. *Шостаковский М. Ф., Богданова А. В.* «Наука», 1971, стр. 524.

Монография обобщает многочисленные исследования в области химии диацетилена и отражает современное состояние и перспективы бурного ее развития. В книге впервые систематически изложен накопленный к настоящему времени экспериментальный и теоретический материал по физическим и химическим свойствам диацетилена, его гомологов и производных. Особое внимание уделено их химическим превращениям, в результате которых могут быть получены вещества, обладающие ценными физическими или биологическими свойствами. Показаны перспективы практического применения в технике, сельском хозяйстве и медицине диацетиленовых и получающихся из них соединений. Кроме описательного материала книга содержит таблицы констант диацетиленовых соединений и наиболее интересных веществ, получающихся на их основе.

Книга рассчитана на широкий круг исследователей в области органического синтеза: научных работников, инженеров-химиков, преподавателей химических вузов и аспирантов.

Таблиц 18. Иллюстраций 5. Библ. 1160 назв.

*Посвящается памяти
основоположника химии ацетиленов
Алексея Евграфовича Фаворского*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Научные исследования в области органической химии и их использование в производстве играют большую роль в решении первостепенных задач народного хозяйства и экономического развития Советского Союза.

Для современной химической промышленности характерно широкое использование нефти и природных газов в качестве первичного сырья для химических синтезов. Развитие основного и тонкого органического синтеза на основе доступных и дешевых исходных продуктов, каким являются нефтяные газы, составляет одну из важнейших задач, стоящих перед советскими химиками. В этом отношении диацетилену может принадлежать значительная роль.

Сельское хозяйство, техника и медицина нуждаются в новых дешевых химических продуктах, многие из которых в настоящее время могут быть синтезированы на основе диацетилена, сжигаемого до сих пор тысячами тонн в год. Химия ацетилена проделала путь от открытия ацетилена до промышленного его применения за 60 лет. Несмотря на то, что диацетилен открыт 100 лет назад, он до сих пор считается нежелательной примесью ацетиленосодержащих газов, получающихся уже почти 20 лет в промышленности. Тем не менее, химия диацетилена в настоящее время переживает период бурного развития. Исследования, ведущиеся в этой области, имеют большое теоретическое и практическое значение. На базе диацетилена синтезирован ряд ценных для народного хозяйства продуктов.

По химии диацетилена в настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал, который до сих пор не был обобщен и систематизирован. Имеющиеся обзорные статьи посвящены методам выделения и идентификации природных полиинов или описанию отдельных реакций, с помощью которых могут быть получены полииновые соединения. То же можно сказать о сведениях, касающихся свойств и превращений диацетиленовых соединений. Обширную литературу по химии диацетилена, интересую-

щую химиков-органиков различного профиля, необходимо было систематизировать и обобщить.

В настоящей монографии систематически освещено современное состояние химии диацетилена, а также вопросы, связанные с переработкой технического диацетилена, и описаны свойства продуктов, полученных на его основе.

Монография состоит из пяти глав. Первая глава посвящена методам получения и описанию физических свойств диацетилена и его гомологов. Вторая глава посвящена химическим превращениям диацетилена и его гомологов. В третьей и четвертой главах, соответственно, описаны свойства производных диацетилена и этинилвиниловых соединений, полученных на основе диацетилена. В пятой главе рассмотрены некоторые аспекты практического применения описанных соединений. В конце книги прилагаются таблицы физических констант рассмотренных соединений с ссылками на литературу. В монографии использован литературный материал до 1971 г.

Авторы выражают глубокую признательность члену-корреспонденту АН ~~СССР~~ А. А. Петрову, доктору химических наук И. П. Стрижевскому и кандидату физико-математических наук Т. И. Ивановой за просмотр отдельных глав монографии и существенные критические замечания, кандидатам химических наук М. С. Бурмистровой, А. Н. Волкову и Т. Д. Бурнашовой за помощь в подготовке рукописи к изданию.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности на основе ацетиленов началось около 70 лет назад, и в настоящее время производство различных химических продуктов из ацетиленов превратилось в разнообразную по номенклатуре и многотоннажную отрасль промышленности основного и тонкого органического синтеза. Основой многочисленных процессов, осуществляемых в промышленности служат реакции, открытые главным образом русскими и советскими химиками. Работы А. Е. Фаворского, М. Г. Кучерова, С. В. Лебедева, И. Н. Назарова, А. Л. Клебанского, М. Ф. Шостаковского и др. легли в основу отраслей отечественной промышленности, производящих изопрен, синтетический каучук, ацетальдегид, хлористый винил, трихлорэтилен, виниловые эфиры, лечебный бальзам, промедол и многие другие необходимые в народном хозяйстве химические продукты.

План развития народного хозяйства в ~~1953~~ предусматривает значительное увеличение производства ацетиленов в ближайшие годы, главным образом за счет применения методов, основанных на использовании углеводородного сырья. В качестве побочных продуктов при этом способе получения ацетиленов образуется ряд так называемых «высших ацетиленов», это главным образом, диацетилен, винилацетилен и метилацетилен. При этом количество диацетиленов оказывается в 1,5—2 раза большим, чем количество винилацетиленов и метилацетиленов вместе взятых.

При многотоннажном производстве ацетиленов из углеводородного сырья абсолютное количество побочных продуктов очень велико. Диацетилен, как дешевое исходное вещество, представляет значительный интерес для химической промышленности, не говоря уже о том, что его переработка значительно снизит стоимость товарного ацетиленов, получаемого из углеводородного сырья. Использование любого исходного вещества в органическом синтезе зависит от его доступности, т. е. от наличия его ресурсов или наличия достаточно рентабельных методов его синтеза. Как видно из сказанного выше, ресурсы диацетиленов велики и потенциальная возможность его практического применения очевидна.

Как же может быть использован диацетилен? Это может осуществляться двумя путями. С одной стороны, благодаря наличию в молекуле диацетилена двух подвижных атомов водорода, он может служить строительным блоком для создания более сложных органических молекул, содержащих системы сопряженных тройных связей. С другой стороны, удобный путь применения диацетилена может быть основан на его высокой реакционной способности в различных химических реакциях по кратным связям с целью получения разнообразных функциональных производных.

В настоящее время достигнуты некоторые успехи и в том и в другом направлениях и химия диацетилена уже занимает значительное место в разделе органической химии, посвященном ацетилену. Не будет большим преувеличением сказать, что если на основе ацетилена можно синтезировать почти все известные в настоящее время органические соединения, то из диацетилена многие из них можно получить проще и быстрее. Особенную ценность в качестве исходного вещества диацетилен представляет для синтеза непредельных соединений: ениновых, бутадиеновых, ацетиленовых и полииновых.

Повышенный интерес химиков-органиков к диацетилену возник недавно в связи с обнаружением в природе соединений, содержащих полииновые группировки, и с внедрением новых промышленных методов получения ацетилена.

Открытие полиинов в природе принадлежит советским ученым В. В. Вильямсу, В. С. Смирнову и В. П. Гольмову, которые в 1935 г. выделили и охарактеризовали первое диацетиленовое соединение из масла среднеазиатского однолетнего растения. После этого, открытия новых полииновых соединений в природных материалах следовали одно за другим. Создались три школы, изучающие растительный мир: Серенсен в Норвегии и Больман в Германии выделяли и исследовали полиины из высших растений; Булок и Джонс в Англии работали в области исследования низших растений (грибы). Исследования полиинов проводились в различных аспектах: установление структуры, изучение свойств и условий их синтеза. Для выделения полииновых соединений из природных концентратов требовались тонкие методы разделения и очистки, а для исследования их химических, физических и биологических свойств — значительные количества этих препаратов. Для получения более простых моделей полиинов были необходимы рациональные пути синтеза и доступные исходные вещества.

Синтез природных полиинов в значительной мере способствовал развитию химии диацетилена и изучению свойств его производных. Эти исследования явились стимулом для использования промышленного диацетилена путем получения на его основе практически ценных промышленных продуктов. В настоящее время из диацетилена уже синтезированы такие вещества и их ряд быстро пополняется новыми представителями. Получены

вещества, имеющие большое значение в промышленности и сельском хозяйстве, а также физиологически активные препараты и полимерные материалы, обладающие важными специфическими свойствами. Синтез полииновых соединений значительно упрощается при использовании в качестве исходных не ацетиленовых, а диацетиленовых молекул. Значение синтетического направления в химии полиинов возрастает с развитием исследований природных полиинов.

Химия полииновых соединений сыграла исключительно важную роль в развитии теоретических представлений. Еще в 1885 г. Байер предвидел необычные свойства систем, состоящих из атомов углерода, соединенных тройными связями. Прозорливость ученого подсказала ему, что эти соединения должны быть чем-то вроде «взрывчатых алмазов», а попытки объяснить это привели его к созданию теории напряжения.

Совсем недавно А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ю. П. Кудрявцев и В. В. Коршак открыли, что наряду с известными аллотропными модификациями углерода — алмазом и графитом, существует третья аллотропная модификация — карбин, реализующаяся в виде двух новых кристаллических форм углерода — полииновой и кумуленовой.

Таким образом, многочисленные и разнообразные исследования в области химии диацетилена, ведущиеся в настоящее время, побуждаются не только теоретическими, но и практическими потребностями. Однако эти исследования до сих пор базируются на диацетилене, получаемом из бутиндиола, и не выходят за пределы лабораторий из-за отсутствия товарного промышленного диацетилена. Работа с диацетиленом сопряжена с некоторыми трудностями, однако при строгом соблюдении правил безопасности в условиях современной техники эксперимента и при наличии тонких физических методов исследования, позволяющих работать с малыми количествами, эти трудности имеют второстепенное значение.

До последних лет не проводилось систематического исследования свойств диацетилена, связанных с возможностью безопасных условий выделения, хранения и его химической переработки. Заслуга советских ученых состоит в том, что они впервые исследовали процессы распада диацетилена, его полимеризации, самовоспламенения, горения и нашли условия безопасного хранения газообразного и жидкого диацетилена, что открывает широкие возможности для его химической переработки и дальнейшего развития синтезов полезных для народного хозяйства продуктов.

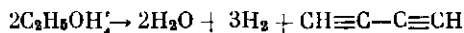
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЦЕТИЛЕНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА

Внедрение новых физических методов исследования в органическую химию привело к возможности обнаружения и идентификации сложных и малоустойчивых органических веществ, находящихся в природе в очень малых количествах. В результате этого за последние 20 лет в природных материалах были открыты соединения, содержащие тройные связи. В настоящее время известно более 300 таких соединений, среди которых находятся как углеводороды, так и их разнообразные функциональные производные [1], содержащие четыре и более сопряженных тройных связей. Сам же диацетилен и некоторые его гомологи были обнаружены лишь в продуктах превращения различных органических соединений, главным образом углеводов.

Впервые выделение газообразного диацетилена наблюдал Байер [2, 3] при получении диацетилендикарбоновой кислоты с помощью реакции Глязера [4]. В этом случае диацетилен являлся одним из продуктов разложения аммониевой соли этой кислоты аммиачным раствором полухлористой меди.

В последующие годы образование диацетилена при пиролизе разнообразных органических соединений наблюдалось многими исследователями и часто использовалось для его препаративного получения. Так, небольшие количества диацетилена, наряду с ароматическими соединениями, получают при контактной конденсации ацетилена на активированном угле при 600—650°C (Зелинский [5]), при деструкции этилового спирта в электрической дуге (Мюллер [6]):



и при распаде под влиянием щелочных агентов диацетиленовых гликолей (Залкинд [7]). Был взят патент [8] на получение диацетилена путем разложения диметилэтинилкарбинола при 850—900°C. Образование диацетилена в смеси с ацетиленом, триацетиленом, этиленом, бензолом и другими углеводородами было от-

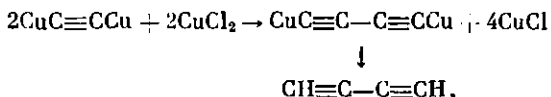
мечено при пирогенетическом разложении метана в электрической дуге [9—11], в смеси с водородом и винилацетиленом — при электрокрекинге пропана [12], а также при пиролизе ацетилена [13—20]. Пиролиз ацетилена исследовался в различных условиях. Во всех случаях образование винилацетилена и диацетилена принимается за первичную реакцию. Предполагается, что при пиролизе от 500 до 1000°C вначале возникает винилацетилен, который частично подвергается гетерогенному разложению, превращаясь в диацетилен [21]. В результате статистической обработки экспериментальных данных, полученных на промышленных реакторах окислительного пиролиза природного газа до ацетилена, показано, что выход диацетилена зависит от времени пребывания пирогаза в реакционной зоне [22]. При изучении химических реакций в пламени метан—кислород методом масс-спектрометрии, наряду с другими продуктами, был обнаружен диацетилен [23, 24]. Диацетилен был обнаружен также в смеси неперехлоридных углеводородов, образующихся в количестве до 6,1% при реакции карбида кальция с водяным паром при температурах до 650°C [25] и при дегидрогалогенировании галогенпроизводных углеводов C_4 [26—30].

Благодаря спектроскопическим методам исследования диацетиленов [31] стало известно, что промышленный винилацетат содержит свыше 50 примесей различных веществ, среди которых находятся диацетилен и этилдиацетилен [32]. В качестве побочного продукта диацетилен образуется при производстве винилхлорида методом гидрохлорирования ацетилена на медном катализаторе [33]. Наконец, при облучении ацетилена УФ-светом среди продуктов реакции, кроме высокополимерного «купрена», были обнаружены диацетилен и бензол [34]. Возможностей получения диацетилена, таким образом, становилось все больше. Совершенствовались и препаративные методы его получения, которые в настоящее время можно разделить на три основные группы.

Синтезы первой группы основаны на окислительной димеризации металлических солей ацетилена. Ко второй группе относятся способы, заключающиеся в разложении углеводородов при нагревании или при действии на них электрического разряда. Третья группа включает способы, основанные на постепенном отщеплении галогенводородов от галогенных производных ряда бутана.

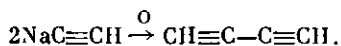
Способы получения диацетилена, основанные на окислительной димеризации металлических солей ацетилена [2, 3, 13, 35—40], относятся к числу старейших. Кроме упомянутого способа [2, 3], заслуживает внимания метод, согласно которому диацетилен получается окислением ацетиленида меди с помощью полухлористой меди и хлористого аммония (Нойес и Тюккер [35]). Подобным образом, но с применением в качестве окислителя $CuCl_2$, диацетилен был получен при разложении диацетиленистой меди 2%-ной

соляной кислотой (Штраус и Коллек [13]):



Этот метод долгое время считался лучшим лабораторным методом и широко использовался [39].

Однако ацетиленид меди, являясь дизамещенным производным, реагирует по обеим функциям, что приводит к образованию также и более высокомолекулярных продуктов, затрудняя получение диацетилена в сколько-нибудь значительных количествах. Используя свойство ацетилена давать с натрием монозамещенное производное и окислив его в жидком аммиаке с помощью кислорода в присутствии окиси железа или перманганата калия, Шлубах и Вольф [40] получили диацетилен с выходом около 38%:



Все же перечисленные способы этой группы не получили широкого практического применения и в настоящее время они имеют только теоретическое значение. Большое практическое значение в настоящее время приобрели две другие группы способов: крекинг углеводородов (промышленный способ) и отщепление галогенводородов от галогенпроизводных бутана (лабораторный метод).

Получение диацетилена из углеводородов

Получение диацетилена из углеводородов связано с развитием современных методов получения ацетилена из углеводородов, при которых наряду с ацетиленом образуется диацетилен. В качестве сырья для получения ацетилена этими способами применяются природные и так называемые попутные газы, отходящие газы нефтепереработки и жидкие нефтепродукты.

В СССР увеличение производства ацетилена происходит в основном за счет методов, основанных на переработке углеводородного сырья, для чего используются все известные в настоящее время способы переработки природного газа: окислительный пиролиз, электрокрекинг, гомогенный пиролиз бензина и пиролиз углеводородов в трубчатой печи. Осуществляется также внедрение плазменного метода («плазмоструйного пиролиза») получения ацетилена [41]. Исследования процесса получения ацетилена и его гомологов из природного газа в плазменной струе аргона или метано-водорода на лабораторном плазмотроне показали, что при использовании низкотемпературной плазмы суммарный выход диацетилена и винилацетилена составляет 10% на прореагировавший метан [41a].

В 1971 г. производство ацетилена с помощью плазменных методов должно составить 78,9% от всего производимого ацети-

лена [42, 43]. В зависимости от способа подвода тепла, необходимого для пиролиза исходного углеводородного сырья, различают три основных способа получения ацетилена [44]. Первый способ — термкрекинг, или «регенеративный способ», при котором тепло получается в результате сжигания топливного газа и аккумулируется в насадке печи. Второй способ — электрокрекинг, или «дуговой», когда тепло выделяется в результате электрических разрядов в газе, и третий — окислительный пиролиз, при котором тепло образуется сжиганием части углеводородного сырья в смеси с кислородом. Первый способ — периодического действия начал свое существование с 1950 г. в Лос-Анжелесе, второй — с 1940 г. в Германии в Хюльсе и в настоящее время совершенствуется в СССР [45]. Третий способ получил наибольшее распространение [22, 46, 47]. Преимущество одного метода перед другим определяется доступностью сырья, энергии и техническими возможностями.

При получении ацетилена из углеводородов любым из этих способов газы пиролиза содержат, кроме ацетилена, водорода, окиси и двуокиси углерода, небольшое количество других ненасыщенных соединений, объединяемых обычно под общим названием «высшие ацетилены» или «гомологи ацетилена» [48], состоящих из диацетилена, метил-, винил-, фенилацетиленов и др. При окислительном пиролизе природного газа [41] обычно образуются следующие соединения (в %):

Ацетилен	7,5—8,5	Гомологи ацетилена . . .	0,2—0,4
Окись углерода . . .	23—26	Двуокись углерода . . .	4—5
Водород	50—55	Сажа	6 г/м ³
Метан	3—5		

Количество и состав фракции «высших ацетиленов» в какой-то мере зависят как от сырья, так и от способа получения ацетилена. Например, при гомогенном пиролизе (термкрекинге) гомологов ацетилена получается больше, чем при окислительном пиролизе, но во всех случаях количество диацетилена в этой фракции значительное и несомненно представляет интерес с точки зрения возможной его химической переработки. При крекинге метана в виде отхода производства образуется 2% газовой смеси, которая содержит 27% диацетилена и 17% метилацетилена [49]. При производстве ацетилена дуговым способом на 63 000 т в год ацетилена приходится диацетилена 4 000 т (6,35 вес. %), винил-ацетилена 1500 т (2,38 вес. %) и метилацетилена 100 т (1,60 вес. %) [50].

В 1 м³ газов окислительного пиролиза содержится 4,4 г (0,2 объемн. %) диацетилена, 0,9 г (0,03 объемн. %) вишилацетилена и 1,2—1,5 г (0,07—0,085 объемн. %) метилацетилена [51,52]. На других установках окислительного пиролиза количество гомологов ацетилена достигает 0,4 объемн. % от общей газовой смеси [41].

При организации многотоннажного производства ацетилена любым способом одной из главных задач является выбор способа очистки и выделения чистого ацетилена.

Предварительная очистка сырого газа с помощью селективной адсорбции позволяет получить ацетилен с 95—98 %-ным содержанием. В таком ацетилене упомянутые выше примеси содержатся в количествах, показанных в табл. 1 [50].

Т а б л и ц а 1

Примеси, содержащиеся в ацетилене, полученном электродуговым способом [50]

Примесь	Т. кип., °С	Т. пл., °С	Концентрация, мг/м ³
Метилацетилен	—27,5	—104,7	20
Этилацетилен	+8,5	—137	10
Винилацетилен	+5,8	—	30
Диацетилен	+9,5	—36	70
Метилдиацетилен	+55	<—80	2
Этилдиацетилен	+87	<—80	5
Бензол	+80	+5,5	30—50
Фенилацетилен	+143	—46	1,5

Для удаления диацетилена из предварительно очищенного ацетилена применяются различные способы и, в частности, поглощение маслом газа с последующим выдуванием диацетилена из масла и ступенчатое низкотемпературное охлаждение газа, позволяющее удалять все примеси, кроме метилацетилена. Однако при этом создается опасность образования газовой фазы с содержанием более чем 12% диацетилена. Такая смесь при атмосферном давлении разлагается со взрывом от искры или легкого удара. Тем не менее, оба способа очистки приводят к ацетилену (с содержанием 1 г диацетилена в 1 м³ газа), который может быть применен во многих производствах, кроме производства ацетальдегида, где диацетилен является нежелательной примесью, так как при содержании около 0,01% он уже дезактивирует катализатор.

Было предложено много способов очистки ацетилена от сопутствующих соединений. Например, для удаления из него диацетилена и других высших ацетиленов рекомендовано подвергать их гидрогенизации над катализатором Pt на силикагеле [53] или Pd на окиси алюминия в растворе N-метилпирролидона до превращения в бутadiен, бутен и бутин, отделяемых дестилляцией [54]. Улавливание диацетилена вместе с некоторыми другими примесями можно осуществлять с помощью серной или ортофосфорной кислоты на твердой основе при 200°C [55], а также с помощью разнообразных мелкопористых адсорбентов [56—58]. Такое улав-

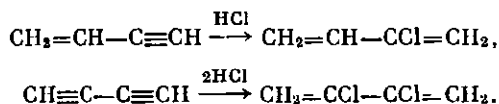
ливание в некоторых случаях позволяет адсорбировать основные примеси ацетилена: метилацетилен, винилацетилен и диацетилен. В связи с этим была изучена разделяющая и адсорбционная способности синтетических цеолитов, активных углей, мелкопористых силикагелей и др.

Однако цель перечисленных методов заключается в том, чтобы избавиться от диацетилена, а не выделить его в концентрированном виде.

Способ очистки ацетилена с помощью низкотемпературной ректификации позволяет выделять высшие ацетилены в концентрированном виде, однако это его преимущество оказалось эффективным для всех примесей, кроме диацетилена, который из-за взрывоопасности не может храниться в чистом виде при температурах выше -20°C .

Особенно трудным оказалось отделить винилацетилен от диацетилена. Для удаления диацетилена из смеси была использована его наибольшая по сравнению с другими компонентами реакционная способность. Были разработаны методы, основанные на селективном взаимодействии этих компонентов с различными реагентами, например со спиртом в щелочной среде и с метилоламином [29, 50, 59]. Получающиеся при этом продукты нашли применение в органическом синтезе. Это было первым практическим применением диацетилена, сыгравшим немаловажную роль в развитии химии диацетилена.

Пионером в этой области является Гербертс, который с 1952 г. систематически изучал химию ацетиленовых углеводородов, получающихся при электродуговом способе производства ацетилена [29, 59]. С целью практического использования винилацетилена и диацетилена, находящихся в технической смеси, образующейся при электродуговом способе, автор исследовал условия селективного гидрохлорирования этой смеси [59]. Основанием для этого послужил тот факт, что взаимодействие с хлористым водородом индивидуальных винилацетилена и диацетилена резко различно. В то время как винилацетилен очень легко превращается в хлоропрен, диацетилен в этих условиях образует дихлорбутадиен с выходом меньше чем 10%:



Однако гидрохлорирование смеси в растворе хлорида одновалентной меди по Карозерсу [60, 61] оказалось не пригодным из-за образования в контактном растворе большого количества полимера диацетилена. Желаемого результата удалось добиться при проведении реакции в газовой фазе над активированным углем при 90°C в присутствии небольшого количества паров ртути в контактной трубке. В случае технической смеси при этом оказа-

лось вполне достаточным разбавления ее хлористым водородом в отношении 1 : 1, что совершенно исключало полимеризацию диацетиленов. Эксперименты проводились на большой установке, через которую пропусклась эта смесь при 90°C. При однократном пропускании смеси, содержащей около 65% диацетилена и 35% винилацетилена с хлористым водородом, удалось получить диацетилен 98%-ного содержания. Наряду с этим отбирался и хлоропрен.

Из технического конденсата глубокого охлаждения, получаемого при производстве ацетилена электродуговым способом, был выделен пентадиин-1,3 (метилдиацетилен) и гексадиин-1,3 (этилдиацетилен).

Позже для выделения ацетиленовых компонентов из газовой смеси был предложен ряд способов, основанных на применении селективных растворителей. На специальной установке с применением подобных растворителей [62] выделены смесь этил- и диметилацетилена, диацетилен и винилацетилен.

Для выделения свободного диацетилена из газовой смеси, содержащей ацетилен, воду, диацетилен и высшие ацетилены, предложен метод селективного извлечения диметилформамидом. Конструкция сепаратора позволяет выделять свободные ацетилен и диацетилен [63].

Уже давно в СССР ведется изучение состава и способов разделения углеводородных фракций, полученных при производстве ацетилена термоокислительным пиролизом метана [46, 51, 52, 64—67]. Изучение влияния давления на механизм образования и разложения ацетилена при термоокислительном пиролизе метана показало, что решение этого вопроса имеет большое значение для технологии пиролиза. Было найдено [20], что суммарная концентрация диацетилена, винилацетилена, метилацетилена, дивинила и аллена в продуктах пиролиза природного газа под давлением 4 атм составляет около 5% от концентрации ацетилена.

Хроматографическое исследование состава высококипящих углеводородов в газах пиролиза метана показало, что диацетилен, наряду с некоторыми другими газами, содержится в относительно больших количествах. Для исследования был взят газ окислительного пиролиза метана и полученный из него конденсат. Из 1 м³ этого газа получается 2,5—3,2 г конденсата, представляющего собой быстро полимеризующуюся жидкость. Состав примесей в газе пиролиза и в конденсате показан в табл. 2 [46].

С целью изучения закономерностей высокотемпературного пиролиза в кислородном пламени было изучено поведение в этом процессе углеводородов различного строения. Исследования [47] показали, что состав образующихся газов меняется в зависимости от температуры пиролиза и строения исходных веществ. Так, при 1000—1300°C отношение диацетилена и ацетилена в газообразных продуктах можно контролировать изменением температуры: с повышением температуры повышается выход ацетилена.

Состав примесей в газах термоокислительного пиролиза метана

Компонент	Т. кип., °С	Содержание компонента	
		в конденсате, вес. %	в газе пиролиза, г/м³
Пропадиен	—32	—	0,18—0,3
Метилацетилен	—23,4	—	0,3—0,5
Дивинил	—4	—	до 0,1
Этилацетилен	8,5	—	Следы
Винилацетилен	5,5	0,4—1,3	0,33—0,7
Диацетилен	9,5	10,2—15,6	1,78—4,3
Циклопентадиен	41	0,8	0,024
Метилвинилацетилен	59	2,5	0,075
Пропенилацетилен	52—56	0,8—1,63	0,021—0,06
Метилдиацетилен	78	—	—
Циклодиены	80—87	1,2	0,036
Бензол	80	44,9—54	1,42—2,2
Этинилдивинил	80	—	—
1,2-Диэтинилэтилен	—	2,3	0,05—0,09
Дивинилацетилен	83	—	—
Винилдиацетилен	—	1,65—3,42	0,04—0,1
Триацетилен	—	2,56—5,37	0,08—0,11
Толуол	110	10—12	0,35—0,36
Фенилацетилен	143	5,77—8,2	0,17—0,24
Нафталин	218	—	0,012—0,06

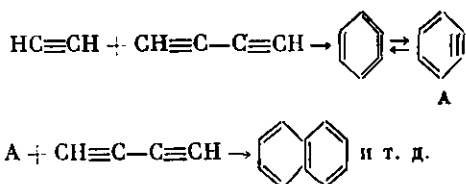
Недавно проведено интересное исследование механизма пиролиза ацетилена, приводящего к образованию ароматических углеводородов [68]. Образование смесей ароматических углеводородов при пиролизе ацетилена было предметом многих исследований, начиная с работ Берто [69]. Предположения о механизме пиролиза исходили из возможного образования тех или иных фрагментов при разложении молекулы ацетилена на свободные радикалы. С другой стороны было известно, что при пиролизе ацетилена образуется диацетилен, наряду с винилацетиленом [5, 21, 70].

Термохимические данные показывают, что эта реакция экзотермическая и происходит с выделением ~ 13 ккал/моль:



Изучение пиролиза ацетилена при 690°C привело к выделению ряда ароматических продуктов, образованию которых дано новое объяснение [21]. С помощью масс-спектрометрии было найдено, что при пиролизе ацетилена в этих условиях получается цикло-

гексадиенин (А), который может реагировать с диацетиленом, образуя нафталин, претерпевающий дальнейшие превращения:

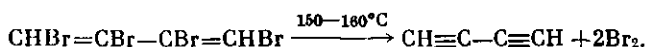


Таким образом, новый механизм предполагает, что образование ароматических углеводородов при пиролизе ацетилена происходит не путем распада ацетилена на свободные радикалы, а через промежуточные соединения: диацетилен и циклогексадиенин (А).

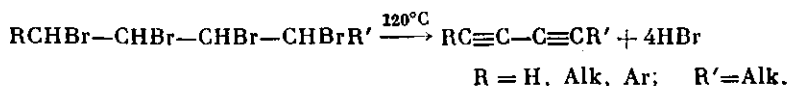
Получение диацетилена из галогенпроизводных ряда бутана

Эта группа способов дает возможность получения чистого диацетилена и основана на реакции постепенного отщепления галогенводородов от галогенпроизводных ряда бутана.

Впервые таким путем чистый диацетилен получен (Леспио, Прево [26]) при отщеплении брома от тетрабромбутадиена с помощью спиртовой щелочи. Диацетилен был выделен в количествах, позволивших определить его константы и исследовать некоторые свойства:

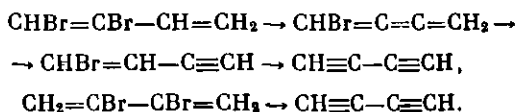


Подобным образом диацетилен и его гомологи могут быть получены отщеплением бромистого водорода от тетрабромбутанов [71—73]:

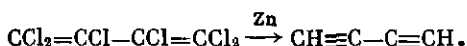


В избытке спиртовой щелочи при 120°C из замещенных тетрабромбутанов получают метил-, этил-, пропилдиацетилены, а также диметил- и метилфенилдиацетилены.

Образование в небольших количествах диацетилена наблюдается при дегидробромировании 1,2- и 2,3-дибромбутадиенов-1,3 с помощью спиртовой щелочи при нагревании (Петров [28]):



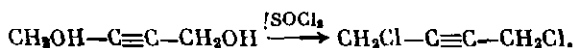
Диацетилен может быть получен также из дихлоридов, хлоролефинов и тетрабромидов ряда бутана [74]. Например, полихлорпроизводные бутанового ряда могут быть восстановлены в присутствии цинковой пыли в кипящем 96%-ном спирте в токе азота (Роединг и Клинг [30]):



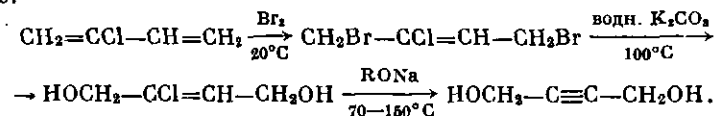
Аналогично восстанавливаются перхлорбутадиен, перхлорбутан и перхлорбутен, а также нонахлорбутен и гептахлорбутен. Однако выходы диацетилена из хлорированных бутана, бутадиена и бутена не одинаковы и не превышают 25%.

Получение диацетилена из бутин-2-диола-1,4

В 1939 г. был взят патент (Кейснер, Эйхлер [27]) на получение чистого диацетилена путем отщепления хлористого водорода от 1,4-дихлорбутина-2 с помощью спиртового раствора едкого натра при 75°C. Выход диацетилена при этом достигал 79%. Начальным продуктом реакции является бутин-2-диол-1,4, который при взаимодействии с тионилхлоридом превращается в 1,4-дихлорбутин-2:



Бутин-2-диол-1,4 впервые был получен русским химиком Иоцичем [75] и затем Леспио [76] и Дюпоном [77] при взаимодействии ацетиленмагнийбромиды с формальдегидом или параформом. Предложен также способ синтеза бутиндиола из хлоропрена [78] по схеме:

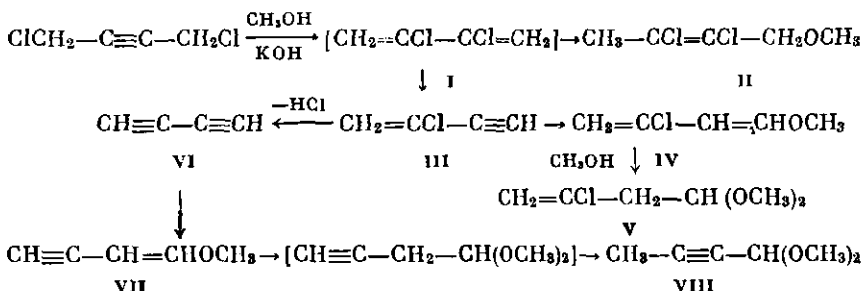


Бутиндиол при этом можно получать с выходом до 71%. Однако промышленное значение приобрел способ Реппе [23], заключающийся в конденсации формальдегида (в виде формалина) с ацетиленом под небольшим давлением в присутствии катализатора — ацетиленида меди, осажденного на силикагеле [79—84]. Этот способ осуществляется в промышленном масштабе [50, 85] при непрерывном процессе и дает высокий выход бутиндиола. Он может служить и надежным препаративным способом получения бутиндиола в автоклаве с применением не разбавляемого азотом ацетилена [86]. Выход конечного продукта при этом достигает 80%. Поиски путей упрощения технологии и повышения безопасности этого способа привели советских ученых к возможности проведения реакции при атмосферном давлении на менее взрывоопасном мелкодисперсном катализаторе [88, 89] или в органических растворителях [89, 90]. Изучены также кинетика и механизм реакции

получения бутиндиола при повышенном [91] и при атмосферном [92] давлении.

Химические свойства бутиндиола изучены достаточно полно [27, 76, 79, 86, 93—103]. Он может храниться долгое время в обычных условиях как в виде водного (30%-ного) раствора, так и в кристаллическом виде в полиэтиленовых мешках или в стеклянных банках, лучше в темноте. Бутиндиол легко реагирует с тионилхлоридом, образуя 1,4-дихлорбутин-2.

Процесс дегидрохлорирования 1,4-дихлорбутина-2 при получении из него диацетиленов вероятнее всего протекает по схеме, предложенной Шостаковским и Хоменко [104]:



1,4-Дихлорбутин в метанольном растворе едкого кали в зависимости от условий реакции образует ряд продуктов, из которых были выделены 1-метокси-2,3-дихлорбутен-2 (II), 2-хлорбутен-1-ин-3 (III), 2-хлор-4-метоксибутадиен-1,3 (IV), 2-хлор-4,4-диметоксибутен-1 (V), диацетилен (VI), 4-метоксибутен-3-ин-1 (VII) и 4,4-диметоксибутин-2 (VIII), достаточно полно охарактеризованные.

Возможность 1,4-дихлорбутина-2 реагировать в форме гипотетического изомера — 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (I) допускается также при реакции его с магниггалогеналкилами (Скварченко [105]). В пользу предложенной схемы свидетельствует тот факт, что при получении этинилвиниловых эфиров действием спирта на 1,4-дихлорбутин-2 [95, 106—108] или диацетилен образуются этинилвиниловые эфиры идентичной конфигурации (*цис*), что было доказано с помощью спектров парамагнитного резонанса [109]. Не исключена также возможность отщепления молекулы хлористого водорода из 1,4-положения дихлорбутина и образования моноклорида алленовой структуры $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCl}$ как предшественника диацетилена [110].

Георгиев и Рихард [111], изучая различные модификации этого метода получения диацетилена, также обнаружили в качестве побочного продукта реакции 2-хлорбутен-1-ин-3 (III). Механизм описанных превращений 1,4-дихлорбутина можно было бы объяснить также с точки зрения возникновения в результате сольволиза иона $\text{CH}_2^+-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, находящегося в равновесии

с ионом $\text{CH}_2=\text{C}=\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Такое объяснение согласуется с предположением Ибьюланда [112] и Больмана [113, 114] об образовании промежуточной полярной структуры с кумулированными связями при реакции присоединения метанола к винилацетилену. Однако это требует более веских доказательств, как и высказанная возможность отщепления элементов галогенводорода, находящихся в 1,4-положении молекулы дихлорбутина [110].

Вместо тионилхлорида для получения дихлорбутина можно применять хлорокись фосфора [115], однако выход конечного продукта при этом очень низок.

Метод получения диацетилен из бутиндиола через дихлорбутин впоследствии был подробно разработан (Гербертс [29]), модифицирован [104, 106, 108, 111, 115—118] и теперь широко применяется в лабораторной практике [95, 106, 107, 119—124].

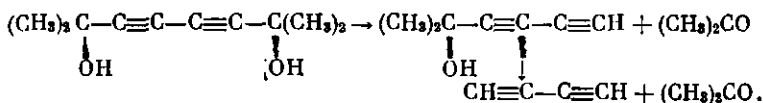
Как показала многолетняя практика, этот метод получения диацетилен может давать и более высокие выходы продукта (90—98%) и является наиболее удобным препаративным способом. Ниже приводится стандартная методика получения диацетилен из бутиндиола [125, 126].

Получение 1,4-дихлорбутина-2. В литровую трехгорную колбу, снабженную мешалкой, холодильником и капельной воронкой, помещают 165 г сухого кристаллического бутиндиола (т. пл. $57-58^\circ\text{C}$; т. кип. $137-138^\circ\text{C}/10\text{ мм}$; $151-152^\circ\text{C}/23\text{ мм}$ [86]) и 3 мл пиридина. Содержимое колбы охлаждают до $-10 \div -15^\circ\text{C}$, применяя для этого ацетон и твердую углекислоту или лед с солью. При этой температуре и перемешивании добавляют по каплям в течение 2,5 час. 315 мл тионилхлорида, перемешивают еще 2,5 час. и оставляют на 4—5 час. при комнатной температуре. Затем колбу нагревают на водяной бане при $50-60^\circ\text{C}$ в течение 5 час. до окончания выделения сернистого газа и хлористого водорода и оставляют на ночь при комнатной температуре. Реакционную смесь перегоняют в вакууме или с водяным паром. В последнем случае нижний слой высушивают над прокаленным хлористым кальцием и перегоняют в вакууме. Собирают 174 г дихлорбутина с т. кип. $54-55^\circ\text{C}/10\text{ мм}$, $66-67^\circ\text{C}/17\text{ мм}$, d_4^{20} 1,2618, n_D^{20} 1,5062; выход 95% от теорет.

Получение диацетилен из 1,4-дихлорбутина-2. 24 г дихлорбутина, 2 мл пиридина и 60 мл этилового (или метилового) спирта помещают в трехгорную колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, холодильником и доходящей до дна трубкой для пропуска азота. При перемешивании и непрерывном пропускании азота в смесь, нагретую до $70-75^\circ\text{C}$, по каплям в течение 30 мин. прибавляют 80 мл 40%-ного раствора едкого натра. Образующийся диацетилен пропускают через холодильник, склянку Ивницкого с 40%-ным раствором едкого натра, U-образную трубку с хлористым кальцием и собирают в змеевиковой ловушке, содержащей несколько кристаллов нитрата натрия (стабилизатор), которая погружена в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью, имеющей температуру $-30 \div -35^\circ\text{C}$ (ацетон -- твердая углекислота). Для полноты прохождения реакции смесь, после прибавления щелочи, перемешивают еще 30 мин. в токе азота при этой же температуре. В ловушке собирают 9,3—9,5 г диацетилен. Т. кип. 10°C , выход 95—98% от теорет. Полученный диацетилен при анализе на газо-жидкостном хроматографе (7-метровая колонка с ацетоцилацетоном на диатомитовом килине, при комнатной температуре, газ-носитель — водород) дает один четкий пик (без примесей низших фракций).

Получение диацетилен из 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7

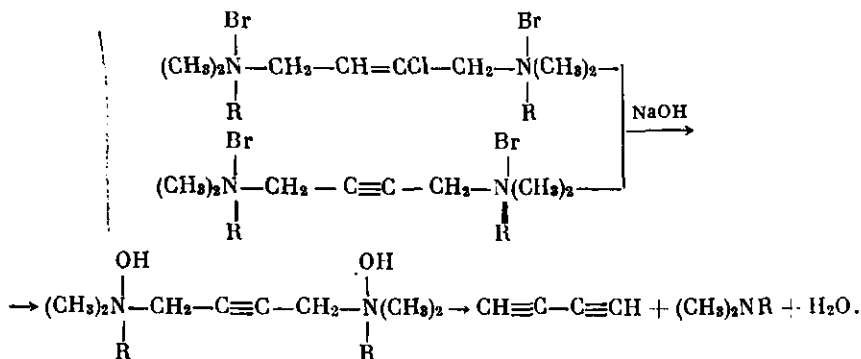
Достаточно надежные результаты дает лабораторный способ получения диацетилен (Тедеш и Браун (127)), основанный на реакции Залкинда [7] последовательного распада диацетиленовых гликолей на диацетиленовые спирты и диацетилен под влиянием щелочных агентов:



Оптимальными условиями получения диацетилен расщеплением 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7 являются применение в качестве катализатора едкого натра в ксилоле и температура 80—100°C [127]. Выход диацетилен при этом достигает 80%.

Получение диацетилен из четвертичных аммониевых солей

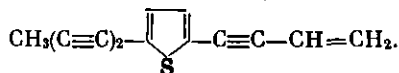
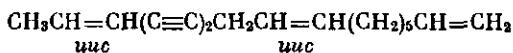
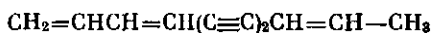
Лабораторный способ получения диацетилен (Бабаян, Мкрян, Мнджоян [128]) основан на реакции щелочного расщепления некоторых четвертичных аммониевых солей. Например, расщеплением 1,4-ди(бромистого триалкиламмоний)бутина-2 и 1,4-ди(бромистого триалкиламмоний)-2-хлорбутена-2 можно получить диацетилен с выходом до 45-60%:



Реакция проводится путем нагревания аммониевой соли с водным раствором едкого натра, хотя начинается уже при комнатной температуре. Применение этого способа получения диацетилен ограничивается малой доступностью исходных четвертичных аммониевых солей.

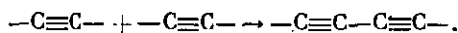
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГОМОЛОГОВ ДИАЦЕТИЛЕНА

Из гомологов диацетиленов в природе найдены сравнительно немногие представители. К числу их относятся вещества, обладающие свойствами антибиотиков, например, 1-фенилгексадин-2,4 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ — капиллен (агропирен) [129—134] и 1-фенилпентадин-2,4 $\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ [132], выделенный из *Artemisia Dracuncululus* L. в качестве сопровождающего капиллен продукта. Это первый диацетиленовый углеводород с концевой ацетиленовой группой, выделенный из высших растений. Выделен ряд триинов типа $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{R}$, где R — алкил или функциональная группа [135, 136], и изучен их биогенез. Во многих случаях предложенные биогенетические схемы возникновения природных полиинов подтверждены экспериментально. Чаще всего в природе встречаются соединения, в молекуле которых по соседству с диацетиленовой группировкой находятся двойные связи, гетероциклы или функциональные группы, например 1-бензоилпентадин-1,3 (капиллин) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$ и др. [133, 136—142]:



В настоящее время синтез диацетиленовых соединений осуществляется в основном тремя путями.

Первый путь включает методы, основанные на использовании диацетиленов или его производных. Второй путь основан на реакциях, ведущих к образованию сопряженной диацетиленовой группировки в молекулах предельных или непредельных галогенидов ряда бутана или его замещенных. Третий путь объединяет методы прямого синтеза диацетиленов с помощью реакций окисления или конденсации α -ацетиленовых соединений, приводящих к образованию новой $C \equiv C$ -связи между молекулами этих соединений и возникновению цепочки с двумя сопряженными тройными связями:



Существует несколько специфических способов синтеза диацетиленов, наиболее важные из которых описаны в разделе «Другие способы получения диацетиленовых соединений».

Из синтезов первой группы будут описаны методы получения диацетиленов с помощью реакции алкилирования металлических и магнийгалогенпроизводных диацетилена или его замещенных; метод, основанный на разложении замещенных диацетиленовых спиртов или гликолей, и группа синтезов с использованием

метилена разделенных или сопряженных диацетиленовых углеводородов, которая основана на реакции Фаворского — изомеризации α -ацетиленов. Перечисленные способы получения гомологов диацетилена являются наиболее перспективными, так как в связи с увеличением производства пиридинового ацетилена диацетилен и его производные становятся все более доступными веществами.

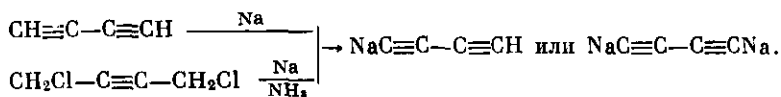
Из второй группы синтезов мы опишем методы, основанные на реакции дегидробромирования тетрабромидов бутана и его замещенных, а также метод получения диацетиленов из ацетиленовых гликолей, распространенный Джонсом на синтез полиинов путем наращивания полииновой цепи.

Из третьей группы синтезов будут рассмотрены реакция окислительной конденсации в присутствии солей меди (реакция Глязера), реакция Ходкевича—Кадио — получение несимметричных диацетиленов и конденсация броммагнийпроизводных α -ацетиленов. Методы последней группы будут рассмотрены кратко, так как описанию их посвящен ряд обзорных статей и монографий [143—146]. Константы описанных соединений и ссылки на литературные источники см. в табл. I (см. стр. 353).

Получение диацетиленовых углеводородов из диацетиленовых соединений

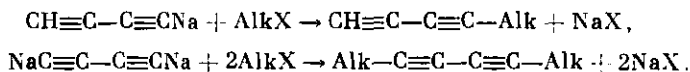
Алкилирование диацетилена и его замещенных

Очень давно в лабораторной практике распространен способ получения моно- и диалкилзамещенных диацетиленов реакцией алкилирования. Для алкилирования диацетилена или его монозамещенных могут быть использованы их металлические или магнийбромпроизводные. Из металлических производных используют натриевые, литиевые, калиевые или медные соли диацетиленов. Литиевые и калиевые производные получают при взаимодействии диацетилена с металлическим литием, фениллитием или металлическим калием [106—108, 119, 147, 148]. Чаще всего применяют натриевые производные, которые легко получают обработкой жидкого диацетилена металлическим натрием [29] или при реакции 1,4-дихлорбутина-2 с амидом натрия в жидком аммиаке [106—108, 119, 147]:



Важным обстоятельством при этом является возможность получения не только ди-, но и монопнатриевого производного диацетилена, необходимого для синтезов моноалкилдиацетиленов. Мононатрийдиацетилен при этом образуется из динатрийдиацетиле-

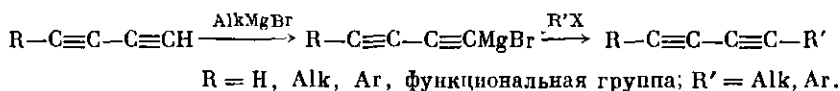
нида при добавлении к нему избытка диацетилен [29]. Металлические производные диацетиленов вводят в реакцию с галогеналкилами или диалкилсульфатами и получают соответствующие гомологи диацетиленов:



Так был получен ряд моно- и дизамещенных диацетиленовых углеводов [29, 106—108, 119, 147, 149, 150].

Подобным образом при взаимодействии с иодистым метилом, иодистым этилом, бромистым бутилом или бромистым пропилом, а также с диметил- и диэтилсульфатом были синтезированы симметричные и несимметричные моно- и диалкилзамещенные диацетилены [74, 106—108, 119, 151]. С помощью этого способа удалось синтезировать и выделить индивидуальный пентадин-1,3 и установить его истинные константы [108], которые в более ранних работах были ошибочными [29, 40, 72].

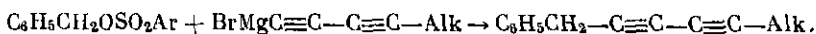
Общезвестный прием алкилирования с помощью магнийорганического синтеза применен к диацетилену и его монозамещенным для получения новых гомологов диацетиленов [106, 120, 133, 152—162]:



В качестве алкилирующего средства обычно используют диалкилсульфаты, но возможно применение и бензилхлорида, как это было сделано при синтезе 5-фенилпентадина-1,3 из мономагнийбромдиацетиленов [132, 133]:



Для введения арилальной группы могут быть применены также бензиловые эфиры арилсульфоновых кислот, реагирующие с броммагнийпроизводными алкилдиацетиленов по схеме (Шульте и Мюльштедт [163]):



Если вместо бензинового эфира арилсульфоновой кислоты использовать арилгалогениды типа ArCH_2Hal , то выход конечного продукта значительно снижается.

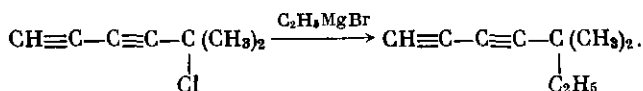
По приведенной выше схеме были синтезированы ранее выделенные из растений антибиотики: 1-фенилгексадин-2,4 (капиллен) и его аналоги — 1-фенилгептадин-2,4 (выход 30—40%) и 1-фенилнонадин-2,4 [164].

Известно, что реакция между магнийорганическими соединениями и третичными хлоридами ацетиленового ряда, атом хлора в

которых активирован тройной связью, приводит к получению ацетиленовых гомологов с четвертичным атомом углерода [165, 166]:



Эта реакция применима и к третичным диацетиленовым хлоридам. При взаимодействии 5-хлор-5-метилгексадина-1,3 с этилмагний-бромидом получается с выходом 28% 5,5-диметилгептадин-1,3 [167]:



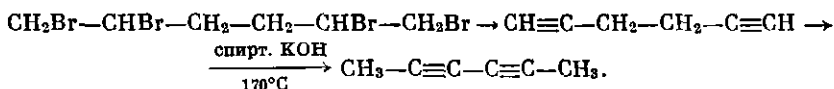
По-видимому, эта реакция может быть использована и для получения подобных дизамещенных диацетиленов.

Прототропные перегруппировки диацетиленов

Большого внимания заслуживает метод получения гомологов диацетилена изомеризацией в щелочной среде метиленразделенных или сопряженных диацетиленов. В 1887 г. при изучении реакции дегидрохлорирования предельных дихлоридов с целью получения замещенных алкинов Фаворский [168] открыл явление изомеризации α -ацетиленовых углеводородов. Под влиянием спиртовой щелочи при нагревании в молекуле α -ацетиленовых углеводородов происходит перескок β -водородных атомов и перемещение тройной связи из α -положения в β -положение. Промежуточной ступенью этого превращения является образование алленовых углеводородов, почему перегруппировка носит название ацетилен-алленовой [37, 169—171]:

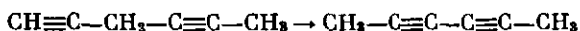


Аналогично из 1,2,5,6-тетрабромгексана получен гексадин-2,4 [170]:

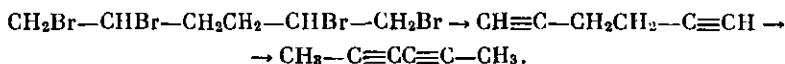


При изучении закономерностей этой изомеризации было найдено, что она может происходить и под влиянием алкоголята натрия, а также с другими углеводородами.

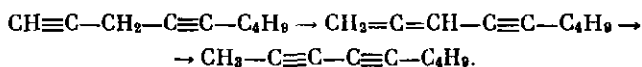
Гринэ [172] наблюдал превращение под влиянием щелочи метиленразделенного гексадина-1,4 в изомерный сопряженный гексадин-2,4:



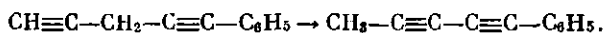
Позже эта реакция была использована для препаративного получения 1,4-диметилдиацетилен [151]. Аналогичная изомеризация наблюдалась при дегидрогалогенировании тетрабромидов ряда бутана (Леспио и Прево [26, 71, 173—175]):



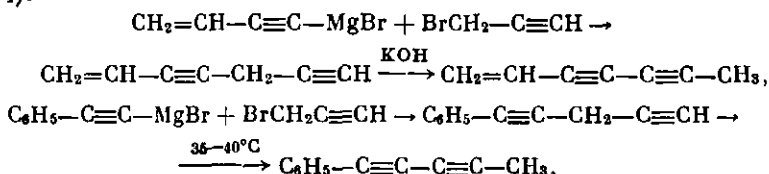
Ацетилен-алленовая изомеризация нонадиина-1,4 в нонадин-2,4 происходит под влиянием щелочи уже при комнатной температуре (Генслер и Казелла [176]):



Превращение протекает через образование промежуточного алленового соединения — нонадиен-1,2-ина-4. Подобным образом 5-фенилпентадин-1,4 при обработке спиртовым раствором едкого кали был превращен в 5-фенилпентадин-2,4 [177]:

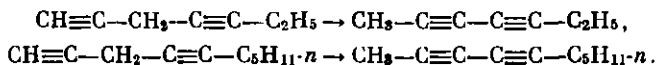


При исследовании реакции бромистого пропаргила с магнием-бромвинил- и магнибромфенилацетиленами было замечено, что образующиеся несопряженные диацетилены под влиянием щелочи изомеризуются с перемещением тройной связи внутрь молекулы и превращаются в сопряженные диацетилены (Петров и Молодова [178]):



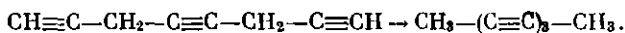
В последнем случае изомеризация происходит нацело при слабом и кратковременном нагревании в присутствии 5%-ного раствора едкого кали в метиловом спирте.

При синтезе метиленразделенных полииновых соединений с концевой тройной связью Преображенский, Краевский, Плешаков и Сарычева [179—181] наблюдали описанную выше изомеризацию в присутствии амида натрия в жидком аммиаке. Из гептадиина-1,4 и декадиина-1,4 были получены соответствующие сопряженные диацетилены без концевой тройной связи с выходами до 48%:



Недавно эта реакция была распространена на 1,4-полиины, содержащие две концевые ацетиленовые связи. Перегруппировка происходит при комнатной температуре в присутствии едкого

калии или алкоголята калия в спирте, а также под влиянием окиси алюминия в пентане и приводит к образованию сопряженных 1,3-полиинов с метильными группами на концах цепи [181a], например:



Перемещение тройной связи из α -положения в β -положение имеет место и в ряду монозамещенных сопряженных диацетиленов. При взаимодействии алкилдиацетиленов с метанолом в присутствии метилата натрия продукт присоединения метанола — этинилвинилметилэфир был получен только в случае метилдиацетилена (Гербертс [59]). Этилдиацетилен в условиях реакции превращался в изомерный ему 1,4-диметилдиацетилен:

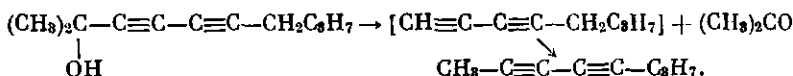


Изомеризация этилдиацетилена может происходить и в присутствии едкого кали при нагревании в спирте до 135—145° С [182].

Аналогично при нагревании 1-*n*-бутилдиацетилена со спиртовым раствором едкого кали при 100° С был получен изомерный 1-метил-4-пропилдиацетилен, выделенный с выходом 90% [183]:



Интересно, что эта изомеризация начинается при комнатной температуре (Эльперина, Гусев и Кучеров [183]). 1-Метил-4-пропилдиацетилен был получен также при нагревании со щелочью 2-метилдекадиин-3,5-ола-2:



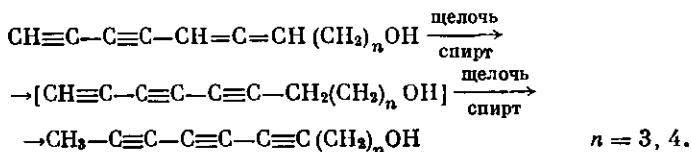
В последнем случае превращение происходит в две стадии: вначале от диацетиленового спирта отщепляется молекула ацетона и образуется 1-бутилдиацетилен, который далее претерпевает изомеризацию.

При изомеризации 1-фенилгексадиин-3,5 был выделен 1-фенилгексадиин-2,4:

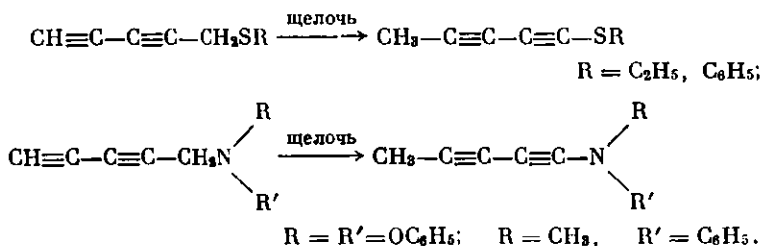


Как и в случае моноацетиленов, изомеризация Фаворского и в этом случае, по-видимому, протекает через промежуточное образование алленов. Доказательством этого может служить изомеризация аллендиацетиленов, обнаруженная Джонсом и сотр. [149]. При изучении превращений некоторых аллендиацетиленов, являющихся метаболитами грибов семейства *Basidiomycete*, было найдено, что под влиянием щелочных реагентов

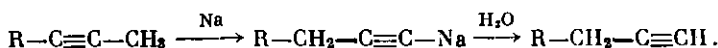
эти соединения склонны к изомеризации, приводящей в конечном счете к перемещению концевой тройной связи внутрь молекулы:



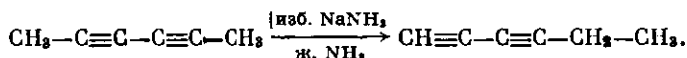
Это интересное превращение неоднократно наблюдалось и на других функциональных производных диацетиленового ряда, например, эфирах, сульфидах [183а] и аминах [183б]:



Исследование условий изомерных превращений алкинов привело Фаворского к открытию еще одной очень важной закономерности: металлический натрий оказывает на алкины изомеризирующее действие, противоположное действию спиртовой щелочи или алкоголята. Если при нагревании ацетиленов со спиртовой щелочью происходит перемещение тройной связи из α -положения в β -положение, то нагревание их с металлическим натрием вызывает перемещение тройной связи из β -, а иногда из γ -положения в α -положение [168, 169, 171, 184—187]:



Такое же изомеризирующее действие оказывает амид натрия на алкины-2 и алкины-3, которые превращаются в алкины-1 [188, 189]. Более подробные сведения о перегруппировках моноацетиленовых углеводородов и некоторых их функциональных производных можно найти в специальных обзорах, посвященных этому вопросу [190—192]. Недавно подобное превращение обнаружено в ряду сопряженных диацетиленов (Вриес [193]). При обработке гексадиина-2,4 избытком амида натрия в жидком аммиаке был выделен гексадин-1,3 с выходом около 45%:



Таким образом, открытая Фаворским изомеризация ацетиленовых углеводородов получает подтверждение на новых при-

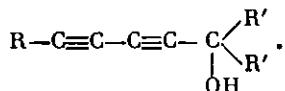
мерах, однако механизм этой реакции до сих пор окончательно не установлен. Очевидно лишь, что она протекает ступенчато через образование алленового соединения [192].

Высказываемые точки зрения на механизм изомеризации моноацетиленовых углеводородов [194—196] не разъясняют всех сторон этой сложной реакции. Что же касается перегруппировки сопряженных диацетиленов [193], то механизм этого превращения еще более не ясен. Если предположить, что здесь также имеет место прототропная перегруппировка, происходящая через алленовую структуру, то трудно объяснить, почему изомеризация протекает только в присутствии большого избытка амида натрия.

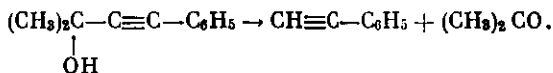
Многообразие примеров получения сопряженных диацетиленов из несопряженных с помощью перегруппировок Фаворского свидетельствует о том, что эти реакции могут быть удобным общим методом синтеза не только гомологов ацетилена, но и гомологов диацетилена, так как некоторые несопряженные диацетилены являются доступными веществами [179, 180].

Расщепление третичных диацетиленовых спиртов по Фаворскому

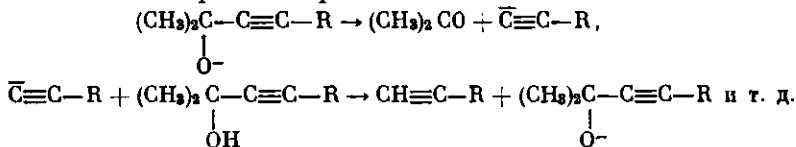
Для синтеза гомологов диацетилена могут быть использованы замещенные диацетиленовые спирты типа



В 1900 г. Фаворский [197] впервые наблюдал распад ацетиленовых спиртов при нагревании с водным раствором едкого кали на исходные кетон и ацетилен (обратная реакция Фаворского):

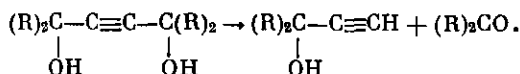


В настоящее время изучен механизм этой реакции (Фаворская и сотр. [197a]) и установлено, что в случае ацетиленовых спиртов, способных к енолизации, получаемых на основе карбонильных соединений, обратная реакция Фаворского (после образования соответствующих карбинолатов) протекает через стадию равновесного переноса протона по схеме:

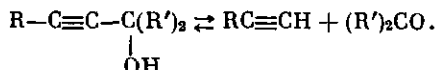


Подобный распад Арбузов [198] обнаружил на примере ацетиленовых γ -гликолей. Бабаян [199, 200] показала, что при нагревании этих гликолей с углекислым калием, окисью магния

или гидроокисью бария распад можно остановить на стадии образования ацетиленового спирта:

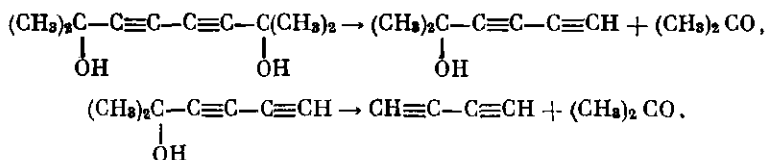


Детальное исследование реакции Фаворского — образования третичных ацетиленовых спиртов из кетонов и ацетиленовых углеводородов в присутствии едкого кали в абсолютном эфире позволило Захаровой [201] сделать заключение о том, что эта реакция является обратимой:

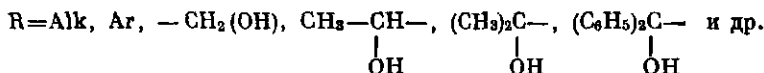
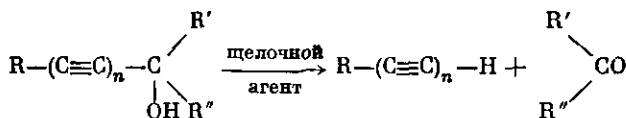


Равновесие ее зависит от температуры: при температурах 0—17°C третичный ацетиленовый спирт при стоянии над твердым едким кали распадается на кетон и свободный ацетиленовый углеводород. Справедливость этого заключения была подтверждена Никитиным и Савранской [202], а также другими авторами [203, 204].

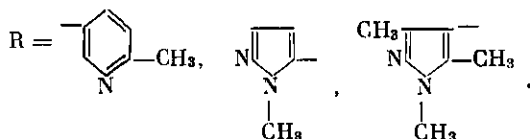
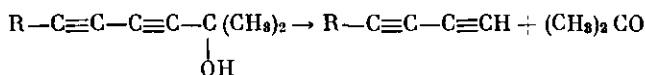
В 1939 г. Залкинд и Айзикович [7] распространили реакцию распада ацетиленовых гликолей на диацетиленовые гликоли и разработали на ее основе метод синтеза диацетиленовых спиртов:



На примере 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 было показано, что этот распад происходит в две стадии при нагревании от 75 до 130°C в присутствии углекислого калия, гидроокиси бария или гидроокиси кальция. Фундаментальное и систематическое изучение этой реакции (Ходкевич [146]) показало, что, варьируя условия реакции (природу и количество щелочного агента, растворитель, температуру, время), можно получать с хорошими выходами из диацетиленовых гликолей диацетиленовые спирты, а если исходным веществом служит диацетиленовый спирт, то — диацетиленовые углеводороды по схеме:



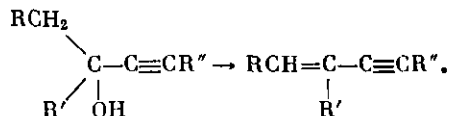
Этот метод с успехом применяется для получения функциональных производных диацетилена из соответствующих замещенных диацетиленовых спиртов или гликолей [127, 205, 206], а также для получения монопиридил- и монопиразолдиацетиленов [207]:



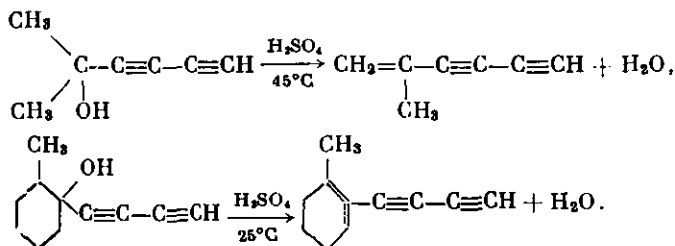
В последнем случае реакция значительно упрощается тем, что исходные спирты (получаемые окислительной конденсацией в присутствии солей меди) не выделяются в чистом виде, а сразу подвергаются разложению.

Реакция щелочного расщепления третичных спиртов применима также к кремнийорганическим ацетиленовым и диацетиленовым (несопряженным) спиртам [206].

Другой способ получения гомологов диацетилена из третичных диацетиленовых спиртов основан на реакции их дегидратации. Известно, что третичные ацетиленовые спирты легко отщепляют молекулу воды и превращаются в ениновые углеводороды:



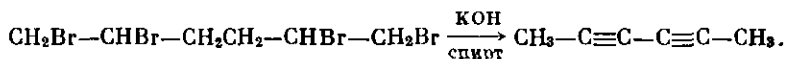
Фаворский и сотр. [208, 209] впервые обнаружили эту реакцию при нагревании спиртов в присутствии серной или щавелевой кислоты. Позже было найдено, что она может происходить и под влиянием других реагентов, а в некоторых случаях даже при перегонке спирта [210, 211]. Для третичных ацетиленовых спиртов эта реакция достаточно хорошо изучена и в различных вариантах, в зависимости от природы исходного спирта, широко используется как метод синтеза ениновых углеводородов [145]. Метод распространен на третичные диацетиленовые спирты для получения из них сопряженных ендиеновых углеводородов. Гомологи диацетилена могут быть получены из незамещенных диацетиленовых третичных спиртов, содержащих алифатические или циклоалифатические радикалы [212]. При нагревании их с 50%-ной серной кислотой до 25—45°C они претерпевают дегидратацию, превращаясь в винилдиацетиленовые углеводороды по схеме:



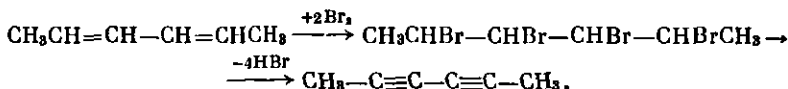
Получение диацетиленов из соединений с тем же числом углеродных атомов

Дегалогенирование галогенсодержащих соединений ряда бутана

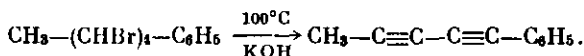
Метод основан на дегидрогалогенировании предельных галогенных соединений ряда бутана, которые могут быть получены различными путями. Чаще всего они получают бромированием сопряженных бутадиенов. Впервые этот метод осуществил Фаворский [170] при получении гексадина-2,4 из 1,2,5,6-тетрабромгексана:



Гринэ [172] получил диметилдиацетилен из дипропенила:

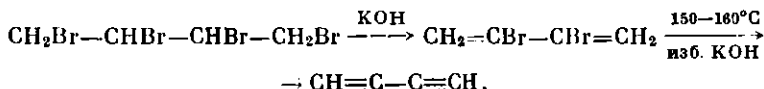


В качестве дегидробромирующего агента был использован спиртовой раствор едкого кали, а конечный продукт был выделен с выходом 50%. При этом оказалось, что при бромировании дипропенила единственным продуктом является тетрабромид, а при отщеплении бромистого водорода от него наблюдалась побочная реакция присоединения спирта к образующемуся диметилдиацетилену. Изучением химических превращений выделенного диацетиленового соединения было установлено его строение. Этот способ получения диацетиленов в дальнейшем широко применялся в лабораторной практике [73, 173, 175]. Так был получен метилфенилдиацетилен при нагревании со спиртовой щелочью соответствующего тетрабромида (Леспио и Прево [174])

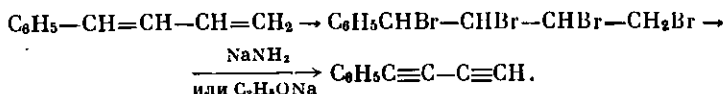


Отщепление бромистого водорода от тетрабромбутанов можно проводить в две стадии. В первой стадии образуется непредель-

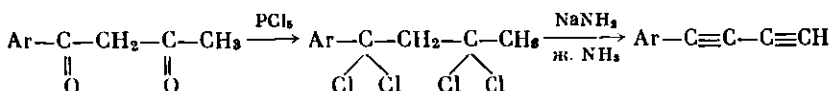
ный дибромид, который в более жестких условиях превращается в диацетилен [26]:



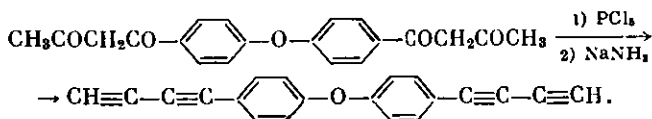
В качестве отщепляющего бромистый водород агента может быть применен амид натрия в жидком аммиаке (Накагава [213, 214]) или этилат натрия (Армитейдж и сотр. [160]). Так, из тетрабромиды 1-фенилбутадиена-1,3 был получен монофенилди-ацетилен:



1-Арилдиацилены могут быть получены из тетрахлоридов арилзамещенных ряда бутана, образующихся при взаимодействии β-дикетонов с пятихлористым фосфором (Шварцберг, Котляревский, Андриевский [207, 215, 216]). Дегидрохлорирование и в этом случае проводят с помощью амида натрия в жидком аммиаке



Описанный способ применим к 4,4'-бис-(ацетоацетильным) производным дифенилоксида и дает возможность синтезировать разнообразные бис-(бутадиинил)арены, являющиеся мономерами для получения олигомеров, обладающих свойствами полупроводников [217—222], например:

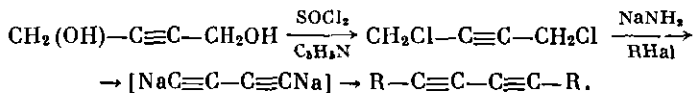


Арилдиацилены — неустойчивые соединения, сохраняются в растворе на холоде, в темпоте.

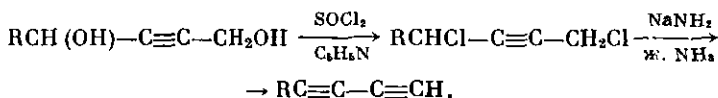
Синтез гомологов диацетилена из ацетиленовых гликолей

Очень распространен разработанный Джонсом [106, 147, 223] метод получения гомологов диацетилена, основанный на описанной выше реакции получения диацетилена из бутиндиола-1,4. Бутиндиол обрабатывают тионилхлоридом в присутствии пиридина и не выделяя промежуточных продуктов, действуют на реак-

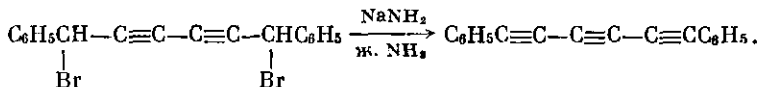
ционную смесь амидом натрия в жидком аммиаке и галогеналкилом:



При этом происходит замещение гидроксильных групп на атом хлора и образование 1,4-дихлорбутина-2, а затем дегидрохлорирование последнего под влиянием амида натрия. Образующийся диацетилен взаимодействует с избытком амида натрия, превращаясь в динатрийдиацетилен, атомы натрия в котором обмениваются на алкильный радикал. В зависимости от взятого количества галогеналкила можно получать моно- или дизамещенные диацетилены. Монозамещенные диацетилены с тем же количеством атомов углерода в цепи могут быть получены из первично-вторичных гликолей по той же реакции, но без применения галогеналкилов:

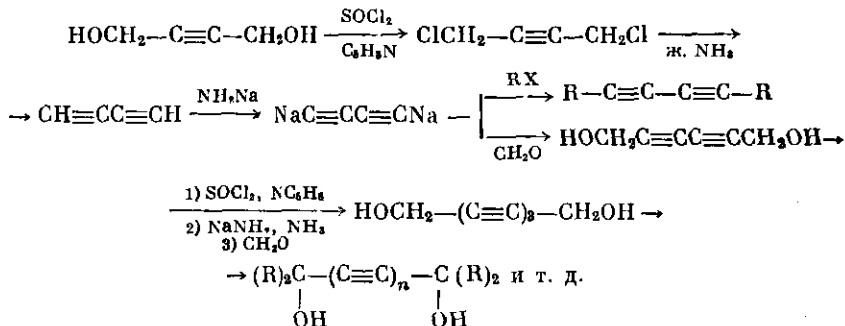


Аналогично, если вместо ацетиленовых брать ди- и триацетиленовые диолы или их галогенные производные, можно получать полииновые углеводороды с тем же количеством углеродных атомов в полиацетиленовой цепочке [147, 155, 224]:

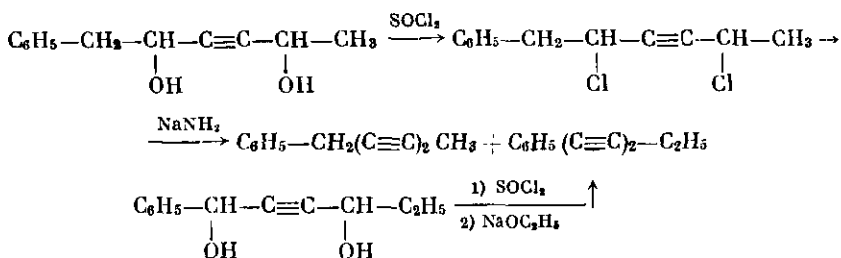


Так были получены диметил-, монофенил- и дифенилдиацетилены, а также соответствующие полиины, в том числе такие высоконасыщенные соединения, как 1,16-дифенилгексаин и 1,16-дифенилоктаин. Этот метод был применен также для синтеза функциональных производных, содержащих 3, 4 и 5 тройных связей [133].

Общая схема получения полиинов по методу Джонса может быть представлена следующим образом [106, 107, 147, 223]:



Дипервичный ацетиленовый диол с помощью тионилхлорида переводится в соответствующий дихлорид, который обработкой амидом натрия в жидком аммиаке превращается в углеводород, содержащий на одну тройную связь больше, чем у исходного диола. Действием избытка амида натрия на этот углеводород получают динатриевое производное, которое может реагировать *in statu* с галогеналкилом или с карбонильным соединением для дальнейшего наращивания полииновой цепочки. Этот метод очень популярен в лабораторной практике [225, 226] и часто используется для синтеза полиацетиленов, родственных природным, например капилену [227]. Из 1-фенилгексин-3-диола-2,5 был получен дихлорид, который после дегидрохлорирования амидом натрия превращен в смесь изомерных диацетиленовых углеводородов, из которой были выделены 1-фенилгексадин-2,4 (капиллен) и 1-фенилгексадин-1,3. В том случае, когда в качестве исходного соединения был взят 1-фенилгексин-2-диол-1,4 и дегидрохлорирование его дихлорида проводилось с помощью этилата натрия, выделялся лишь один изомер — 1-фенилгексадин-1,3:



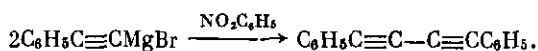
Аналогично получены метилфенил- и этилфенилтриацетилены. К сожалению, выходы как ди-, так и триацетиленов не превышают 10%, что, по-видимому, связано с трудностью выделения конечных продуктов. Существенным недостатком метода Джонса является повышенная чувствительность реагентов к следам влаги в стадии образования и конденсации Na-производного диацетилену, а также необходимость применения больших количеств жидкого аммиака.

Построение диацетиленовой цепочки конденсацией моноацетиленов

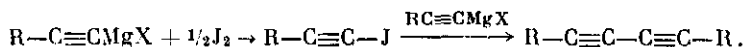
Конденсация броммагнийпроизводных α-ацетиленов

В 1902 г. Иоич [228] открыл реакцию конденсации броммагневых производных ацетиленов, положившую начало общему методу синтеза моно- и дисамещенных ацетиленовых соединений. Он нашел также [229], что из броммагнийфенилацетилену в присутствии нитробензола в серном эфире образуется дифенилдиацетилен и

выделил его с выходом 60%:

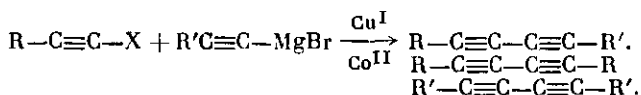


Подобным образом были получены диметил-, диизопропил-, диизобутилдацетилены и тетраметилоктадиины [75, 230]. В 1926 г. Гриньяр [213, 232] конденсацией броммагнийпроизводных α -ацетиленов в присутствии молекулярного йода синтезировал ряд алифатических и ароматических замещенных диацетиленов. При изучении условий этой реакции было найдено, что она протекает через промежуточное образование алкилиодида, который, реагируя со второй молекулой броммагнияацетилена, приводит к дизамещенному диацетилену:

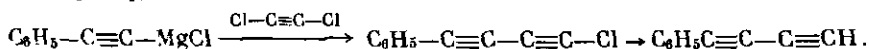


Дальнейшее исследование стадий реакции показало, что вторая стадия протекает значительно медленнее первой. Для увеличения скорости этой стадии реакцию стали проводить в присутствии галогенидов кобальта или меди, играющих роль катализаторов (Шлубах и Францен [155, 156]). Так при взаимодействии броммагнийфенилацетилена с фенилацетиленилиодидом в присутствии галогенидов меди или кобальта был получен с хорошим выходом дифенилдацетилен.

При синтезе несимметричных дизамещенных диацетилена могут быть использованы хлориды кобальта и меди [233, 234]. При этом в реакции могут участвовать не только алкилиодиды, но и алкилбромиды, легко получаемые из монозамещенных ацетиленов и гипогалогенидов [152]. Однако в этом случае реакция не протекает однозначно, в результате чего одновременно с несимметричными диацетиленами образуются симметричные продукты:

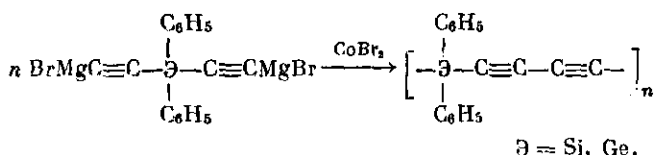


Так были получены бутилфенилдацетилен и другие диацетилены. Благодаря подвижности атомов хлора в дихлорацетилене (Виэ [235]), они могут обмениваться на натрий или литий, образуя монометаллические производные хлорацетилена: $\text{LiC}\equiv\text{CCl}$ и $\text{NaC}\equiv\text{CCl}$. Эти вещества используются для введения хлорацетиленовой группировки в различные соединения с помощью реакции в жидком аммиаке. Дихлорацетилен способен конденсироваться с магнийорганическими производными, образуя диацетиленовые соединения [236]:



Так, из фенилацетиленмагнийхлорида и дихлорацетилена в растворе тетрагидрофурана был получен 4-хлор-1-фенилбутадиин-1,3,

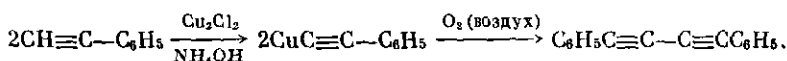
который восстановлением переведен в фенилдиацетилен. Успешное применение дихлорацетилена в этой реакции объясняется тем, что сравнительно небольшая способность к обмену металлоорганических соединений усиливается электрофильным характером хлорзамещенного соединения с тройной связью, что и обеспечивает гладкое протекание элиминирования, приводящего к образованию новой C—C-связи. Описанный метод синтеза гомологов диацетилена и в настоящее время имеет практическое применение; к нему прибегают при теоретических исследованиях (например, механизмов реакций) [237] и при синтезе природных полиинов [138]. Кроме того, недавно разработан метод синтеза элементоорганических полимеров, содержащих диацетиленовые группировки, основанный на окислении безводным бромистым кобальтом магниорганических производных бис-этильных соединений кремния и германия (Лунева, Сладков, Коршак [238]):



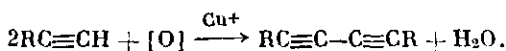
Реакция протекает в растворе эфира и тетрагидрофурана. Полимер представляет собой твердый растворимый окрашенный продукт с мол. весом 3900, размягчающийся при 180—200°C.

Окислительная конденсация α-ацетиленов в присутствии солей меди (реакция Глязера)

Первый синтез диацетиленового производного был осуществлен почти 100 лет назад Глязером [4], когда при окислении на воздухе фенилацетиленида меди в спиртовом растворе аммиака был получен дифенилдиацетилен:

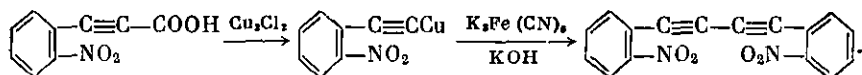


С тех пор реакция окислительной конденсации медных производных монозамещенных ацетиленов (реакция Глязера) стала широко применяться для получения разнообразных дизамещенных диацетиленов:

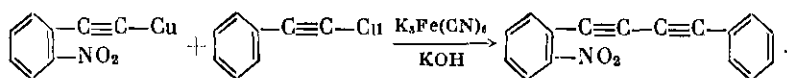


Для стадии окислительной конденсации могут быть использованы в качестве окислителей не только воздух, но и кислород, перекись водорода, перманганат калия, иод, щелочной раствор ферроцианида калия и соли двухвалентной меди [37, 239—242].

Для получения медных производных возможно также применение раствора хлористой меди в водном этанолаmine [243]. Байер [2, 244] улучшил метод Глязера применением в качестве окислителя щелочного раствора ферроцианида калия, что позволило из различных замещенных фенилацетиленов синтезировать дифенилдиацетилен, ди-(*o*-нитрофенил)диацетилен, ди-(*o*-аминофенил)диацетилен и диацетилендикарбоновую кислоту, например:

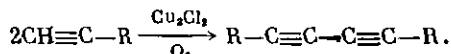


С помощью этой реакции было установлено строение углеродного скелета индиго. По этой схеме был получен представитель несимметрично замещенных диацетиленов — 1-фенил-4-*o*-нитрофенилдиацетилен:



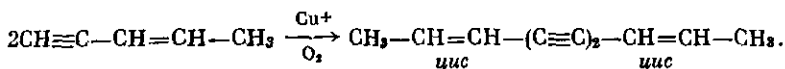
Окислением с помощью ферроцианида калия медного производного *n*-бутина в присутствии иода был синтезирован впервые алифатический гомолог диацетиленов — 1,4-диэтилдацетилен $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ (Дюпон [245]). Из медного производного *трет*-бутилацетиленов окислением ферроцианидом калия получен 2, 2, 7, 7-тетраметилоктадин-3, 5 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ (Фаворский [37]).

Реакция Глязера широко применялась в последующие годы для синтеза не только гомологов диацетиленов, но и его разнообразных функциональных производных [13, 36, 147, 149, 172, 213, 214, 240, 246—252], а также кремнийорганических диацетиленов [253, 254] и, как всякий новый метод, претерпевала видоизменения и совершенствовалась. В настоящее время первоначальный вариант метода Глязера имеет преимущественно теоретическое значение. Например, при исследовании механизма конденсации ацетиленовых углеводородов используют растворы предварительно выделенных медных производных ацетиленов [143, 255]. Радикальное усовершенствование в реакцию Глязера было внесено в 1936 г. Залкиндом и Фундлыером [256—258], которые получили дифенил- и дитолилдиацетилены при действии слабокислого водного раствора полухлористой меди и хлористого аммония на моноарилацетилены. Существенно, что реакция при этом проводилась в гомогенной среде без промежуточного выделения ацетиленидов меди в атмосфере кислорода или воздуха:



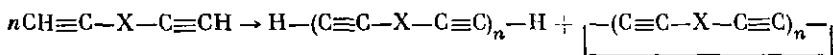
Аналогично были получены ди-(*n*-хлорфенил)диацетилен и другие соединения [258]. Важным обстоятельством при этом является возможность сохранения геометрической конфигурации в исход-

ных соединениях, содержащих двойные связи. Так, из *цис*-пентен-3-ина-1 был получен *цис*, *цис*-декадиен-2,8-диин-4,6 [236]:



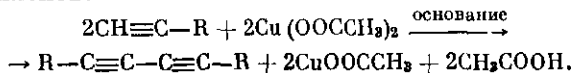
В реакции может быть использована полубромистая медь (Нагайдели, Швангирадзе и Дзагидзе [259, 260]). Изучение роли кислорода, температуры, растворителя и окисляющего агента в этом варианте реакции окислительной конденсации привело к разработке ряда видоизмененных методов, позволяющих синтезировать разнообразные дизамещенные диацетилены без стадии выделения медного производного исходного ацетилена [84, 159, 261—265].

Особого внимания заслуживают методы с применением органических растворителей. Например, в присутствии каталитических количеств полухлористой меди в растворе циклогексиламина или пиридина [266, 267] был получен ряд 1,8-диалкоксиоктадиен-1,7-динов-3,5. Метод синтеза макроциклических соединений с применением ацетата двухвалентной меди в растворе пиридина или пиридина и метанола с успехом применяется для окислительной конденсации α, ω -динов общей формулы $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{X}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (Эглинтон и Зондхаймер [143, 268—270]). Пиридин применяется для связывания выделяющейся в процессе конденсации уксусной кислоты, и, кроме того, он имеет ряд преимуществ по сравнению с другими растворителями: хорошо смешивается со спиртами и легко удаляется из реакционной смеси [143, 255]. Главным преимуществом этого метода является то, что промежуточное производное меди не выпадает в осадок, благодаря чему создается гомогенная среда, способствующая при большом разведении внутримолекулярной циклизации и циклополиконденсации [271] диацетиленов, содержащих две конечные тройные связи:



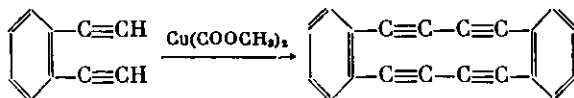
$\text{X} = (-\text{CH}_2-)_4, (-\text{CH}_2-)_6, o-\text{C}_6\text{H}_4, o-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{C}_6\text{H}_4$ и др.

Этот метод может быть использован и для синтеза линейных полиацетиленов:

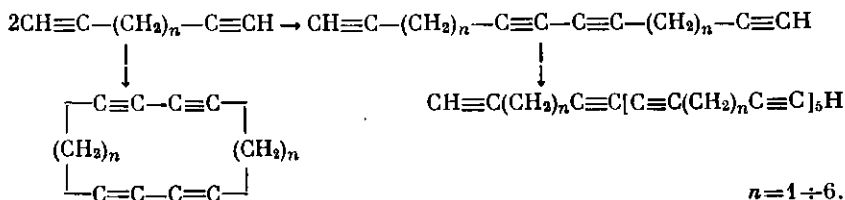


Так был синтезирован ряд гомологов ди- и полиацетиленовых углеводородов [119, 255, 261, 272—274], а также их функциональных производных, как с циклическим, так и с линейным углеродным скелетом [132, 251, 255, 275—287], с количеством тройных связей до 10 [147, 251]. Интересным примером синтеза с помощью метода Эглинтон является получение из *о*-диэтинил-

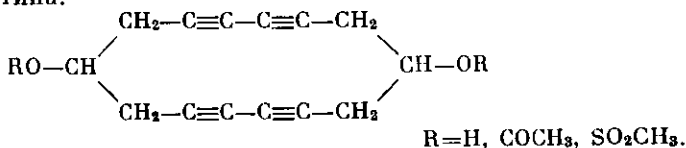
бензола напряженного циклического димера, содержащего четыре тройных связи [281, 288, 289]:



С распространением метода на различные классы ацетиленовых соединений появилось несколько его модификаций, например, использование сернистой меди в присутствии едкого натра и хлористого аммония (Егорова и Кузнецова [290]), а также применение других оснований [291—293]. Детальное изучение окислительной конденсации α,ω -диинов позволило проводить реакцию направленно: в очень мягких условиях (комнатная температура, водный раствор хлористой меди и хлористого аммония в присутствии воздуха или кислорода) образуются преимущественно линейные продукты, а в более жестких условиях — циклические: тримеры, тетрамеры, пентамеры и гексамеры (Зондхеймер, Амийль, Воловский [269, 294—302]):

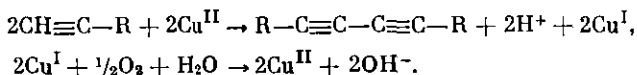


При нагревании в присутствии значительного избытка (до пяти молей) уксуснокислой меди на один моль исходного ацетилена в растворе пиридина был получен ряд полностью сопряженных макроциклических полиен-полиинов (дегидроаннуленов), содержащих до 12 тройных связей (6 диацетиленовых группировок) и свыше 50 углеродных атомов в молекуле [295, 296, 303]. Недавно предложен [302] новый синтетический путь получения дегидроаннуленов типа:

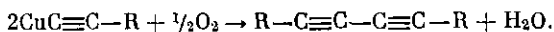


Метод основан на индуцируемой основаниями реакции элиминирования некоторых производных 3,5,10,12-циклотетрадекекатраиндиола-1,8. Но методы синтеза макроциклических полииновых углеводородов, основанные на описанных реакциях, не всегда протекают однозначно, они сложны экспериментально и приводят к небольшим выходам конечных продуктов. Более совершенный метод синтеза циклополиинов на основе α,ω -диацетиленовых углеводородов алифатического ряда разработан на основе реакции

гексаноле и гексине-1. Реакция протекает по схеме:

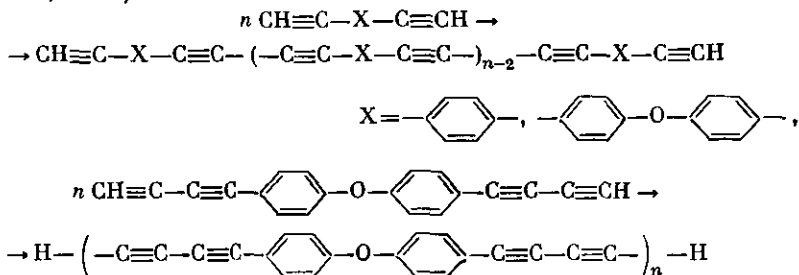


В итоге:

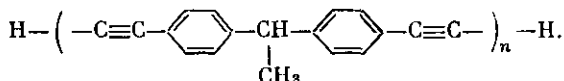


Из полученных данных вытекает, что фенилацетилен конденсируется быстрее, чем 1-этинилциклогексанол, а этот последний быстрее, чем гексин-1, что согласуется и с другими данными [255]. Аналогичные катализаторы применяются также для димеризации и полимеризации ацетиленовых углеводородов, спиртов и несопряженных диацетиленов типа $\text{CH}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CH}$ [308].

Метод Хея был применен для окислительной поликонденсации сопряженных и несопряженных диацетиленов (Котляревский, Шварцберг, Андриевский и Василевский [215, 217, 218, 220, 221, 309, 310]):

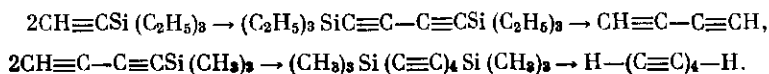


Под влиянием полухлористой меди в растворе пиридина и в атмосфере кислорода были получены олигомеры, содержащие чередующиеся сопряженные тройные связи и арильные радикалы, разделенные атомом кислорода или углеродным остатком:



Однако при синтезе описанным методом полиинов со свободными ацетиленовыми группами в конце цепи встречаются серьезные затруднения, связанные с возможностью неконтролируемой полимеризации исходных ацетиленов. Очень эффективной мерой в таких случаях является защита концевой ацетиленовой группы путем замены ацетиленового атома водорода на легкоудаляемые атомы или группы: на атом хлора [236], карбонильную группу [311] или на триалкилсилильный радикал [312]. При реакции Глязера в модификации Хея [307] хорошие результаты дает защита с помощью введения триалкилсилильных групп [312, 313]. Так, триалкилсилилацетилен или триалкилсилилдиацетилен в результате окислительной димеризации обра-

зуют *бис*-(триалкилсилил)диацетилен и *бис*-(триалкилсилил)тетраацетилен, выделяемые с хорошим выходом. Последующая обработка продуктов водно-метанольным раствором щелочи приводит к выделению соответствующих полиацетиленов, выход которых практически количественный [312]:



Очень важно, что в условиях реакции не происходит присоединения метилового спирта по тройной связи.

Благодаря тому, что конденсация моноацетиленовых соединений (реакция Глязера) может протекать в водной (кислой, щелочной, нейтральной) среде и при низких температурах (от комнатной до нуля), предполагается, что она имеет место при биосинтезах природных полиацетиленов, происходящих в тканях живых организмов, которые, как известно, содержат ионы меди, необходимые для этой конденсации [133, 143, 314]. Как это следует из сказанного выше, возможности реакции окислительной конденсации под влиянием солей меди не ограничиваются синтезом индивидуальных симметричных и несимметричных полииновых соединений. Эту реакцию можно использовать для получения полимеров как циклического [269], так и линейного строения [295], и в настоящее время она широко применяется многими исследователями [217—219, 306, 315—323].

В Советском Союзе ведутся интенсивные работы по исследованию путей синтеза полимеров из ацетиленовых и диацетиленовых соединений. Ценные полимерные продукты, обладающие свойствами полупроводников, были синтезированы с помощью метода окислительной конденсации и дегидрополиконденсации, а также окислительной поликонденсации разнообразных моно- и полиацетиленов.

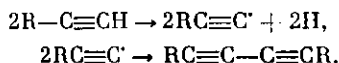
Заслуживает особого внимания открытие метода синтеза высокомолекулярного полимера углерода (карбина) (Сладков, Касаточкин, Кудрявцев, Коршак [324]). Исходным веществом служит ацетилен; реакция осуществляется в среде органического основания в присутствии солей меди и хлорного железа. Как показали исследования свойств и строения полимера, кристаллическая фракция карбина содержит до 2000 атомов углерода в цепочке и представляет собой новую аллотропную его модификацию, обладающую свойствами полупроводников с электронной проводимостью.

Результаты исследований по конденсации α -ацетиленов подробно изложены в статьях [217, 315, 317, 319, 324, 325], обзорах и монографиях [144, 326—330].

По поводу механизма реакции Глязера имеется несколько различных толкований, ни одно из которых не может быть принято за теорию, объясняющую все стадии этой сложной реакции.

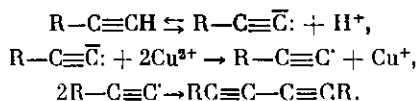
Высказанные точки зрения подробно описаны в виде специальных обзоров [125, 143, 144], посвященных реакции Глязера, и поэтому мы только кратко остановимся на главных из них.

Первые высказывания о механизме реакции окислительной конденсации, происходящей в водном растворе полухлористой меди и хлористого аммония, принадлежат Залкинду и сотр. [7, 258, 331, 332], которые предположили, что начальной стадией этой реакции является распад исходного ацетиленового соединения на свободные радикалы и атомарный водород, расходуемый в отсутствие кислорода на гидрирование исходного и конечного веществ. В присутствии кислорода водород связывается с ним. Свободные радикалы претерпевают димеризацию и образуют диацетиленовое соединение:



Мкрян и Папазян [333] приписывают иную роль кислороду в этой реакции. Они считают, что кислород расходуется на окисление катализатора, который затем восстанавливается при взаимодействии с монозамещенными ацетиленовыми производными. Это было подтверждено опытами по димеризации метилацетилена под влиянием заранее окисленного катализатора в отсутствие кислорода. Диметилдиацетилен при этом получен с выходом 90%. Эта реакция может служить способом получения диацетиленов из моноацетиленовых углеводородов, большинство которых легко окисляется кислородом. Реше и сотр. [50, 84] изучали окислительную конденсацию пропаргилового спирта в промышленном масштабе и высказали ряд соображений по поводу ее механизма, суть которых заключается в том, что двухвалентная медь в этой реакции является окислителем исходного ацетиленового соединения и этот процесс составляет первую стадию рассматриваемой реакции.

Клебанский и сотр. [291, 292] предположили, что конденсация представляет собой трехстадийный ионно-радикальный процесс, в котором ион двухвалентной меди играет роль окислителя, и что скорость образования диацетиленового соединения прямопропорциональна подвижности ацетиленового водорода. Первая стадия — ионизация исходного ацетилена, происходит под влиянием соли меди и является обязательным этапом реакции во всех случаях.



В процессе реакции происходит также окисление одновалентной меди в двухвалентную за счет кислорода воздуха. Поэтому присутствие кислорода при применении одновалентной меди в растворе хлористого аммония также необходимо. Больман и сотр.

[237], сопоставив данные об активности ацетиленов при окислении в разных условиях, установили, что в кислой среде скорость димеризации резко падает с увеличением числа сопряженных тройных связей в исходном полиацетилене, в то время как в пиридине сопряженные полиацетилены легко окисляются. Эти выводы согласуются с данными, ранее полученными Хейем [307].

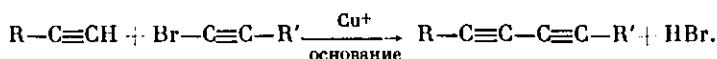
Изучение механизма окислительной димеризации ацетиленов под влиянием солей меди имеет большое практическое значение. Например, выяснение механизма образования диацетилена при производстве винилацетилена, а также винилхлорида из ацетилена позволило бы значительно улучшить качество этих промышленных продуктов. Дело в том, что наличие диацетилена, наряду с другими примесями, в этих продуктах даже в очень незначительных количествах мешает их полимеризации, ухудшая качество поливинилацетилена и поливинилхлорида. Среди веществ, ингибирующих процессы полимеризации, и, в частности, полимеризацию винилацетата, сопряженные диацетилены и ениновые соединения занимают одно из первых мест. При сравнительном изучении ингибирующего эффекта на этот процесс большого количества соединений, содержащих двойные и тройные связи, наиболее значительный эффект обнаружили диацетилен и 2,4-гексадин и в особенности 2-метилбутен-1-ин-3 и дивинилацетилен [334, 335]. Исследование ингибирующего эффекта отдельных примесей на полимеризацию чистого винилацетата или винилхлорида указывает на необходимость исключения наиболее сильных ингибиторов из этих промышленных продуктов.

*Синтез несимметрично замещенных диацетиленов
из α -ацетиленов и 1-бромзамененных*

(реакция Ходкевича — Радио)

Реакция, открытая Ходкевичем и Радио в 1955 г. [146, 336—339], состоит в конденсации молекулы α -ацетилена с молекулой 1-бромзамещенного ацетилена, что приводит к образованию новой C—C-связи между ними. Возможность широкого применения этой реакции делает ее общим методом синтеза сопряженных полиацетиленов, число тройных связей в которых лимитировано только устойчивостью этих соединений. Исходными веществами для реакции могут служить ацетиленовые соединения, содержащие практически любые функциональные группы, находящиеся, за немногим исключением, в любых положениях. Особая ценность реакции состоит в том, что она разрешает проблему синтеза несимметричных диацетиленовых соединений, однозначно получающихся при этом с хорошим выходом без стадии выделения промежуточных продуктов. Необходимым условием реакции является то, что один из ацетиленовых компонентов должен быть взят в виде α -ацетилена, а другой — в виде 1-бромзамещенного ацетилена. Конденсация происходит под влиянием каталитических количеств

полухлористой меди в присутствии восстановителя (хлоргидрат гидроксилamina), основания (этиламин, *n*-бутиламин или пиридин) водного или безводного, растворителя (спирты, тетрагидрофуран) или без него.

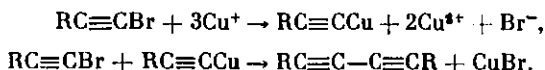


Выделяющийся бромистый водород нейтрализуется основным реагентом, в качестве которого используют амины, главным образом первичные, способствующие растворению образующегося ацетиленида меди путем образования растворимого комплекса. Эта реакция была подробно изучена, распространена для синтеза разнообразных функциональных производных диацетиленов [146, 339—341] и вскоре получила широкое применение [135, 237, 251, 314, 337, 342—344]. Конденсация протекает быстро и, по-видимому, через образование ацетиленида меди, реагирующего с исходным 1-бромацетиленом. Подробное изучение факторов, влияющих на конденсацию (природа ацетиленовых соединений, количество медного производного, характер щелочного агента и растворителя, температура и т. д.), позволило ее авторам и последующим исследователям сделать некоторые рекомендации для выбора условий успешного проведения реакции, а также для подбора растворителя и бромпроизводного в зависимости от природы исходных веществ [144, 146, 345].

При синтезе гомологов диацетилена рекомендуется применять в качестве растворителей главным образом спирты — метиловый и этиловый. Если исходные ацетилены — малорастворимые вещества, то используют эфир и тетрагидрофуран, а в случае еще более труднорастворимых — диметилформамид. Полухлористую медь берут в количестве 1—2 г на 1 моль исходного ацетилена, а алкиламин — около 1,8 моля на 1 моль моноацетилена. Во избежание автоконденсации исходных 1-бромацетиленов и образования симметричных диацетиленов рекомендуется вести реакцию в строго определенных для взятых ацетиленов условиях. Важным фактором является также наличие в реакционной среде лишь каталитических количеств иона одновалентной меди (~1%), что достигается добавлением в нее восстановителя — солянокислого гидроксилamina, поддерживающего постоянную концентрацию этого иона. Медленное добавление бромацетилена и хорошее перемешивание реакционной смеси, а также соблюдение строгого температурного режима для данного ацетилена и амина являются основными условиями проведения этой реакции. Недавно было показано, что этот метод может быть использован для синтеза диацетиленовых ω -аминов, аминокислот и их производных [341].

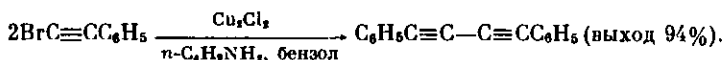
Автоконденсация исходного 1-бромацетилена, происходящая под влиянием ионов одновалентной меди, является побочной реакцией при получении несимметричных диацетиленов [336]. Эта реакция была использована для количественного анализа

1-бромацетиленов [146, 336, 338, 346]. Способ основан на отщеплении под влиянием солей меди галогена, инертного к обычному гидролизу. После специфической обработки 1-бромацетилена бром переходит в ионное состояние и определяется аргентометрически:

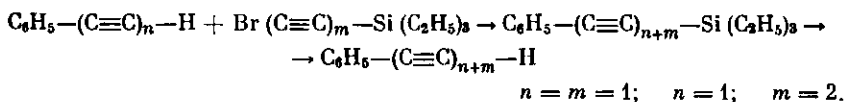


Метод дает возможность определять 1-бромацетилены с точностью до 1—2%.

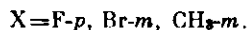
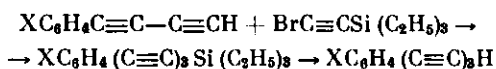
В специально подобранных условиях реакцию Ходкевича—Кадди можно использовать и как метод синтеза некоторых симметричных диацетиленов, например для синтеза дифенилдиацетилена из 1-бромфенилацетилена [143]:



Побочные процессы в описываемой реакции, связанные с наличием незамещенной ацетиленовой группировки [345, 347], могут подавляться подбором растворителя или защитой конечной ацетиленовой группировки в молекуле бромпроизводного ацетилена триалкилсилильным радикалом [312]. Реакция протекает в две стадии: образование нового триалкилсилилполиацетилена и превращение его в полиацетилен (обработкой водно-метанольным раствором щелочи), и дает хороший выход полиина:



В реакцию могут вступать и замещенные фенилдиацетилены:

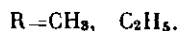
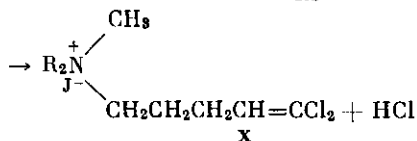
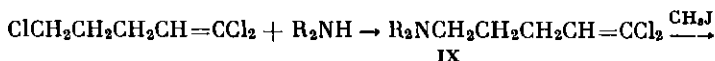


Однако такая защита ацетиленовой группы может быть осуществлена только в молекуле бромпроизводного ацетилена.

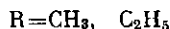
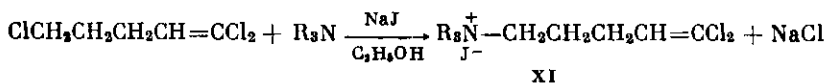
Метод синтеза несимметричных замещенных диацетиленов приобрел широкое распространение [132, 133, 342], особенно при синтезе природных полиинов, молекулы которых в большинстве своем являются несимметричными [138, 314, 348—351a]. При этом в качестве исходных веществ могут быть использованы не только моноацетилены но и диацетиленовые соединения.

Другие способы получения диацетиленовых углеводов

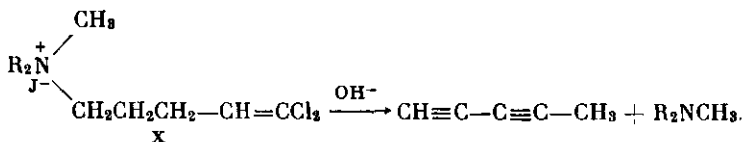
Выше был описан препаративный способ получения диацетилена из некоторых четвертичных аммониевых солей [128]. Подобным образом при щелочном расщеплении четвертичных аммониевых солей, содержащих 5,5-дихлорпентен-4-ильную группировку, можно получать метилдиацетилен (Мартirosян, Давтян, Бабаян [352]). Исходным веществом для получения аммониевых солей служит 1,1,5-трихлорпентен-1 [353], который со вторичными аминами образует 1,1-дихлор-5-диалкиламинопентены-1 (IX) [354], а взаимодействие последних с иодистым метилом дает их четвертичные аммониевые соли:



С третичными аминами в присутствии иодистого натрия в этиловом спирте аммониевые соли можно получить в одну стадию:

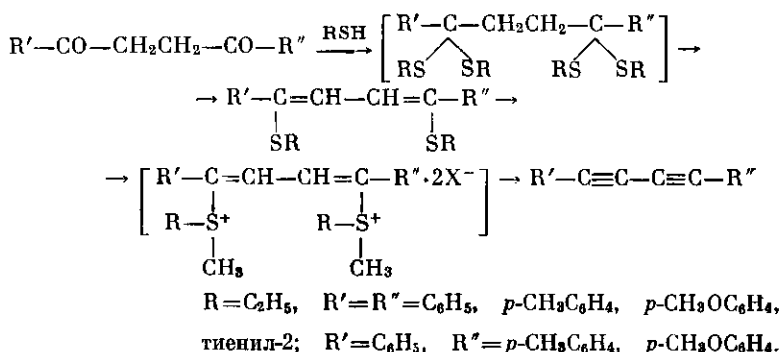


Четвертичные соли X и XI при взаимодействии с раствором едкого натра в водном диэтиленгликоле при 100—120°С претерпевают расщепление и полное дегидрохлорирование, в результате чего образуется метилдиацетилен (выход 48—53%) [352]:



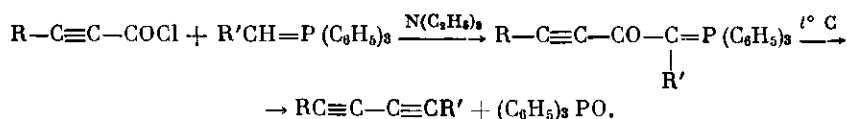
Предложен препаративный метод этинилирования винилсульфониевых солей, дающий возможность получения симметричных и несимметричных 1,4-дизамещенных диацетиленов [354a]. Исходными соединениями для приготовления сульфониевых солей

служат 1,4-дикетоны:



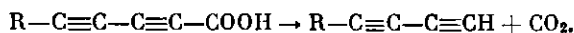
Из промежуточных продуктов, образующихся в процессе синтеза, выделяются только 1,4-ди(этилмеркапто)бутадиены-1,3, которые обработкой диметилсульфатом при 100°С переводят в бис-винилсульфониевые соли. Разложением последних разбавленным раствором едкого натра (для элиминирования двух молекул метилалкилсульфида) получают 1,4-дизамещенные диацетилены (выход 50—60%).

Оригинальный способ синтеза дизамещенных диацетиленов предложили Гох и Триппе [355]. Хлорангидриды α , β -ацетиленовых кислот при реакции с эквимолекулярным количеством фосфоранов типа $\text{Ar}_3\text{P}=\text{CHR}'$ в растворе триэтиламина сначала превращают в β -кетоалкилиденфосфораны, которые затем подвергаются пиролизу в вакууме при 280—300°С, приводящему к дизамещенному диацетилену:



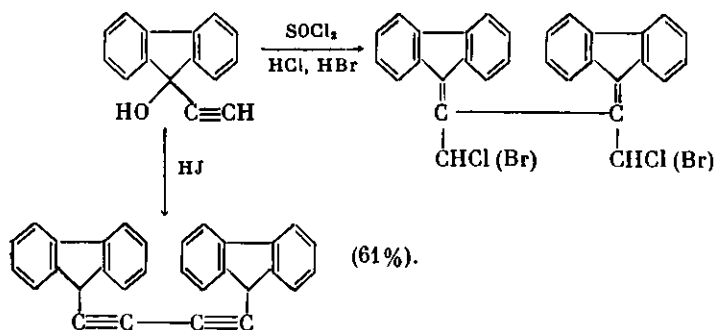
Так были получены дифенил- и бутилфенилдиацетилены, а также некоторые функциональные производные диацетилена с выходами до 30%.

Для получения полииновых и, в частности, диацетиленовых углеводородов применяется метод декарбоксилирования [356] полииновых кислот [357]:



Интересный гомолог диацетилена был получен из 9-этинилфлуоренола-9 и иодистоводородной кислоты [358]. При изучении взаимодействия этинилфлуоренола с тионилхлоридом или галогеноводородными кислотами в пиридине было обнаружено, что во всех случаях образуется 3,4-дихлор(дибром)-1,2-дифлуоренилиденциклобутаны и только с иодистоводородной кислотой

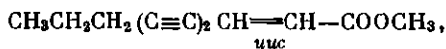
был получен 1,4-дифлуоренилбутадиин-1,3 с достаточно высоким выходом:



В заключение следует отметить, что наличие разнообразных методов синтеза гомологов диацетиленов дает широкие возможности для выбора наиболее пригодного из них. При этом необходимо учитывать следующие обстоятельства: возможность протекания побочных процессов (например, ацетилен-алленовой или ацетилен-диеновой перегруппировок Фаворского), чувствительность реакции к следам влаги, доступность исходных веществ, количество стадий синтеза. С этой точки зрения методы получения диацетиленовых соединений из диацетиленов находятся вне конкуренции.

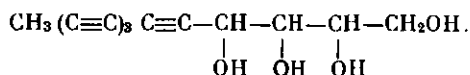
ПРИРОДНЫЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Современные сведения о природных полиацетиленовых соединениях начинаются с 1935 г. [359], когда из дикорастущего в Средней Азии однолетнего растения *Lachnophyllum Gossyphinum* Bge было получено эфирное масло, взрывающееся при перегонке (Исаев [360]). Из этого масла было выделено кристаллическое вещество, представляющее собой метиловый эфир *цис*-нонен-1-диин-3,5-карбоновой -1 кислоты (Вильямс, Смирнов, Гольмов [361]):

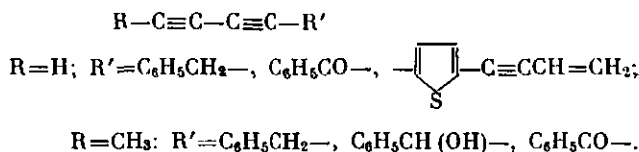


известный в литературе под названием лахнофиллум-эфир. Это было первое природное полиацетиленовое соединение, однозначно охарактеризованное. Была обнаружена его физиологическая активность (действие на симпатическую нервную систему), а также изучены некоторые химические свойства. Вслед за этим полиацетилены были найдены в эфирных маслах различных высших растений (Серенсен — в Норвегии, Больман — в ФРГ), а также в грибах (Ангел в США, Булок и Джонс — в Англии). Из множества полиацетиленов, открытых за последние 20 лет, больше всего приходится на долю жирных кислот с их производными и на долю алкалоидов. В 1964 г. было обследовано более 750 образцов

Compositae (Больман с сотр.) и свыше 1000 образцов *Basidiomycete* класса грибовых (Джонс с сотр.); общее число выделенных из высших растений и грибов полиацетиленовых соединений составляет свыше 300 [1, 274]. Эти успехи достигнуты благодаря прогрессу в области физических методов исследования, и, в частности, хроматографического анализа, газо-жидкостной хроматографии, а также спектров поглощения высокой частоты и метода ЯМР, с помощью которых удалось разделить и обнаружить без выделения нестойкие полиацетиленовые соединения, как, например, C_{13} -тетраацетиленовый тетраол [1]:

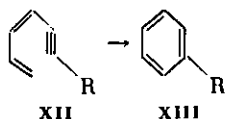


Большинство природных полиацетиленовых соединений обладает неразветвленной цепочкой углеродных атомов. Цепочки содержат от C_8 до C_{18} атомов, большей частью $C_{10} - C_{13}$. Реже встречаются ароматические и гетероциклические системы. В растениях содержатся относительно неполярные полиины: углеводороды, ацетаты, метиловые эфиры. Полиацетилены микроорганизмов состоят из более полярных соединений: моно- и полиспирты и кислоты [1]. Наиболее значительную группу природных полиацетиленов составляют производные диацетилена, число которых достигает 70 [362], среди них встречаются и соединения со свободной этинильной группой [362a], например



Многие из полиацетиленов, найденных в природе, проявляют различного рода биологическую активность: антимикробную, фунгицидную; из низших растений выделены антибиотики [133, 138, 363, 364]. Изучение биогенеза природных полиинов в настоящее время ведется очень интенсивно. Установлено, что вещества с полиацетиленовой цепочкой, выделенные из природных материалов, генерируются многими представителями высших растений, главным образом семейства сложноцветных, а также высшими грибами, в частности базидиомицетами [133, 138, 363, 365]. Доказано, что большинство выделенных полиацетиленов является продуктами биогенетических превращений более простых соединений, находящихся в организмах (например, уксусной кислоты) [1, 133, 136, 138, 141, 142, 366]. Сравнительное изучение структур многих природных полиинов подсказало генетическое родство между ними и позволило высказать предположения о путях образования некоторых классов соединений.

Из диацетиленовых углеводородов, найденных в природе, важную группу составляют капиллен (агропирен), выделенный из различных видов *Artemisia* [138, 367], и родственные ему вещества, содержащие ароматические циклы [132, 138, 368]. Установлено, что в живых организмах все эти вещества взаимосвязаны по происхождению. Кроме того, допускается, что образование бензольного ядра в этих соединениях происходит путем циклизации диенинов [141, 305, 366, 369]:



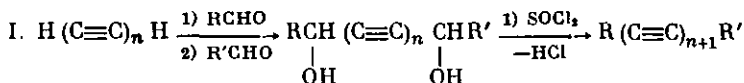
Такое допущение подтверждается тем, что соединения, содержащие структуры XII и XIII, найдены в одном и том же растении, и кроме того, с точки зрения органической химии, оно не противоречит возможности их возникновения из уксусной кислоты. Из числа других гипотез большого внимания заслуживает теория биогенеза полиинов с нечетным числом углерода в цепочке, выделенных из высших растений *Centaurea* (Больман [133, 370]) и из микроорганизмов (Джонс [314]). Ввиду того что все выделенные из высших растений полиинкарбоновые кислоты содержат четное число атомов углерода, было предположено, что полиины нечетного ряда в этих растениях образуются путем декарбоксилирования соответствующих полиинкарбоновых кислот [370]. В то же время многие полиины, генерируемые микроорганизмами, цепочка которых состоит из нечетного числа углеродных атомов, содержат на одном конце цепи метильную или метоксильную группу, а на другом конце винильную группу или ее производное. На основании этого было предположено, что декарбоксилирование полииновых кислот в растениях происходит или до или одновременно с их α, β -восстановлением. Высказана гипотеза о возможной связи распространения некоторых полиацетиленов в растениях с ботанической систематикой последних [274, 371].

В настоящее время доказано, что механизм биогенеза полиацетиленовой углеродной цепи осуществляется по той же биогенетической схеме, что и высших жирных кислот, а именно, из фрагментов уксусной кислоты. Это доказано химическими и биохимическими исследованиями с помощью меченых атомов. Найдены также энзимы, участвующие в этих процессах [1, 138, 141, 274, 366].

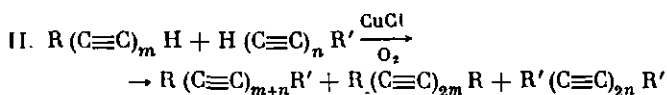
С первых шагов развития химия полиинов включала в себя два направления: разработка методов открытия и выделения полиинов из природных материалов, а также поиски путей синтеза и изучения их строения и химических свойств. Ввиду малой доступности исходных диацетиленовых соединений усилия многих исследователей были направлены на разработку методов построе-

ния полиацетиленовой цепочки исходит из моноацетиленов, чем и объясняется многообразие способов получения полиинов.

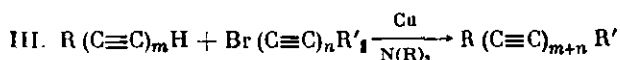
Ввиду того, что природные полиины в большинстве случаев представляют собой несимметричные молекулы, к числу наиболее часто применяющихся методов их синтеза относятся магнийорганический синтез или щелочная конденсация с карбонильными соединениями и различного рода несимметричные конденсации. Поэтому современные методы синтеза полиацетиленовых соединений включают три основные схемы:



(Хунсман [11], Больман [148], Джонс [106, 223]).



(Глязер [4], Байер [2, 3, 244], Больман [148], Джонс [149, 250—252, 314]).



(Ходкевич, Кадио, [146, 336—339]).

Выбор той или иной схемы синтеза зависит от наличия исходных соединений, но, несомненно, наиболее рациональным является более короткий путь, связанный с использованием в качестве исходных веществ доступных в настоящее время диацетиленовых соединений.

Полиацетиленовые соединения — мало стабильные вещества. Устойчивость их резко снижается с увеличением числа сопряженных тройных связей в молекуле. Диацетилен перегоняется при $+10^\circ\text{C}$ без разложения, триацетилен разлагается уже при $-50 \div -20^\circ\text{C}$. Попытки синтеза незамещенных высших полиацетиленов привели к обугливанию исходных соединений [148, 223, 372]. Вследствие этого вряд ли возможно существование этих соединений в природе. Например, ставится под сомнение существование в условиях растительной клетки свободного гексаина, несмотря на большое разбавление и вероятное присутствие стабилизаторов. Предполагается что, гексаин превращается в поликетон [137]. Значительно более устойчивы монозамещенные полиацетилены и особенно дизамещенные [138, 147]. Однако все они в разной степени чувствительны к свету и лучше сохраняются в растворах [274]. Решающее влияние на устойчивость замещенных полиинов оказывает объем и конфигурация заместителей. Арилзамещенные более устойчивы, чем n -алкилзамещенные. Наиболь-

шей устойчивостью обладают полиины с *трет*-бутильным радикалом на концах цепи. Высказано мнение [251] о том, что концевые объемные группы, имеющие цилиндрическую симметрию, препятствуют сближению прямых полиацетиленовых цепей менее чем на 3Å [159]. Показательны в этом отношении температуры плавления и разложения полиинов в зависимости от радикалов (см. табл. 3).

Таблица 3

Температура плавления или разложения (в °C) дизамещенных полиинов [314]

n	$\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{CH}_3$	$t\text{-C}_4\text{H}_9(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{C}_4\text{H}_9t$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{C}_6\text{H}_5$
2	64	130—132	86—88
3	128	70	95
4	85 (разл.)	99—100	113
5	—5 (разл.)	129—130	—
6	—5 (разл.)	140	—
7, 8, 10	—	> 100 (разл.)	Не устойчивы

Моноалкилзамещенные диацетилены — бесцветные, легкоподвижные жидкости с характерным неприятным запахом, хорошо перегоняются в вакууме, выдерживая при этом нагревание до 80°С. На свету и при комнатной температуре быстро разлагаются. Хорошо сохраняются в растворах при охлаждении. Моноарилзамещенные диацетилены (кроме фенилдиацетиленов) — кристаллические вещества, часто разлагающиеся ниже точки плавления. Диалкилзамещенные диацетилены — жидкие или кристаллические продукты, устойчивые при перегонке и при хранении в обычных условиях. Диалкилполиацетилены — кристаллические вещества, разлагающиеся при температурах ниже точки плавления, не взрывчатые. Например, 1,8-диметилсекстетраин-1,3,5,7 возгоняется при 50°С в вакууме (10^{-5} мм). На свету разлагаются, устойчивы при хранении в темноте или в растворах. Диарилзамещенные полиацетилены $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ — кристаллические окрашенные вещества, сравнительно устойчивые (до $n=6$) и не чувствительные к свету. Дифенилоктаин ($n=8$) — красные иглы, очень чувствителен к свету. В темноте при 20°С сохраняется в течение нескольких часов.

Подробные сведения о природных полиацетиленовых соединениях (их выделениях, структуре, биогенезе, химических и биологических свойствах и синтезе) можно найти в работах и обзорных статьях Серенсена, Больмана, Булока, Джонса и др. [1, 133, 138, 147, 251, 274, 305, 314, 365, 373] и в монографии Шивриной [363].

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАЦЕТИЛЕНА

Физические константы

Диацетилен — бесцветный газ с характерным запахом. При охлаждении до -70°C кристаллизуется в бесцветные пластинки с т. пл. $-34,8 \div -35,1^{\circ}\text{C}$. Т кип. $10,3^{\circ}\text{C}$ при 760 мм [10]; $n_D 1,43862$; $n_a 1,43440$; $n_B 1,44898$ при $0,8^{\circ}\text{C}$ [13]. Плотность жидкого диацетилена при разных температурах выражается следующими цифрами [374]:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Плотность
-35	0,780
-25	0,766
-10	0,749
0	0,7364 [13]

Ниже приведены температуры кипения диацетилена при выбранных давлениях [375]:

Давление, мм рт. ст.	Т. кип., $^{\circ}\text{C}$	Давление, мм рт. ст.	Т. кип., $^{\circ}\text{C}$
760	10,33	30	$-49,20$
700	8,07	20	$-53,73$
500	$-0,69$	10	$-61,15$
400	$-6,10$	5	$-68,2$
300	$-12,66$	2	$-77,0$
200	$-26,04$	1	$-83,3$
50	$-43,30$		

Упругость паров диацетилена при разных температурах имеет следующие значения [13, 375]:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление насыщенных паров, мм рт. ст.	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление насыщенных паров, мм рт. ст.
-80	1,4	-30	126,0
-78	1,6	-20	212
-70	4,2	-10	338
-60	11,2	0	519
-50	28,0	$+10$	741
-40	66,0	$+20$	1,40 атм
$-35,5$	93,5	$+30$	1,91 атм

Исследованы некоторые термодинамические свойства диацетилена [375—380]. Теплота образования из элементов, вычисленная по величинам энергии связей в молекуле [379], составляет $104,1 \text{ ккал/моль}$ для температуры 298°K . Теплоемкость c_p диацетилена вычислена на основании спектроскопических данных о частотах колебаний атомов в молекуле и при температурах $298-1000^{\circ}\text{K}$ составляет $17,6 \div 26,6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [376, 377, 381]. Теп-

лота испарения диацетилен $I_{н.т.к.}$ (т. кип. $10,3^{\circ}\text{C}$) имеет величину $5,58 \text{ ккал/моль}$, а $L_{298} = 5,41 \text{ ккал/моль}$ [375]. Расчетная температура диацетилен-кислородного пламени составляет 3600°C , благодаря чему диацетилен и газовые смеси, богатые диацетиленом, могут быть использованы при сварке, наплавке и напылении тугоплавких металлов и сплавов [65].

Очистка, идентификация и анализ диацетилена

Выбор способа очистки диацетилен зависит от метода получения и цели его использования. Диацетилен, образующийся при пиролизе природного газа, достаточно хорошо очищается с помощью низкотемпературной перегонки. Этим способом очистки пользуются как в лабораторной, так и промышленной практике. Очищенный таким образом диацетилен обладает степенью чистоты, требуемой при физико-химических исследованиях [10]. Этим же способом пользуется в промышленности для выделения диацетилен и винилацетилен из смеси их с ацетиленом [50]. Метод селективного растворения для выделения ацетилен, его гомологов и диацетилен из газовой смеси [50, 62, 63] в настоящее время широко применяется на заводах. В качестве растворителей для этого используются метанол, диметилформамид, N-метилпирролидон, ацетон, керосиновые фракции нефти и др. При этом, однако, необходимо учитывать возможность взаимодействия диацетилен с растворителем, как это имеет место в случае N-метилпирролидона-2 [382—384]. При пропускании диацетилен через N метилпирролидон-2 при охлаждении образуется устойчивый кристаллический комплекс, в котором молекулярное отношение диацетилен к метилпирролидону равно 1:1. Этот комплекс при нагревании до $30-50^{\circ}\text{C}$ распадается с образованием диацетилен, что было использовано для выделения его в чистом виде из смеси с моноацетиленами. Так, исходная газовая смесь, полученная при электродуговом крекинге углеводородов, содержала ацетилен — $38,4 \text{ мол.}\%$, метилацетилен — $16,4 \text{ мол.}\%$ и диацетилен — $45,1 \text{ мол.}\%$. После пропускания этой смеси через N-метилпирролидон-2 при 0°C до образования кристаллов отходящий газ имел следующий состав: ацетилен — $55,7 \text{ мол.}\%$, метилацетилен — $42,2 \text{ мол.}\%$ и диацетилен — $2,1 \text{ мол.}\%$. При нагревании кристаллического комплекса до 40°C образуется газ, содержащий $96,1 \text{ мол.}\%$ диацетилен. Повторная обработка дает совершенно чистый диацетилен.

Для выделения диацетилен из смеси с винилацетиленом последний можно связать хлористым водородом в условиях, при которых диацетилен не реагирует с ним [29].

Если диацетилен получают дегидрохлорированием дихлорбутина, то метод очистки определяется его целевым назначением. Для синтетических целей вполне удовлетворительные результаты дает последовательное пропускание диацетилен через раствор

щелочи, колонку с хлористым кальцием и конденсирование его в змеевиковой ловушке, охлаждаемой до $-30 \div -40^\circ \text{C}$ [117, 125, 126]. При этом щелочь улавливает побочные продукты, образующиеся при дегидрохлорировании дихлорбутина [104], а хлористый кальций освобождает диацетилен от следов увлекаемого метилового спирта и влаги.

Однако для физических и физико-химических исследований такая очистка диацетилена недостаточна. Даже после двухкратной перегонки диацетилена в нем остаются следы хлорпроизводных [104, 111]. В этом случае эффективной оказывается хроматографическая очистка диацетилена в газовой фазе. Диацетилен дважды пропускают через трубку с трикрезилфосфатом, после чего он не содержит примесей (контроль по масс-спектрометру), потери же его при этом незначительны (выход 93%) [111]. Этот метод был применен и для очистки значительных количеств жидкого диацетилена (до 10 и более граммов) [51, 385]. Для этого жидкий диацетилен продавливался азотом через хроматографическую колонку длиной 2—3 м с внутренним диаметром 30 мм, заполненную гранулами (размер 1—2 мм) диатомитового кирпича, пропитанного дибутилфталатом (30% от веса носителя). При скорости азота 2 л/мин диацетилен начинал выделяться через 35—40 мин. после начала продувания колонки азотом, а примеси хлорпроизводных — только через 110—115 мин. Контроль за ходом десорбции производился с помощью интерферометра ИТР-1.

Для идентификации диацетилена могут быть использованы как химические, так и физические методы. В основу способа идентификации диацетилена в присутствии ацетилена (Стрижевский и Чехович [64]) положена большая разница в скорости взаимодействия их с водно-аммиачным раствором окиси меди. Диацетилен сразу образует темно-бурый осадок, в то время как ацетилен — только через продолжительное время. Чувствительность метода — до 0,13 мг диацетилена при разбавлении его водой 1:30000. Метод может быть применен также для открытия однозамещенных диацетиленов в присутствии ацетиленовых соединений.

Для идентификации ацетиленовых углеводородов в настоящее время широко используются спектроскопические методы. Заслуживает внимания хроматографический анализ диацетилена и ацетилена в присутствии монозамещенных ацетиленов. Метод основан на различной окраске медных солей диацетилена и ацетилена и позволяет обнаружить 0,1—0,5 мг ацетилена [386]. Для количественного определения диацетилена, а также моновинилацетилена в смесях с другими ацетиленами существует ряд методов [387]. Метод, основанный на понижении температуры замедления смеси в связи с уменьшением содержания в ней диацетилена, дает возможность определять диацетилен с точностью $\pm 1,0\%$. Специфический для диацетилена метод количественного определения его заключается в выделении никелевой соли диметилглиоксима: диацетилен в присутствии окиси ртути и трехфтористого

бора в растворе трихлоруксусной кислоты образует с этиленгликолем ацеталь, превращающийся под влиянием солянокислого гидроксилamina в диметилглиоксим, который и осаждается в виде соли никеля. Разработана также модификация этого метода для совместного определения диацетиленa и винилацетиленa.

Другой специфический для диацетиленa метод количественного определения его в смесях основан на реакции его с водно-аммиачным раствором цианида двухвалентного никеля [388] и заключается в осаждении и взвешивании комплексной соли диацетиленa. Среди прочих методов следует упомянуть аргентометрическое титрование, а также колориметрическое определение диацетиленa при содержании его в смесях в количествах менее 2% [387].

Растворимость диацетиленa

Диацетилен хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, спиртах, серном эфире и углеводородах. Один объем воды при 25°С растворяет 4,66 объемов диацетиленa (ацетиленa только 0,93 объема); один объем насыщенного раствора хлористого натрия растворяет 0,997 объема диацетиленa (ацетиленa 0,32) [13, 152, 389].

Подробно исследована растворимость диацетиленa в метаноле, диметилформамиде, воде, жидком аммиаке, ацетоне, углеводородах. Пайдены закономерности процесса растворения диацетиленa в солянокислых растворах хлористой меди в зависимости от их состава, температуры и парциального давления диацетиленa [389a]. Изучение растворимости ацетиленa, метилацетиленa, винилацетиленa и диацетиленa имеет большое значение при выборе наиболее выгодных условий очистки и разделения этих углеводородов, образующихся при пиролизе природного газа. Такими условиями являются низкая температура и высокое равновесное давление компонентов газовой смеси. Метанол и *n*-октан удовлетворяют этим требованиям и поэтому являются хорошими селективными растворителями для указанных целей. В самом деле, растворимость диацетиленa в метаноле при 0°С в 80 раз, а при — 20°С в 100 раз больше, чем растворимость ацетиленa [44]. Растворимость диацетиленa в *n*-октане при температурах от — 55 до 10°С в 20—30 раз более растворимости ацетиленa [390]. Хорошим растворителем ацетиленовых углеводородов является осветительный керосин [391], который применяется для удаления их из газов термического крекинга промыванием последних при — 10 ÷ — 40°С. Эффективность использования керосина для этих целей объясняется тем, что растворимость ацетиленовых углеводородов в нем резко возрастает с понижением температуры.

Ряд работ советских ученых посвящен изучению растворимости диацетиленa в различных веществах и исследованию равновесия в системах, содержащих диацетилен. Полученные данные позволили определить значения теплот растворения и исследовать некоторые термодинамические свойства растворов диацетиленa.

Подробно изучена растворимость диацетиленов, метил- и винилацетиленов в метаноле, определены теплоты растворения в метаноле этих углеводородов (Брауде, Шахова и сотр. [392]): для диацетиленов 6700 кал/моль, для метилацетиленов 5400 кал/моль и для винилацетиленов 6200 кал/моль. Исследована также растворимость этих углеводородов в системе диметилформамид—вода при температурах от 25 до 140° С в пределах давлений, встречающихся на практике [392]. Растворимость диацетиленов в диметилформамиде очень велика и составляет 0,4 мол. доли в растворе при 25° С и 200 мм. рт. ст. В системе диметилформамид—вода растворимость диацетиленов очень сильно зависит от содержания воды и от давления и не может быть описана одним уравнением. Изучение растворимости в системе жидкий аммиак—диацетилен при температурах —35, —40, и —44,4° С позволило приближенно определить значения теплоты растворения диацетиленов в жидком аммиаке (11 000 кал/моль) и аммиака в диацетилене (8000 кал/моль) [393, 394]. При исследовании фазовых равновесий и объемных соотношений в системах ацетон—диацетилен в температурных пределах от +15 до —40° С была определена теплота растворения диацетиленов в ацетоне, значение которой в исследованном интервале температур составляет 10 300 кал/моль [374]. Изучена также растворимость диацетиленов, метил- и винилацетиленов в N-метилпирролидоне-2 и его водных растворах в пределах от 20 до 120° С [395], в n-октане в пределах от —55 до 10,0° С при давлении до 760 мм рт. ст. [390] и в тетраэтилдиамиде глутаровой кислоты [395a].

Взрывные свойства и горючесть диацетиленов

Основными компонентами так называемой «фракции высших ацетиленов», получающейся при производстве ацетиленов дуговым способом или термоокислительным пиролизом углеводородов, является диацетилен, винилацетилен и метилацетилен. Количество диацетиленов в этой фракции по объему почти в два раза больше, чем винил- и метилацетиленов вместе взятых. Свойства винил- и метилацетиленов в настоящее время хорошо изучены и техника безопасности при их переработке достаточно ясна. Наименее изучен в этом отношении диацетилен, что и является основным препятствием для развития его химической переработки. Молекула диацетиленов обладает значительной ненасыщенностью и, как ацетилены, диацетилен относится к эндотермическим соединениям, склонным к взрывному распаду при нагревании или действии электрической искры. Для определения безопасных условий производства [396], очистки, хранения и переработки ацетиленовых углеводородов и их смесей, а также для установления правил безопасности при работе с диацетиленом в лаборатории большое значение имеет исследование взрывных свойств индивидуальных ацетиленовых

углеводородов и их смесей, а также условий их полимеризации. Обычно диацетилен описывают как вещество, быстро полимеризующееся, иногда со взрывом, как в жидком, так и в газообразном состоянии, в чистом виде или в растворах и смесях с другими газами. Еще первые исследователи [6, 13, 20, 397] диацетилена наблюдали полимеризацию со взрывом жидкого диацетилена в присутствии воздуха при 0°C или при хранении его в течение недели в запаянной ампуле при комнатной температуре. Образующийся при этом полимер диацетилена представлял собой аморфный порошок коричневого цвета, нерастворимый в органических растворителях и не плавящийся при 350°C ; он разлагался со взрывом при дальнейшем нагревании или продолжительном хранении. Отмечена также полимеризация со взрывом жидкого диацетилена при температурах, близких к температуре кипения, и устойчивость его при -25°C [106, 127, 398]. Описаны случаи полимеризации газообразного диацетилена [10, 13], когда его полимер покрывает стенки сосуда в виде блестящих пластинок. В заводских условиях газовые смеси, содержащие до 12% диацетилена считаются взрывоопасными, так как от удара или искры диацетилен взрывает уже при температуре близкой к 10°C [12]. Высказано мнение о том, что продукты пиролиза метана содержат небольшие количества триацетилена (до $0,1 \text{ г/лм}^3$), который будучи еще менее устойчив, чем диацетилен, легко образует полимеры и ускоряет полимеризацию диацетилена [11, 48, 399]. Для предохранения диацетилена от взрыва при хранении рекомендуются применение индифферентных разбавителей, имеющих близкие к диацетилену температуры плавления или кипения [400]. Допустимая разница в температуре плавления диацетилена и разбавителя должна составлять $\pm 50^{\circ}\text{C}$ (лучше $\pm 30^{\circ}\text{C}$). Для винилацетилена и диацетилена рекомендуются следующие разбавители: пропан, пропилен, бутан, бутилен, пентан, амилен, уксусная кислота, хлористый этил, бромистый метил, аммиак и сернистый газ. Жидкий диацетилен, смешанный с бутаном в отношении 1 : 1, может быть нагрет до 220°C без опасности взрыва (давление при этом достигает 160 атм), в то время как неразбавленный диацетилен взрывает уже при 60°C (при давлении $6,5 \text{ атм}$) [400]. Лучше всего хранить диацетилен в твердом состоянии при температурах от -30 до -78° , еще лучше в вакууме [111].

Описанные факты представляют собою отдельные наблюдения исследователей, имевших эпизодическое соприкосновение с диацетиленом, чем и объясняется некоторая противоречивость приведенных сведений.

Систематическое исследование взрывного распада высших ацетиленовых углеводородов впервые было предпринято советскими учеными [48, 51, 64—66, 401—403]. В связи с развитием в СССР производства ацетилена пиролизом углеводородного сырья было необходимо исследовать взрывоопасность газообразного диацетилена и его смесей с другими газами.

Таблица 4

Влияние разбавителей на взрывной распад газообразного диацетилен, инициированный индукционной искрой [48]

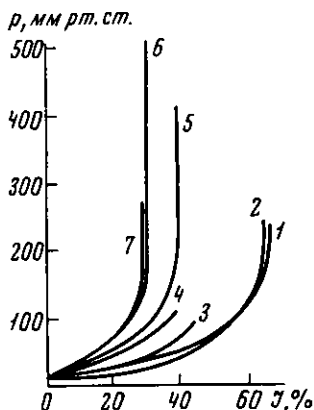
Флегматизатор	Критическое содержание диацетилена, объемн. %			Флегматизатор	Критическое содержание диацетилена, объемн. %		
	200 мм	400 мм	760 мм		200 мм	400 мм	760 мм
Аргон	38	25	18	Пропан	69	62	60
Гелий	43	33	27	Бутан	74	68	68
Водород	47	36	30	Гексан	36	70	—
Азот	38	27	23	Ацетилен	33	26	17
Оксись углерода	45	36	30	Винилацетилен	35	23	15
Двуокись углерода	47	40	35	Метилацетилен	45	36	32
Аммиак	45	38	37	Бензол	55	—	—
Метан	49	45	39	Метанол	50	—	—

Впервые были изучены пределы взрывного распада диацетилена и его смесей с азотом, метаном, водородом, углекислотой, окисью углерода, ацетиленом и аммиаком при атмосферном давлении и 20—25°С (Муший, Мошкович, Печенежская, Попова и Могилевская [401]) в стеклянной установке [404]. Оказалось, что при инициировании искрой взрывной распад чистого газообразного диацетилена происходит лишь при давлении выше 30 мм рт. ст. Добавление перечисленных газов флегматизирует взрывной распад диацетилена при общем давлении 700 мм рт. ст. и содержании диацетилена от 25 до 39%. Наибольшее флегматизирующее действие оказывает природный газ и углекислота. Изучено флегматизирующее влияние на взрывной распад диацетилена (те же авторы и Костюк [402]), пропана, бутана, гексана, метанола, бензола, винил- и метилацетилена и их смесей, а также аргона и гелия. Результаты исследования показали, что подбором соответствующих добавок, эффект которых повышается с увеличением их теплоемкости, взрывной распад диацетилена может быть предотвращен в довольно концентрированных смесях. Так, в смесях диацетилен—пропан взрывной распад диацетилена от электрической искры возможен при содержании диацетилена от 60 объемн. % и выше. Смесей диацетилена с бутаном при атмосферном давлении не взрывоопасны при содержании диацетилена до 68 объемн. % (см. табл. 4).

Для диацетилена характерно достижение предельной концентрации разбавления, при которой дальнейшее увеличение парциального давления диацетилена не приводит к образованию взрывоопасных смесей. Это хорошо видно на рис. 1 [51].

Рис. 1. Зависимость критического парциального давления диацетилен (p) от содержания флегматизаторов (J , %)

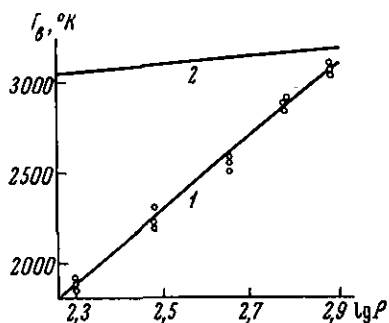
1 — CO_2 ; 2 — CH_4 ; 3 — CH_3OH ;
4 — C_2H_6 ; 5 — C_3H_8 ; 6 — $\text{C}_4\text{H}_{10-n}$
7 — $\text{C}_4\text{H}_{10-n}$



В тройной смеси диацетилен — метилацетилен — винилацетилен содержание диацетилена при атмосферном давлении допустимо до 32 объемн. %.

Изучалось также влияние паров четыреххлористого углерода на взрывной распад диацетилена и его смесей с водородом, а также зависимость от давления (до 1 атм) концентрационных пределов взрываемости трехкомпонентных смесей диацетилена (Муший, Мошкович, Печенежская, Попова, Могилевская, Костюк, Багров, Стрижевский [51, 402, 403]). Найдено, что у богатых горючим смесей диацетилен — метилацетилен — воздух и диацетилен — метан — воздух, пределы взрываемости при 1 атм не зависят от содержания воздуха при его концентрации до 50%, из чего следует, что замена значительной части горючего воздухом не влияет на взрывоопасность образующейся смеси. Этот вывод имеет большое практическое значение. Он означает, что подсос ограниченных количеств воздуха в аппараты, содержащие смесь высших ацетиленов, не создает существенной опасности и позволяет установить допустимые концентрации состава при утечке их в атмосферу. Полученные данные использованы при составлении рекомендаций по безопасному сбросу на факел неиспользующейся в настоящее время фракции «высших ацетиленов».

Были исследованы закономерности самовоспламенения диацетилена при его распаде методами напуска и быстрого нагревания в специальной установке (Мошкович, Розловский и Стрижевский [51, 405]). В результате найдено, что в диапазоне давлений 20—800 мм рт. ст. критическая температура самовоспламенения при распаде диацетилена изменяется от 1000 до 470° К (для сосуда диаметром 30 мм). Температура воспламенения диацетилена при атмосферном давлении ниже, чем у ацетилена, на 350—400° С; при этом материал реактора практически не влияет на процесс самовоспламенения диацетилена, что говорит в пользу теплового механизма взрыва и гомогенного характера реакции. Определена также скорость пламени распада диацетилена и кри-



Р и с. 2. Зависимость фактической температуры горения (T_b) от давления

1 — вычисленная по μ ; 2 — вычисленная по термодинамическим данным для адиабатического сгорания

тические диаметры гашения его. Характерным для пламени диацетиленов является значительное изменение температуры горения в зависимости от давления. На рис. 2 показана зависимость фактической температуры горения T_b от давления, вычисленная по соответствующим значениям коэффициента расширения μ по формуле:

$$\mu_2 - \mu_1 = 7,3 \lg (P_2/P_1),$$

где μ_2 и μ_1 соответствуют давлениям P_2 и P_1 .

Температуры рассчитывались соответственно по значению коэффициента расширения μ , который определялся методом бомбы постоянного давления [405]. Решение указанных вопросов дает возможность рационального выбора технических огнепреградителей на заводах.

Изучена также возможность образования пламени распада при поджигании реальной технологической смеси «высших ацетиленов». Смесь содержала около 32% диацетилена. В нормальных условиях ни в одном из опытов не возникало стационарного пламени как с реальной смесью, так и со смесью, разбавленной природным газом или синтез-газом.

На основании полученных данных при изучении закономерностей воспламенения диацетилена и его искусственных и реальной смесей считается допустимым, что для безопасной транспортировки технической фракции «высших ацетиленов» достаточно 2—3-кратного разбавления ее природным газом.

Как упоминалось выше, диацетилен, образующийся при окислительном пиролизе или электрокрекинге углеводородов, предложено извлекать из газовых фракций низкотемпературной перегонкой их или с помощью селективного растворения в органических растворителях при низких температурах. В результате получают или жидкий диацетилен или его растворы, безопасное хранение и транспортировка которых невозможны без изучения их взрывных свойств.

При сохранении жидкого диацетилена в чистом виде при 0°C в темноте [127] в течение более часа диацетилен сохранялся без

изменений. Лучшим ингибированием авторы считают замораживание при -30°C в атмосфере азота, так как после хранения при той же температуре, но в атмосфере воздуха, диацетилен не выдерживал перегонки и разлагался со взрывом, вероятно вследствие образования перекисных соединений. Попытки стабилизации растворов диацетилена добавлением пиридина, гидрохинона, фенил- β -нафтиламина, дифенилпикрилгидразина оказались безуспешными. 10%-ные растворы диацетилена в ацетоне и ксилоле при $-20 \div -35^{\circ}\text{C}$ в атмосфере азота могут сохраняться без изменения в течение 4 час. При $+10^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов из этих растворов выпадает осадок полимера диацетилена. Выделенный полимер устойчив к замораживанию, удару и медленному нагреванию. При нанесении его на металлическую пластинку, нагретую до 200°C , полимер улетучивался.

При обстоятельном изучении взрывных свойств жидкого диацетилена и его растворов (Мошкович, Муший, Гринберг и Стрижевский [48, 51, 406]) было установлено, что жидкий диацетилен легко взрывает при поджигании высоковольтным разрядом или путем переплавления проволоки электрическим током при температурах от -20 до $+20^{\circ}\text{C}$. Падение груза весом 7 кг с высоты 0,5—0,9 м на ампулу с жидким диацетиленом, а также падение такой ампулы на каменный пол с высоты около 1 м всегда сопровождается взрывом.

Эти же авторы изучали границы взрываемости жидких смесей диацетилена с бутаном при 20°C . При любом способе поджигания такие смеси не были взрывчатыми при содержании в них диацетилена до 60 мол. %.

При наполнении баллонов пиролизным ацетиленом важно знать границы взрываемости системы диацетилен—активированный уголь—ацетон. Было установлено [406], что такие смеси являются взрывчатыми только при содержании диацетилена в них свыше 33 вес. %. Так как к моменту перезарядки ацетиленовых баллонов общее количество накопленного диацетилена в нем составляет 0,9% от суммарного веса ацетона и угля в баллоне (даже если весь диацетилен остается в баллоне) эта концентрация является безусловно ниже взрывоопасной.

При исследовании закономерностей взрывного распада диацетилена, его самовоспламенения и скорости распространения пламени необходимым этапом оказывается изучение реакций, происходящих при нагревании диацетилена и его смесей в широком интервале температур. Основными конечными продуктами пиролиза диацетилена являются этан, этилен, ацетилен, винилацетилен, водород и твердый углерод, содержание которых зависит от температуры и других условий реакции. Кинетика термического распада диацетилена изучалась в потоке гелия, азота и других газов с содержанием диацетилена от 0,1 до 25 мол. % в смеси при общем давлении, равном атмосферному и температурах от 637 до 1670°K [407—411].

Полученные различными исследователями данные, как о порядке реакции, так и о ее характере противоречивы и не дают возможности однозначно описать этот процесс даже в узких температурных пределах. Одни авторы считают, что пиролиз диацетиленов имеет гомогенный характер и описывают его как реакцию 1-го порядка [409], другие авторы [51, 410], не отрицая гомогенного характера реакции, описывают ее уравнением 2-го порядка. Высказано мнение [411] о том, что при пиролизе диацетилена, который авторы считают реакцией 1-го порядка, протекают две реакции: гомогенная (до образования углеводородов) и гетерогенная (быстрый распад до углерода и водорода). По-видимому этот весьма чувствительный к малейшему изменению условий процесс еще недостаточно изучен.

Полимеризация диацетилена

Систематическое исследование полимеризации диацетилена в жидком и газообразном состоянии, а также в растворах или смесях с другими газами было предпринято лишь в последние годы. Выяснение условий полимеризации газообразного диацетилена необходимо для предупреждения этого процесса при химической переработке фракции высших ацетиленов, получаемой при производстве пиролизного ацетилена.

Изучена низкотемпературная полимеризация газообразного диацетилена и его смесей с другими газами при 25 и 100°С при различных начальных давлениях (Мошкович, Владзиевский, Денчик, Мушый, Розловский [412]) и найдено, что при 25°С и начальном давлении до 500 мм рт. ст. газообразный диацетилен не изменяется в течение более 55 суток. При давлении выше 570 мм рт. ст. и той же температуре полимеризация начинается после 15—30 суток, а при 100°С — через 2—3 часа.

Изучение кинетики полимеризации газообразного диацетилена показало, что в основном реакция протекает гомогенно, скорость гетерогенной реакции становится значительной лишь в присутствии окисленного железа. Считают, что грубто-реакцию полимеризации диацетилена в широком диапазоне температур можно рассматривать как реакцию второго порядка с константой скорости $K = 1,24 \cdot 10^9 \exp(-16700/RT)$ см³/моль·сек [51, 402]. Разбавление диацетилена водородом или воздухом в количестве 10—30% подавляло полимеризацию при комнатной температуре и начальном давлении 635 мм рт. ст., разбавление ацетиленом мало влияло на процесс. Так как полимеризация газообразного диацетилена происходит при сравнительно высоких парциальных давлениях его в смеси, то, по мнению авторов, она невозможна в трубопроводах продуктов пиролиза и товарного ацетилена, содержащих около 3 и 0,01% диацетилена соответственно.

Полимеризация диацетилена возможна при транспортировке фракции «высших ацетиленов», содержание диацетилена в которой

может достигать 55%; в этом случае необходимы специальные меры для ее предупреждения. С целью выяснения возможности накопления «высших ацетиленов» в баллонах с пиролизным ацетиленом, было предпринято изучение распределения и содержания примесей в баллоне в зависимости от снижения в нем давления (Стрижевский и сотр. [66, 67, 389]). Установлено, что при наполнении баллона распределение примесей происходит аналогично тому, как это имеет место в колонке газо-жидкостного хроматографа; определены правила отбора средней пробы газа. Кроме того, установлено, что по мере снижения давления в баллоне содержание примесей в выходящем ацетилене увеличивается. Диацетилена остается в баллоне больше других газов (до 66% от общего содержания всех примесей), однако для полимеризации его концентрация остается низкой.

Полимеры, полученные из газообразного диацетилена, — это твердые продукты, нерастворимые в воде, ацетоне, метиловом спирте, бензоле и невзрывающиеся при ударе на копре (7 кг с высоты 880 мм). Интересно, что при нагревании полимеров из чистого диацетилена на металлической пластинке приблизительно до 300°C, последние воспламеняются, в то время как полимеры из диацетилена, разбавленного 22—28% ацетиленом, только обугливаются. Однако и в том и в другом случаях полимеры, полученные из газообразного диацетилена, не взрывоопасны.

Изучение условий хранения и полимеризации жидкого диацетилена имеет особенно важное значение для химиков-синтетиков, использующих диацетилен в качестве исходного вещества чаще всего в жидком виде или в растворах. Жидкий диацетилен при хранении в стеклянных ампулах при 20—25°C заметно желтеет уже через 1—1,5 часа. Спустя сутки он превращается в черную жидкость, а через 10 суток — в твердую массу, которая после 3-месячного хранения переходит в стекловидный продукт [51, 406]. Особенностью продуктов полимеризации жидкого диацетилена является то, что способность к взрывному распаду у них зависит от возраста полимера и не зависит от его количества. Продукты, выдержанные в условиях полимеризации в течение 15—20 суток, разлагаются со взрывом при ударе на копре с высоты 1 м или от действия электрической искры. Полимеры с «возрастом» более 20 суток в этих условиях не взрывают, однако после 10—15-минутного пребывания на воздухе они становятся очень взрывчатыми (даже под водой). На более старые полимеры (полимеризация свыше 3 месяцев) пребывание на воздухе не оказывает подобного влияния. Авторы объясняют это тем, что более «молодые» продукты полимеризации сохраняют некоторую химическую активность и за счет имеющихся в их молекулах ненасыщенных или непрочных связей они взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя перекисные соединения. При дальнейшем старении полимера завершается процесс «сшивания» молекул промежуточных соединений, что приводит к упрочнению продукта. Этому

способствуют и молекулы ингибитора, которые присоединяются по месту ненасыщенных связей, делая полимеры более инертными, и, следовательно, менее взрывоопасными. Однако на полимеризацию жидкого диацетиленов эти ингибиторы практически не влияют.

Полимеризация чистого диацетилена подавляется при его замораживании. Так, при хранении в течение года образцов диацетилена (чистого и с примесями хлорсодержащих соединений) при -50 — -78°C в вакууме потери, связанные с полимеризацией, были очень незначительными [111]. Все продукты полимеризации жидкого диацетилена горючи; они легко вспыхивают при поджигании или нагревании на металлической пластинке [51]. Полимеры с «возрастом» более 3 месяцев, полученные из жидкого диацетилена, обладают некоторой электропроводностью, что характерно для высокомолекулярных продуктов, содержащих сопряженные тройные связи [413].

Значительно медленнее полимеризуется диацетилен в растворах. Имеется патентное указание [414] на возможность полимеризации диацетилена в растворе диметилформамида при нагревании. Реакция происходит экзотермически и приводит к образованию твердого продукта коричневого цвета, который используется для получения из него поверхностноактивных порошков, обладающих большой абсорбционной способностью.

При изучении полимеризации диацетилена при комнатной температуре в растворе ацетона (Мошкович, Муший, Гринберг и Стрижевский [51, 406]) обнаружено, что после 3-месячного хранения в запаянной ампуле 7,4%-ного раствора диацетилена из последнего выпадал хлопьевидный осадок полимера. Ни полимер, ни раствор над ним при поджигании электрическим разрядом не взрывались. Выделенный полимер представляет собою желтовато-коричневый аморфный порошок, спокойно сгорающий на воздухе при нагревании на металлической пластинке.

Несмотря на то, что полимеры диацетилена, образующиеся в растворах, не являются взрывоопасными, все же их образование не желательно, так как оно может привести к засорению аппаратуры. Для предотвращения полимеризации диацетилена, растворенного в бутиролактоне, ацетоне, диметилформамиде, метилпирролидоне и других растворителях, рекомендуется применение различных ингибиторов, количество которых колеблется от 0,1 до 2%. В качестве таких агентов применяют метиленовую синь, *m*- и *n*-диаминобензолы, нитриты щелочных металлов, гексаметилентетрамин, бензидин, анилин, хинолин, пиколин, пиридин и водный раствор 2-винилпиридина [415—418]. С целью подавления полимеризации диацетилена в водных растворах рекомендуется обработка последних органическими или минеральными кислотами. Хорошо ингибируют полимеризацию добавки 0,02% соляной или 0,25% уксусной кислоты [419].

Техника безопасности при работе с диацетиленом

Общие рекомендации для хранения диацетилена и работы с ним

Жидкий диацетилен можно хранить при $-30 \div -70^\circ \text{C}$ над стабилизатором или в вакууме или в атмосфере азота.

В виде разбавленных растворов в ацетоне или бутане над стабилизатором диацетилен может храниться при комнатной температуре.

Газообразный диацетилен в чистом виде можно хранить только при давлении ниже 30 мм рт. ст., а при атмосферном давлении — только в смеси с другими газами (с пропаном и бутаном при содержании диацетилена до 50%).

Хранить диацетилен и его смеси при комнатной температуре только в абсолютно безопасных условиях (отсутствие источников тепла, воспламенения, возникновения электрической искры или детонирующего удара, предохранение от падения или сотрясения сосуда с диацетиленом и т. д.) не более 2—3 суток.

Вблизи источника воспламенения опасность взрыва представляют смеси диацетилена с азотом, метаном, водородом, углекислотой и другими газами с содержанием диацетилена в них свыше 20%, а с воздухом — свыше 1,5% диацетилена.

При работе с диацетиленом надо иметь в виду, что жидкий диацетилен разлагается со взрывом под влиянием электрической искры при -20°C и выше.

Заметная полимеризация жидкого диацетилена, запаянного в ампулы, начинается при температурах от 0°C до комнатной через 1—2 часа. После 15—20 суток образуется твердый полимер, разлагающийся со взрывом при ударе, растирании или под влиянием электрической искры. Полимеры с «возрастом» более 3 месяцев не взрывоопасны.

Газообразный диацетилен при комнатной температуре разлагается со взрывом под влиянием электрической искры только при давлениях выше 30 мм рт. ст.

Газовые смеси с CO_2 , H_2 , NH_3 , CO , N_2 , содержащие до 25—30% диацетилена, не взрывают от электрической искры при давлениях около 700 мм рт. ст.

Смеси с пропаном или бутаном, содержащие до 60% диацетилена, не взрывают даже при атмосферном давлении.

При нагревании чистого диацетилена до 60°C он разлагается со взрывом при давлении выше 6 атм.

Смеси диацетилена с пропаном или бутаном, содержащие до 50% диацетилена, могут быть нагреты до 220°C при общем давлении 60 атм без опасности взрыва.

Полимеризация газообразного диацетилена при комнатной температуре и давлении 500—570 мм рт. ст. начинается после хранения его в этих условиях в течение одного месяца, а при 100°C — через 2 часа.

Полимеры, получающиеся из газообразного диацетилена или его смеси с другими газами, не взрывоопасны (не взрываются от удара, растирания, нагревания или электрической искры).

Газообразный диацетилен можно хранить в смеси с азотом (не выше 15% диацетилена) в газометре, заполненном раствором азотнокислого натрия или насыщенным раствором CaCl_2 [48].

Во избежание несчастных случаев при работе с диацетиленом в соответствии с «Инструкцией по технике безопасности в лабораториях ИОХ АН СССР и Иркутского ИОХ СО АН СССР» установлены следующие условия обращения с диацетиленом.

Общие условия техники безопасности при работе с диацетиленом

1. Работа с диацетиленом разрешается только в атмосфере инертного газа (азота), очищенного от следов кислорода пропусканием через 2—3 склянки Тищенко с щелочным раствором пирогаллола (раствор приготавливают смешением 150 г КОН и 120 г воды с 20 г пирогаллола, взболтанного с 45 мл воды). Раствор пирогаллола в склянках Тищенко должен заменяться свежим через каждые 3—4 дня работы с диацетиленом.

2. Все операции с жидким, газообразным диацетиленом и с его растворами проводятся только за защитным экраном из безосколочного стекла при защите лица маской из плексигласа.

3. Воспрещается хранение и работа с нестабилизированным диацетиленом или не разбавленным инертными растворителями.

Для подавления полимеризации диацетилена в растворах применяют следующие стабилизаторы: гексаметиленetetрамин (0,1—1%), бензидин (0,1—1%), *n*-фенилендиамин (0,1—1%), нитрит натрия (1—2%), метиленовая синь или 1,10-фенантролин.

4. Запрещается брать в руки ловушки с жидким диацетиленом. Для этой цели следует применять держатели специального устройства.

5. Для разбавления диацетилена разрешается применять только инертные очищенные сухие растворители, не содержащие перекисей.

6. Взвешивание диацетилена допускается только в кристаллическом состоянии, т. е. когда он охлажден до -40° С или ниже. Взвешивание ловушки с кристаллическим диацетиленом допускается только при соблюдении следующих условий:

- а) ловушки должны быть заранее тарированы;
- б) весы должны находиться около прибора с диацетиленом;
- в) перед взвешиванием охлажденную ловушку с кристаллическим диацетиленом вынимают из сосуда Дьюара, затем отсоединяют от каучукового шланга, соединяющего ловушку с атмосферой азота, взвешивают, снова присоединяют тот же шланг и ловушку помещают в сосуд Дьюара. Операция с момента извлечения ловушки из сосуда Дьюара до момента опускания ее обратно, после взвешивания, не должна занимать более 3 мин.

Техника безопасности при получении диацетилена

Независимо от способа получения диацетилена сама реакция должна проводиться в атмосфере азота. Отбор диацетилена должен производиться в токе азота в ловушку, куда помещен инертный растворитель в количестве не менее одного объема на один объем диацетилена (в качестве растворителя разрешается применять предельные углеводороды, например, жидкий бутан, а также метанол, диоксан, серный эфир). Вместо растворителя допускается применять один из указанных выше стабилизаторов, который заранее вводится в ловушку. Запрещается помещать в ловушку более 10 г диацетилена. Собираание диацетилена в газометр допускается в смеси с азотом в отношении 1 : 4 на срок не более одного рабочего дня, в количестве не свыше 10 л смеси. Запирающей жидкостью газометра должен служить 1—2%-ный раствор нитрита натрия в воде.

Техника безопасности при хранении диацетилена

Хранение ловушек с твердым стабилизированным диацетиленом допускается только в сосудах Дьюара, наполненных раствором сухого льда в ацетоне, чтобы ловушки посредством каучукового шланга сообщались с атмосферой азота, очищенного от примеси кислорода щелочным раствором пирогаллола. Запрещается входные и выходные трубки ловушки погружать в ох-

ладительный раствор во избежание закупорки кристаллическим диациетиленом. Сосуд Дьюара с диациетиленом должен находиться за защитным экраном. Хранение ловушек с диациетиленом более суток запрещается.

Хранение ловушек с раствором диациетилена допускается в сосудах Дьюара, наполненных охлаждающей смесью льда и соли в том случае, если температура кипения растворителя не ниже 50°C .

Ловушки должны сообщаться посредством каучукового шланга с газометром, наполненным азотом, при открытом кране верхнего резервуара газометра.

Хранение диациетилена в газометре допускается только в смеси с азотом в отношении 1 : 4, в количестве не более 10 л смеси газов при открытом кране верхнего резервуара газометра, в котором запорной жидкостью служит 1—2%-ный раствор нитрита натрия. Газометр должен находиться за защитным экраном. Продолжительность хранения диациетилена должна быть не более одного рабочего дня. Непользованный диациетилен после разбавления его ацетоном или другими растворителями выливается в землю в отведенном для этого месте.

Техника безопасности при проведении химических реакций с диациетиленом

При проведении химических реакций при температурах ниже 50°C диациетилен вводят в реакционную колбу через капельную воронку, снабженную охлаждающей рубашкой, наполненной ледяной водой, в виде смеси с инертным растворителем в соотношении диациетилен — растворитель не менее 1 : 1.

При проведении реакций при температурах выше 50°C диациетилен в смеси с инертным растворителем вытесняют из ловушки в реакционную колбу через трубку, опущенную до дна колбы, посредством азота, очищенного от кислорода. В этом случае инертный растворитель должен иметь температуру кипения, близкую к температуре кипения диациетилена. Диациетилен может вводиться в реакционную колбу и без растворителя; в этом случае он обязательно должен быть стабилизированным. Ловушка должна быть заключена в металлическую сетку и при помощи держателя помещаться в водяную баню для испарения диациетилена. Максимально допустимая температура бани $30\text{—}40^{\circ}\text{C}$. После вытеснения всего диациетилена из ловушки вводят через шланг, соединяющий ее с газометром, ацетон для растворения остатка.

Не вошедший в реакцию диациетилен должен улавливаться в предохранительную ловушку, куда заранее помещен стабилизатор или растворитель, и может быть повторно использован в тот же день для реакции или растворен в ацетоне и выброшен в землю.

Вся посуда после работы с диациетиленом должна быть в тот же день вымыта ацетоном.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВ И ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВ

Наряду с исследованием химических свойств и превращений полиацетиленов, широкую информацию о строении этих соединений дают физические методы. Они играют важную роль при идентификации новых соединений, при характеристике веществ, имеющих практическое значение, а также при разделении экстрактов, полученных из природных материалов. Многие известные в настоящее время физические методы в большей или меньшей степени уже применяются при изучении как синтетических, так

и природных полиинов. Такие методы, как ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия и хроматография, стали неотъемлемой частью большинства химических исследований. Все больше внедряются в практику рентгенографический анализ, масс-спектрометрия и другие методы, позволяющие установить структурные особенности сложных полииновых молекул без их выделения.

В настоящее время строение молекулы диацетилен и некоторых его гомологов и аналогов достаточно хорошо изучено [38, 195, 420—427a]. Экспериментально установлено, что в диацетиленовых и, вообще, полииновых соединениях, подобно полиеновым соединениям [38, 420], формально простая С—С-связь между тройными связями короче и прочнее чем в насыщенных молекулах, например этане. Показано, также, что С—С-связь между метильной группой и ацетиленовой связью короче, чем С—С-связь в алмазе (1,54 Å) [195, 422]. С помощью вращательных спектров комбинационного рассеяния определены длины связей в диацетилене, дейтерированном диацетилене и цианоацетилене. При этом оказалось, что длина связи С—Н в диацетилене меньше, чем

Т а б л и ц а 5

Длины связей в ацетиленовых соединениях (Å)

Соединение	Связь			Метод	Литература
	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$		
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	—	$1,204\pm0,002$	—	Спектроскопия	[422]
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	—	1,206	—	»	[424]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$1,462\pm0,05$	—	—	»	[422]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$1,47\pm0,02$	—	—	Электронная дифракция	[422]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$1,46\pm0,002$	$1,207\pm0,002$	—	Спектроскопия	[424]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$1,47\pm0,02$	$1,20\pm0,02$	$1,38\pm0,03$	Электронная дифракция	[38, 422]
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	—	$1,19\pm0,03$	$1,36\pm0,03$	»	[38, 422]
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	—	1,205	$1,376\pm0,002$	Спектроскопия	[424]
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	—	—	$1,37\pm0,02$	Электронная дифракция	[422]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,47	1,20	—	»	[422]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$1,466\pm0,018$	$1,199\pm0,022$ (центр.)	$1,375\pm0,016$	Рентгеноструктурный	[421, 422]
		$1,199\pm0,017$ (боковая)	—	»	[421]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	—	$1,19\pm0,02$	—	»	[421]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	—	$1,18\pm0,03$	$1,39\pm0,03$	»	[422, 431]
$\text{COOH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	—	$1,19\pm0,02$	—	»	[422]
$\text{COOH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	—	$1,185\pm0,02$	$1,33\pm0,02$	»	[422, 431, 432]

в ацетилене и цианоацетилене [424]. Изучено изменение длин связей при термических колебаниях молекулы диметилдиацилена [428].

Для объяснения причин изменения длин связей в настоящее время существует несколько точек зрения, подробно изложенных в ряде обзоров [429, 430].

В табл. 5 показаны длины связей в различных диацетиленовых соединениях, измеренные спектроскопически, с помощью рентгеноструктурного анализа и электронной дифракции [422, 424].

Основным затруднением при экспериментальном определении структурных параметров молекул полиацетиленовых соединений является неустойчивость последних в условиях применяемых методов. Этим объясняется то, что ассортимент экспериментально исследованных диацетиленов и полиацетиленов невелик и ограничивается главным образом моно- и дизамещенными гомологами низших полиацетиленов.

Оптические методы исследования

Оптические свойства диацетилена, его ацетиленовых гомологов и производных очень чувствительны к изменениям строения и структуры молекулы. Это одна из причин наличия сравнительно большого количества работ, посвященных исследованию спектральных свойств этих соединений [138, 304, 314, 326, 427, 433].

Для диацетилена, его гомологов и производных сняты ИК-спектры, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и УФ-спектры [17, 39, 111, 119, 132, 147, 158, 160, 161, 251, 261, 272, 312, 348, 371, 377, 415, 424, 427, 434—453]. Изучены также поляризованные ИК-спектры монокристаллов диацетилена [454]. В последние годы исследованы спектры поглощения диацетиленов, содержащих элементы IV группы [253, 455—465].

Колебательные спектры диацетиленов

Колебательные спектры диацетилена исследовались неоднократно [423, 424, 466—468], однако наиболее полные данные были получены А. В. Джонсом [377]. Автор снял ИК-спектры жидкого и газообразного диацетилена в интервале от 5000 до 500 см^{-1} и произвел отнесение колебательных частот. Были сняты также ИК-спектры дизамещенных гомологов диацетилена и низших полиинов [160, 223, 376, 441, 442, 446] в интервале 1050—650 см^{-1} и спектры КРС 1,4-диалкилдиациленов [469].

Спектры полиинов, содержащих фенильные радикалы, изменяются в зависимости от количества сопряженных тройных связей [155, 156]. Позже это было подтверждено и на других полиинах. Известно, что сопряжение между тройными связями, как и сопряжение тройной и двойной связей, спектроскопически обнаружи-

вается в виде увеличения интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах и небольшого смещения их в сторону низких частот [470, 471]. В спектрах КРС полиинов интенсивность линий, относящихся к колебаниям тройных связей, выше, чем в ацетилене или полиацетиленах, содержащих изолированные тройные связи; интенсивность линий спектров КРС значительно возрастает по мере удлинения полииновой цепи.

Характеристические частоты колебаний тройных связей в молекулах диацетилена, его гомологов и некоторых высших полиинов можно найти в работах [119, 158, 160, 223, 372а, 377, 378, 441а, 450, 469, 471—475].

Нормальные колебания диацетилена и его гомологов были исследованы в ранних работах (Феригл и сотр. [376, 468, 476]). Однако полученные авторами параметры силового поля были подвергнуты критике в более поздних исследованиях (Попов и сотр. [471, 477]), в которых приведен теоретический анализ колебательных спектров диацетилена и полиацетиленов и выяснен характер колебаний, наиболее активных в ИК-спектрах и спектрах КРС. Недавно было исследовано силовое поле диацетилена и его дейтерированных аналогов: C_4H_2 , C_4HD и C_4D_2 (Панченко, Коптев [478]), а также соединений енинового ряда $CN \equiv CCH = CHXAlk$, где $X = N, O$, полученных из диацетилена [479].

Колебательные спектры различных производных диацетилена изучены также лишь в последние годы. Так, для моногалогендиациетиленов $CN \equiv CC \equiv CX$, где $X = Cl, Br, I$, исследованы спектры в газовой фазе и в растворах в области $4000-50\text{ см}^{-1}$ (Клаебо, Клостер-Енсен [427]). При этом было произведено отнесение полос и выполнен расчет силовых постоянных с использованием поля типа Юри—Брэдли. Спектральные данные интерпретированы в соответствии с линейной структурой молекул.

Большой интерес представляют спектры поглощения элементоорганических соединений, содержащих тройные связи [253, 456, 457, 461, 463—465]. Как и другие гетероатомы или функциональные группы, находящиеся в сопряжении с тройными связями, элементы IV группы оказывают специфическое влияние на эти связи [464]. Влияние это прежде всего сказывается на интенсивности нормальных колебаний тройных связей. Было показано, что частота $\nu_{C \equiv C}$ падает в ряду $C > Si > Ge > Sn$, в то время как интегральная интенсивность $I_{C \equiv C}$ возрастает. При исследовании ИК-спектров диацетиленовых соединений $(Alk)_3\dot{E}C \equiv CC \equiv CR$ (Шостаковский, Комаров и сотр. [461]) было найдено, что частоты тройной связи $\nu_{C \equiv C}$ в молекулах кремнийсодержащих соединений значительно ниже, чем у соответствующих углеводородов ($\sim$ на 75 см^{-1}), а в молекулах оловосодержащих соединений они ниже, чем у кремнийсодержащих аналогов. Наоборот, интегральная интенсивность колебаний в спектрах возрастает в ряду $C < Si < Sn$. Эти особенности объяснены возможным внутримолекулярным взаимодействием π -электронов тройной связи со свобод-

ными *d*-орбитами атомов кремния и олова [456, 457, 461, 480]. Предполагается, что это взаимодействие должно уменьшаться от кремния к олову и связано с уменьшением электроотрицательности элементов [480].

С помощью ИК-спектров было обнаружено, что молекула диацетиленов, подобно моноацетилену, способна к образованию водородной связи с молекулами растворителя, являющимися донорами электронов (Шувалова [446]). ИК-спектры снимались в растворах четыреххлористого углерода с добавлением таких растворителей, как ацетон, мезитилен, диоксан. Для диацетилена наблюдался ббльший сдвиг полосы $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, чем у замещенных алкинов. Если при этом величину сдвига принять за меру энергии водородной связи, то молекулу диацетилена можно рассматривать как молекулу ацетилена с сильно электроотрицательным заместителем (вторая этильная группа), значительно усиливающим способность ацетиленового водорода к образованию водородной связи. Ниже приведены величины смещения полосы поглощения $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ в ацетиленов [466] (см^{-1}):

	В ацетоне	В диоксане
$\text{C}\equiv\text{C}$	42—45	50—52
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	40—42	46 [443, 444]
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	72	80

Высказанная общая теория [480а], позволяющая рассчитывать спектры полиацетиленовых соединений, дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [471], а также дает возможность произвести качественную оценку характера ИК-спектров этих соединений [481]. На примере ряда соединений, содержащих до шести тройных связей в молекуле, показана возможность установления зависимости между строением вещества, числом, расположением и относительной интенсивностью полос валентных колебаний **тройных** связей в области 2100—2300 см^{-1} .

УФ-спектры диацетиленов

Характерной чертой УФ-спектров сопряженных полиинов является увеличение интенсивности полос поглощения кратных связей по сравнению с интенсивностями изолированных тройных связей. В настоящее время УФ-спектры полиацетиленовых соединений изучены достаточно подробно. Исследованы УФ-спектры диацетиленовых, три- и тетраацетиленовых углеводородов, а также различных функциональных производных диацетилена и некоторых низших полиинов [107, 119, 147, 148, 156, 158—160, 251, 261, 312, 348, 371, 415, 433, 441, 445, 448—453, 469, 482, 483], а также некоторых элементоорганических диацетиленовых соединений [447]. Для простейшей молекулы, содержащей сопря-

женные тройные связи (диацетилен) УФ-спектры изучены в широком интервале в газообразном состоянии [434—437] и в растворах изооктана [411].

В УФ-спектрах диацетилена можно выделить четыре основные группы полос поглощения [437]: полоса низкой интенсивности между 2650—2970 Å, средней интенсивности между 1700—2650 Å и две полосы очень высокой интенсивности при 1630 и 1120 Å.

Недавно получены (Смит [484]) спектры диацетилена и его дейтерированных аналогов в далекой вакуумной УФ-области, начиная от 1000 Å. При этом были обнаружены две серии полос Ридберга, сходящихся к одному пределу. Из анализа спектра получено новое значение первого потенциала ионизации диацетилена (10,18 эв), хорошо согласующееся с данными, полученными методом электронного удара [485].

Аналогично тому, как это имеет место для полиеновых соединений, полосы поглощения полиинов обнаруживают характерную колебательную структуру, в которой с наибольшей интенсивностью проявляется частота колебаний тройной связи (около 2000 см^{-1}).

При экспериментальном исследовании УФ-спектров полиацетиленов было выяснено также, что с увеличением длины полииновой цепи частоты максимумов полос поглощения $\nu_{\max}$ стремятся к определенному пределу [148, 158, 159, 251, 415, 433, 445, 467, 469]. На рис. 3 показана зависимость $\lambda_{\max}$ от числа тройных связей для *трет*-бутилполиацетиленов [430].

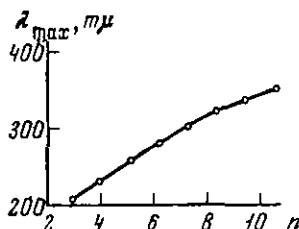
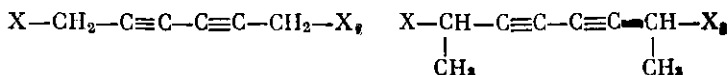
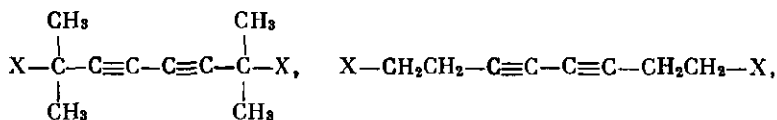


Рис. 3. Зависимость $\lambda_{\max}$ (нм) от числа тройных связей (n) в молекуле полиинов типа $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [430]

Многочисленные работы были посвящены изучению влияния заместителей на спектры полииновых соединений. В УФ-спектрах диалкилдиацетиленов и низших диалкилполиинов [107, 119, 148, 261, 415] исследованы полосы поглощения в области 2150—2570 Å и произведен анализ колебательной структуры. Обнаружено, что алкильные заместители вызывают батохромный эффект, более значительный, чем эффект, вызываемый гидроксильной группой [107]. Из функциональных производных диацетилена Армштейн-Джем и сотр. [415] были исследованы четыре типа 1,6-дизамещенных гексадиенов-2,4:





X = H, OH, OCH₃, OAc, OTs, Br, J.

По сравнению с гексадиинами их функциональные производные имеют спектры, отличающиеся как по длине волн, так и по интенсивности поглощения. Сдвиг в сторону более коротких волн (ауксохромный эффект) и увеличение интенсивности соответствуют ряду $\text{H} < \text{OH} < \text{OCH}_3 < \text{OAc} < \text{OTs} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$.

Влияние заместителей на УФ-спектры было исследовано также в ряду производных дифенилдиацетилена [148, 156, 160, 482, 486]. Известно, что в молекулах дифенилполиацетиленов сопряжение между фенильными ядрами и полииновой цепочкой сравнительно невелико, однако оно отражается на спектральных свойствах этих соединений [148, 156, 160, 486].

Большое влияние оказывает введение заместителей в ароматическое ядро. Например, в молекулах дифенилдиацетиленов, содержащих Br, J, NO₂ и группу $\text{CH}\equiv\text{C}-$ в *n*-положении бензольного кольца [486], эти заместители вызывают в УФ-спектрах bathochrome смещение длинноволновых максимумов. Авторы установили, что bathochrome эффект заместителей увеличивается в ряду $\text{Br} < \text{J} < \text{CH}\equiv\text{C}- < \text{NO}_2$.

Изучены также УФ-спектры более сложных полиацетиленовых соединений — 1,1-диантранилполиинов, содержащих от 2 до 6 сопряженных тройных связей [286]. Авторы предложили эмпирические соотношения между длиной волны и числом тройных связей в молекуле. УФ-спектры широко используются также для установления строения сложных природных полиинов путем сравнения их спектров со спектрами более простых синтезированных модельных веществ [133, 147, 433, 487].

Другие физические методы исследования

В последнее время для исследования полиинов широко применяется метод ЯМР-спектроскопии. В органической химии этот метод чаще всего применяют в тех случаях, когда требуется получить данные о числе различного типа водородных атомов в молекуле, а также об их взаимодействии между собой и с другими атомами, входящими в состав молекулы [488—489a]. Сняты спектры ЯМР для диацетилена, метил-, этил-, пропил- и фенил-диацетиленов, диэтилдиацетилена, дихлордиметилдиацетилена и некоторых триацетиленов [490, 491]. Полученные данные обсуждены авторами с точки зрения наличия в этих соединениях протонного спин-спинового взаимодействия. Дальняя спин-спиновая связь H—P обнаружена также в ряду ацетиленовых, диацетиленовых и полиацетиленовых фосфинов [475, 492, 493]. Отмечено, что законо-

мерности в изменении величин и знаков констант взаимодействия для диацетиленовых и полиацетиленовых фосфинов значительно сложнее, чем для насыщенных и этиленовых фосфинов [493].

Данные метода ЯМР-спектроскопии могут быть использованы для доказательства строения, конфигурации и кето-енольной таутомерии в полиинах, а также для изучения зависимости химических и биологических свойств от особенности строения ацетиленовых соединений [371, 449, 451, 452, 489а, 494]. ЯМР-спектроскопия эффективно используется [136, 139, 348, 448—453], для идентификации соединений при изучении биосинтеза природных полиинов.

Все чаще привлекается метод ЯМР-спектроскопии для определения геометрической конфигурации этинилвиниловых соединений [109, 495, 496], а также при изучении структуры и особенностей в свойствах диацетиленовых [497] и ениновых элементоорганических соединений [458, 498—500].

Масс-спектрометрия начала применяться в области ацетиленовых соединений сравнительно недавно [501—502а]. Исследованы масс-спектры четырех изомерных гексадиinov и бутадиенилацетилена [503]; констатировано сходство спектров этих углеводородов со спектром ионизированного бензола. В этом же ряду углеводородов общей формулы C_6H_8 сняты масс-спектры изомерных гексадиина-1,3 и гексадиина-2,4, гексадиен-1,5-ина-3 и бензола [504]. Выявлены особенности фрагментации этих углеводородов в зависимости от природы и положения кратных связей и наличия ароматического цикла. В течение последних лет методом масс-спектрометрии пользуются для выяснения структуры природных полиацетиленов [451—453]. Исследование масс-спектров эфиров сопряженных диин- и триинкарбоновых кислот показало, что фрагментация молекул этих соединений происходит преимущественно с образованием циклических соединений. Механизм фрагментации Больман и сотр. [453, 505, 506] установили с помощью дейтерирования исходных соединений. Кроме того, при этом наблюдалась в значительной мере изомеризация.

Если в ранних исследованиях главная информация, получаемая с помощью масс-спектров полиацетиленов, касалась только молекулярного иона и фрагментов неацетиленовой части молекулы, то в настоящее время усилия исследователей направлены на отыскание возможности выяснения локализации ацетиленовых связей в алифатической цепи. При изучении масс-спектров фенилацетиленов и фенилполиацетиленов с конечной тройной связью обнаружена интенсивная и ясно выраженная фрагментация ацетиленовой части молекулы [507] и изучен механизм этой фрагментации [506].

Одье, Радио и сотр. [508], изучая пути направленной фрагментации в масс-спектрометрии, нашли метод установления локализации тройных связей в заданном скелете октинов с различным положением тройной связи путем введения в их молекулы функ-

циональных групп. Это создает возможности более полного выяснения природы полиацетиленовых соединений. Масс-спектрометрию используют при изучении структуры этилвиниловых соединений, содержащих гетероатомы [508a], а также элементо-органических соединений диацетиленового и епинового рядов [500, 509]. Недавно с помощью масс-спектрометрии исследована индуцируемая электронным ударом перегруппировка ряда ацетиленовых соединений [509a].

Структурные особенности диацетиленов могут быть выявлены и при исследовании других физических свойств этих молекул.

Например, наличие сопряжения в молекулах алкилдиацетиленов и некоторых их функциональных производных приводит к увеличению магнитного вращения [225, 226].

Для диацетилена и его производных определены теплоты сгорания [510] и вычислен потенциал ионизации [511—513a]. Определены значения первого, второго и третьего потенциалов ионизации диацетилена, составляющие соответственно: 11,4; 16,4 и 18,4 эв [513], и дифенилдиацетилена [513a]. Определены также потенциометрические константы диацетилена [468]. Савицкий [514] вывел эмпирическую формулу для расчета энергий диссоциации органических молекул, содержащих двойные и тройные связи, пригодную для диацетилена. Для диацетилена рассчитано также статистическое распределение по энергиям с помощью быстродействующей электронной вычислительной машины [515]. Как уже упоминалось, спектроскопические методы исследования применяются и для более сложных полиацетиленовых соединений, в том числе природных полиинов. В комплексе с химическими исследованиями на простых моделях с помощью ИК-, УФ- и ЯМР-спектров доказано, например, строение и конфигурация ди-, три-, тетра-, и пентаацетиленовых соединений, выделенных из корней растений видов *Chrysanthemum* [348], цветов арники [487] и др. [1, 516]. При исследовании метаболизма природных полиацетиленовых соединений привлекается метод меченых атомов (C^{14}) в сочетании со спектроскопическими методами [149, 517].

Для идентификации и анализа органических веществ в настоящее время чрезвычайно широкое распространение получил метод хроматографии, существующий в различных вариантах: колоночная, бумажная, тонкослойная и газовая [518, 519].

Метод хроматография в тонких слоях, предложенный советскими учеными Н. А. Измайловым и М. С. Шрайбер, превосходит все известные приемы аналитической химии и позволяет анализировать органические вещества в количествах от 10^{-9} до 10^{-6} г. При разделении экстрактов, выделенных из природных материалов, применение метода тонкослойной и бумажной хроматографии позволяет обнаружить 0,0003% вещества, присутствующего в сыром экстракте. Чувствительность этого метода зависит от числа тройных связей; она возрастает также с увеличением полярности ацетиленового соединения [487, 520].

Метод газо-жидкостной хроматографии также применяется для идентификации некоторых полиацетиленовых соединений, главным образом гомологов диацетилена. Кроме того, этот метод может быть использован для исследования некоторых термодинамических свойств растворов ацетиленовых углеводородов при температурах от -35 до $+25^{\circ}\text{C}$ [521].

В результате систематического исследования возможностей применения метода газо-жидкостной хроматографии для анализа и разделения неустойчивых реакционноспособных соединений разработаны условия газовой хроматографии веществ, содержащих одну или несколько тройных связей в сочетании с другими функциональными группами [522]. Для большой группы ацетиленовых кислородсодержащих соединений определены относительные параметры удерживания, вычислены индексы Ковача, найдены абсолютные значения коэффициентов распределения при температуре колонки. Найденные величины использованы при вычислении термодинамических констант указанных соединений.

Теоретические методы исследования

Диацетилен и высшие полиины, подобно полиенам и кумуленам, являются удобными объектами для теоретических исследований с помощью современных квантово-химических методов. Для описания распределения электронной плотности в молекулах этих соединений неоднократно применялись методы свободных электронов и молекулярных орбит (МО). Впервые метод молекулярных орбит для расчета полиацетиленов был применен Лонге-Хиггинсом и сотр. [523], а затем и другими исследователями [524]. Согласно расчету, с увеличением длины цепи должно происходить выравнивание порядков центральных связей, однако более медленное, чем в полиенах.

В последующих исследованиях было показано, что простой метод молекулярных орбит неприменим к исследованию линейных сопряженных молекул, поскольку он приводит к противоречиям с экспериментальными данными по УФ-спектрам. Усовершенствованный метод молекулярных орбит с самосогласованием (ССП—МОЛКАО) [478, 525—527] показывает, что в молекулах ди-, три- и тетраацетиленов не происходит значительного изменения степени альтернирования связей. В этом отношении распределение электронной плотности в ацетиленах сходно с таковым в полиенах. Между тем, расчеты показывают, что молекулу диацетилена нельзя рассматривать как результат «наложения» двух бутadiеновых молекул, и что π -электронные облака более сильно связаны друг с другом в диацетилене, чем в ацетилене [525, 528]. Аналогичный результат был получен Куном и сотр. [426], которые методом свободного электрона, используя двух- и трехмерный потенциалы, установили наличие альтернирования для длинных молекул полиацетиленов.

Недавно Гофман [529] применил к исследованию полиацетиленов как в основном, так и в возбужденном состояниях, расширенный метод молекулярных орбит с учетом σ -электронов. Автор пришел к выводу, что чередование порядков связей в полиацетиленах мало меняется с длиной цепи. Расчеты показали, что в возбужденном состоянии, по-видимому, сохраняется преимущественность линейной структуры диацетилена, а не трансoidной.

Принципиально иной подход к исследованию полиацетиленов недавно применен Поповым и сотр. [430, 471, 477, 530]. Распределение электронной плотности в молекулах этих соединений авторы изучили с помощью теоретического анализа частот и интенсивностей колебательных спектров и пришли к выводу о том, что силовое поле диацетилена и полиацетиленов принадлежит к такому же типу, что и силовое поле линейных полиенов. Было установлено, что в полиацетиленах имеет место альтернирование как порядков связей, так и зарядов на атомах углерода вдоль цепи, причем в обоих случаях степень альтернирования мало зависит от длины цепи.

Таким образом, из результатов теоретических исследований с помощью современных методов вытекает, что полиацетилены, в их основном состоянии, можно рассматривать как системы, содержащие сопряженные альтернирующие связи. При этом длины и порядки кратных и ординарных связей мало меняются с увеличением цепи.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА
И ЕГО ГОМОЛОГОВ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИАЦЕТИЛЕНОВ

Особенности химических свойств диацетиленовых углеводородов определяются наличием в их молекуле двух видов реакционных центров: тройных связей и ацетиленовых атомов водорода. Поэтому для диацетиленов наиболее характерны реакции двух типов. **Первый тип** — реакции, происходящие по подвижному атому водорода и не затрагивающие тройных связей. **Второй тип** — реакции, протекающие с участием тройных связей.

Выбранный порядок описания позволяет полнее охватить все известные и в различной степени исследованные реакции диацетилена и его гомологов, несмотря на некоторые особенности свойств тройных связей в молекулах диацетиленов. Эти особенности наиболее заметно проявляются в реакциях присоединения и заключаются в частности, в том, что один и тот же реагент может присоединяться к диацетиленам по разным механизмам [114, 531].

К первому типу химических реакций диацетиленов относятся реакции замещения ацетиленового водорода, характерные для всех соединений, содержащих атом водорода у углерода, связанного тройной связью. Это так называемые реакции металлизации — реакции замещения ацетиленовых атомов водорода в диацетиленах на атомы тяжелых (Hg, Cu, Ag) и щелочных (Na, K, Li) металлов, а также на магнийорганический и, вообще, элементоорганические остатки. Такие соединения отличаются высокой реакционной способностью и используются в различных синтезах. Особенно широкое применение в качестве промежуточных продуктов нашли соли щелочных металлов и магнийорганические производные диацетиленов. В последние годы значительный интерес вызывают элементоорганические соединения диацетиленов, легко получающиеся взаимодействием натрийдиацетиленов или магнийорганических комплексов диацетиленов с триалкил (арил) галогенидами Sn, Pb, Ge, Sb и As. Эти соединения являются перспективными элементоорганическими мономерами для получения на их основе полимеров.

К числу реакций прямого замещения атома водорода в молекуле диацетиленов относится взаимодействие их с гипогалогенидами калия или натрия, а также с метилениодидом. Первая реакция широко применяется для препаративного получения хлор-, бром- и иодзамещенных диацетиленов, а вторая является удобным методом прямого метилирования монозамещенных диацетиленов.

Обширный круг реакций, относящихся к первому типу, составляют реакции конденсации диацетиленов с карбонильными соединениями в щелочной среде. В основе этих реакций лежит открытая Фаворским [209] конденсация ацетиленов с кетонами, используемая также для так называемых алкинольных синтезов (Реппе [85]). На основе взаимодействия диацетиленов с кетонами и альдегидами в щелочной среде разработаны доступные методы прямого синтеза разнообразных оксисоединений диацетиленового ряда (первичных, вторичных и третичных спиртов и гликолей). Особая ценность реакции заключается в простоте условий ее проведения, благодаря чему она может быть отнесена к числу наиболее перспективных способов использования промышленного диацетилена, как и недавно исследованная реакция конденсации его с акрилонитрилом в щелочной среде. Эта реакция открывает доступ к синтезу дефицитных в настоящее время алифатических (предельных и непредельных) моно- и дикарбоновых кислот и их производных.

Димеризация ацетиленов до сих пор остается одним из основных методов синтеза полиацетиленовых соединений. Существуют различные способы димеризации моноацетиленов: одни из них включают стадию образования и выделения промежуточных соединений (металлических или галогенпроизводных) из исходных ацетиленов, другие основаны на реакции окислительной димеризации ацетиленов, проходящей под влиянием солей меди. Во всех случаях димеризация ацетиленовых соединений оказывается наиболее выгодным и легким способом образования углерод-углеродной связи. Почти все известные способы димеризации моноацетиленов могут быть использованы и для диацетиленов. Особенное значение имеет реакция окислительной димеризации Глизера, применяющаяся в настоящее время в различных вариантах (смешанная димеризация, окислительная конденсация и поликонденсация), а также реакция конденсации Ходкевича—Кадио (получение несимметричных полиинов). Большую практическую ценность представляет реакция поликонденсации диацетиленовых соединений, применяющаяся в качестве метода получения органических полупроводников.

Одним из первых исследованных химических свойств диацетилена было его свойство образовывать комплексы с различными органическими соединениями. Некоторые из таких комплексов и в настоящее время широко и с успехом применяются для вы-

деления чистого диацетиленов из газовых смесей или для его анализа. Кроме того, эта способность диацетилена играет большую роль в ряде его химических превращений. Известно, что многие каталитические реакции по сводобной ацетиленовой связи протекают через образование комплекса с молекулой катализатора и что скорость основной реакции при этом определяется скоростью образования этих комплексов [531]. По-видимому, так протекают реакции димеризации диацетиленов под влиянием различных катализаторов, реакция селективного хлорирования диацетилена в присутствии полухлористой меди [532], присоединение циановодорода к диацетилену под влиянием водного раствора полухлористой меди и хлористого аммония [533], частичное каталитическое гидрирование полиацетиленов и некоторые другие реакции [531].

Превращения диацетиленов, относящиеся ко второму типу реакций (с участием тройных связей), включают реакции нуклеофильного и электрофильного присоединения, некоторые радикальные и каталитические процессы, а также реакции гомо- и гетероциклизации, реакции диенового синтеза и полимеризации.

Наиболее характерными реакциями диацетиленовых углеводородов являются реакции присоединения нуклеофильных реагентов. В этих реакциях тройные связи проявляют особенно высокую реакционную способность, которая возрастает с увеличением числа тройных связей в молекуле полиина [113, 531]. Кроме того, активность диацетиленов в нуклеофильных реакциях в значительной степени зависит от природы заместителей, соседних с тройными связями. Из этих реакций будут рассмотрены реакции диацетиленов со спиртами, аминами и меркаптанами, изучение которых позволило выявить важные закономерности в реакциях нуклеофильного присоединения к тройным сопряженным связям. Подобно реакциям винилирования спиртов и меркаптанов с помощью ацетилена (Реппе [85, 538, 539], Шостаковский [540]), взаимодействие диацетилена с этими реагентами сыграло большую роль в развитии химии диацетилена и открыло реальный путь практического его использования. Применение технической смеси, содержащей диацетилен [29, 116, 541, 542], для синтеза этилвинилметилового эфира и ацеталей разнообразных альдегидов открывает широкие возможности для синтетической химии.

Очень легко проходит реакция диацетилена с аминами; она приводит к получению азотсодержащих соединений, обладающих ценными физическими и биологическими свойствами. Большое практическое значение имеют гетероцепные полиамины, получающиеся на основе диацетилена, диаминов и алкилендиаминов (первичных и вторичных, содержащих полиэфирные группы). Эти продукты могут быть использованы как эластомеры, ионообменные смолы и физиологически активные агенты.

Из других реакций, рассматриваемых в этом разделе, следует отметить реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения диацетиленов. Сюда относится присоединение диазометана, N-оксидов нитрилов, нитрилимидов и азидов, которому приписывается нуклеофильный механизм [543, 544]. Эти реакции значительно активнее протекают с сопряженными диацетиленовыми, чем с моноацетиленовыми углеводородами, что подтверждает сильные электроноакцепторные свойства этинильной группировки, активирующей вторую тройную связь в реакциях с 1,3-биполярными системами.

Из реакций электрофильного присоединения к диацетиленам наиболее исследованы в настоящее время реакции гидрогалогенирования, гидратации в кислой среде и галогенирования. Отличительной особенностью реакций электрофильного присоединения к полиинам является то, что в противоположность реакциям присоединения нуклеофильных реагентов, скорость этих реакций значительно падает с увеличением числа тройных связей в молекуле полиина. Например, диацетилен довольно медленно присоединяет галогенводороды, еще медленнее происходит реакция с триинами и вовсе не идет с тетраинами [114, 531, 534]. Та же картина наблюдается и при кислотнокаталитическом присоединении воды. В то время как диацетилен в этих условиях гладко присоединяет воду, триины взаимодействуют с водой медленно, а тетраины совсем не реагируют. Особенно инертен в этой реакции ди-*трет*-бутилпентаин, который не реагирует с водой в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании до 50°C в течение нескольких часов [113]. Подобная закономерность отмечена и при взаимодействии полиинов с дигалогенкарбенами [534]. Присоединение воды к диацетилену изучено как в кислой среде, так и под влиянием твердого кадмий-кальцийфосфатного катализатора. Кислотная гидратация диацетилена имеет большое значение при разработке мер предохранения промышленной аппаратуры от закупорки полимерными продуктами, образующимися при неполной гидратации диацетилена.

Что касается реакции галогенирования диацетиленов, то исследование условий ее протекания привело к ценным теоретическим и практическим результатам. Диацетилен, как и олефины, присоединяет бром в темноте, и эта реакция рассматривается как электрофильная реакция. Между тем, с увеличением числа тройных связей в молекуле полиинов, скорость этой реакции возрастает, что является характерной чертой типичных нуклеофильных реакций. На основании этого сделано предположение о том, что присоединение брома к ацетиленовым связям может иметь равным образом нуклеофильный механизм [531]. Практическая ценность рассматриваемой реакции состоит в том, что на основе взаимодействия диацетилена с хлором разработаны способы получения дефицитных и важных промышленных продуктов — октахлорбутана и гексахлорбутадиена [535].

Интересными электрофильными реагентами ввиду их исключительной реакционной способности являются дигалогенкарбены. Присоединение дигалогенкарбенов к соединениям олефинового ряда исследовано достаточно хорошо [536]. Их активность в этих реакциях зависит главным образом от электронных, а не пространственных факторов, что очень важно при изучении закономерностей реакций присоединения в ряду диацетиленов. Способность ацетиленов реагировать с дигалогенкарбенами открыта сравнительно давно [537], однако на диацетилены эта реакция распространена в самое последнее время [534]. Образование в последнем случае устойчивого кристаллического вещества, представляющего собой неопределенный циклический кетон с ацетиленовой группой в качестве одного из заместителей, имеет теоретический интерес.

Исследование закономерностей реакций нуклеофильного и электрофильного присоединения к тройным связям диацетиленов составляет значительный и интересный раздел химии диацетилена. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, позволивший установить направление реакций присоединения различных реагентов к симметричным и несимметричным гомологам диацетилена и выявить связь этого направления с электронной природой молекулы исходного диацетилена. Совершенно очевидно, что закономерности реакций присоединения к диацетиленам зависят как от природы присоединяющегося реагента, так и от влияния заместителей на поляризацию молекулы диацетилена.

Интересной особенностью реакций нуклеофильного присоединения к диацетиленам является их высокая стереоспецифичность (Шостаковский с сотр. [109, 495, 496, 546—549]). Эта особенность имеет большое значение при разработке путей стереонаправленных синтезов, а также при выборе наиболее рационального механизма реакций присоединения к диацетиленам и полиинам.

Исследования структурной и стерической направленности реакций присоединения к диацетиленам в значительной степени подтверждает тот взгляд, что молекулу диацетилена в реакциях нуклеофильного присоединения следует рассматривать как молекулу замещенного ацетилена, содержащего электроноакцепторный заместитель (вторая этинильная группа).

Исследование порядка и направления реакций нуклеофильного, электрофильного и радикального присоединения к одно- и двузамещенным гомологам диацетилена позволило выявить ряд закономерностей этих реакций (Петров и сотр. [545]).

Электрофильное присоединение молекулы бромистого водорода к диацетилену приводит к получению смеси изомерных бромидов, представляющих собой продукты присоединения как по правилу Марковникова (60%), так и против правила (35,5%). Моноалкилдиацетилены присоединяют адденды различного характера почти исключительно по конечной тройной связи. При этом элект-

рофильное присоединение галогенводородов к метилдиацетилену происходит преимущественно по однозамещенной тройной связи в соответствии с правилом Марковникова. В этом же направлении присоединяются α -галогенэфиры в присутствии галогенидов цинка, а также вода в присутствии серной кислоты. Радикальное присоединение бромистого водорода в абсолютном эфире к диацетилену и метилдиацетилену, а также иодистого водорода в пентане к метилдиацетилену протекает против правила Марковникова с образованием 1-галогенбутен-1-инов-3 и 1-галогенпентен-1-инов-3 соответственно.

Подобные закономерности установлены и в реакциях присоединения к двузамещенным гомологам диацетилена. Электрофильные реагенты (галогенводороды, α -галогенэфиры, вода) ориентируются таким образом, что положительная часть молекулы реагента атакует конечный углеродный атом диацетиленовой системы. Этот же углеродный атом связывается в условиях нуклеофильного присоединения меркаптанов с анионом. У несимметрично двузамещенных диацетиленов в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами более активна тройная связь, соединенная с разветвленным радикалом, в то время как при радикальном присоединении бромистого водорода и меркаптанов более активной оказывается тройная связь, замещенная метильной группой. Установленные закономерности в направлении реакций присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов к сопряженным диацетиленам обуславливаются преимущественно условиями образования и устойчивостью переходных π -комплексов и сопряженных катионов и анионов. При радикальном присоединении атакуется также крайний атом дииновой системы, так как именно в этом случае имеет место сопряжение в переходном комплексе и атака направляется на наименее экранированный углеродный атом [545].

Среди прочих реакций диацетиленов с участием тройных связей рассматривается частичное и полное гидрирование диацетиленов, а также селективное гидрирование гомологов диацетилена под влиянием различных катализаторов или реагентов. При этом освещены некоторые вопросы направленности этих реакций. Очень перспективными представляются некоторые реакции циклизации диацетиленов. Например, реакции, сопровождающиеся внутримолекулярными перегруппировками, вскрывающие новые возможности диацетиленовой системы.

В настоящее время усилился интерес исследователей к полимерам, содержащим в молекуле различные сопряженные системы и, в частности, системы сопряженных тройных связей, а также элементоорганические группы. Эти полимеры обладают ценными электрофизическими и химическими свойствами: полупроводниковыми, магнитными свойствами, высокой термо- и огнестойкостью, каталитической активностью и др. [550, 551]. Возможность использования диацетиленовых мономеров для синтеза таких мате-

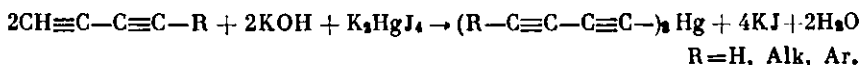
риалов является актуальной проблемой. Особое значение придается элементоорганическим полимерам, содержащим диацетиленовые группировки. Исследование таких полимеров представляет большой интерес для выяснения взаимного влияния гетероатомов и тройных связей, а также механизма проводимости органических полупроводников [238].

Реакции диацетилена и его гомологов по подвижному атому водорода

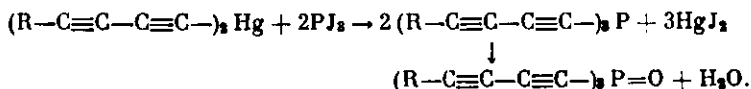
Взаимодействие диацетиленов с металлами и синтеза с помощью диацетиленидов металлов

Диацетилен и его монозамещенные гомологи легко обменивают атом водорода, находящийся у тройной связи, на металл и образуют металлические производные $RC\equiv CC\equiv CM$, где $R = H, Alk, Ar$, функциональная группа; $M = Cu, Hg, Ag, Na, K, Li$.

Первыми из открытых металлических производных диацетилена были его соли с тяжелыми металлами (Cu, Ag, Hg). Медные соли диацетиленов получают при взаимодействии диацетиленов с солями меди и представляют собой стабильные кристаллические вещества желтого или оранжевого цвета [213]. Они часто используются в синтезах полиинов с помощью реакции окислительной димеризации по Глязеру, а также для получения диацетиленовых производных, например тиюфенового ряда, конденсацией с 2,5-диодтиофеном [142]. Диацетиленовые производные меди, серебра и ртути, а также комплексные производные, содержащие никель, служат для идентификации диацетиленов, их очистки, разделения и анализа [11, 64, 386—388]. Подобно ртутным солям моноацетиленов ртутные соли типа $(RC\equiv C-C\equiv C-)_2Hg$ образуются при обработке диацетиленов щелочным раствором тетраидмеркураата калия [552, 553]:



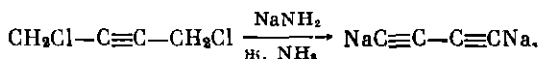
Ртутные соли алкил (арил) диацетиленов представляют собой устойчивые бесцветные твердые вещества, кристаллизующиеся из спиртов, бензола или петролейного эфира [213]. Они применяются для обнаружения и идентификации диацетиленовых соединений, а также как исходные соединения для синтеза диацетиленовых производных, например фосфорорганических соединений. При действии трийодидом фосфора на бис-[алкил(арил)диацетилен]-ртуть в бензольном растворе образуется три[алкил(арил)диацетилен]фосфор, легко окисляющееся соединение [552]:



Образующиеся производные фосфора не чувствительны к влаге, но при действии света быстро темнеют. Соли щелочных металлов диацетиленов — натриевые, калиевые и литиевые производные легко получают обработкой диацетиленов металлами в жидком аммиаке при -50°C [29, 368]. Очень важно, что при этом можно получать не только ди-, но и мононатриевое производное, которое образуется из динатрийдиацетиленидов при добавлении к нему избытка диацетиленов в атмосфере водорода [29]:



Динатриевые и дилитиевые соли диацетиленов могут быть получены не только из диацетиленов, но и из 1,4-дихлорбутина-2 при реакции его с амидом натрия или лития в жидком аммиаке [106—108, 119, 368]:



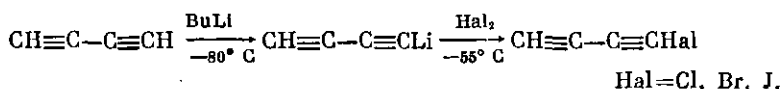
Монолитийдиацетилен образуется при обработке эфирного раствора диацетиленов одним эквивалентом бутиллития при -80°C в токе азота [554].

Натриевые, калиевые и литиевые производные диацетиленов легко вступают в реакции обмена металла на различные группы, благодаря чему служат, как и магнийбромпроизводные, удобными промежуточными продуктами в тех случаях, когда бывает необходимо сохранить кратные связи. Они вступают в реакции с галогенами, алкилгалогенидами, диалкилсульфатами, кетонами и альдегидами. Однако эффективность этих реакций в значительной степени зависит от природы второго реагента. Так, например, в реакции алкилирования гомологов диацетиленов с помощью аралкилгалогенидов или эфиров арилсульфоновых кислот натрийпроизводные диацетиленов не пригодны [163]. Мало эффективно их применение и в реакциях конденсации с триалкилхлорсиланами для получения кремнийорганических соединений диацетиленового ряда [555]. То же можно сказать и о реакциях с некоторыми альдегидами. В этих случаях следует прибегать к магнийорганическому синтезу. Во всех остальных случаях при проведении реакции в жидком аммиаке применение металлических производных диацетиленов дает хорошие результаты.

В литературе описано применение серебряной соли диацетиленов в реакции с алифатическими альдегидами, которая приводит к образованию диацетиленовых гликолей [556]. Однако в таком варианте реакция взаимодействия диацетиленов с альдегидами не получила распространения.

Очень важным свойством некоторых металлических производных диацетиленов является их способность реагировать с галогенами [106, 554], образуя малодоступные моногалогендиацетилены, получающиеся главным образом с помощью магнийорганического синтеза [155, 231, 557].

Особенно удобным для этой цели оказался монолитийдиацетиленид (Клостер-Енсен [554]):



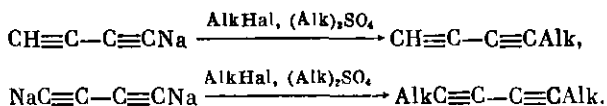
Прибавление к эфирному раствору литийдиацетиленид в атмосфере азота при -55°C галогена в инертном растворителе приводит к образованию моногалогендиацетиленов, выделяемых с выходом до 30%. В качестве растворителя для хлора и брома очень эффективным оказался трихлорфторметан (фреон-11) [558], а для иода — серный эфир.

Описанная реакция как метод синтеза моногалогендиацетиленов имеет то преимущество, что весь синтез проводится без замены растворителя, как бы в одну стадию.

Моногалогендиацетилены представляют собой неустойчивые в обычных условиях вещества, плавящиеся при температурах от -18 до -40°C . Они легко полимеризуются при 20°C даже в темноте. Однако при -80°C хорошо сохраняются в течение нескольких месяцев [554]. Сняты и подробно изучены ИК-спектры и произведен расчет силовых постоянных для их молекул [427].

Важное применение металлические производные диацетилена нашли в синтезах его различных алкилированных производных.

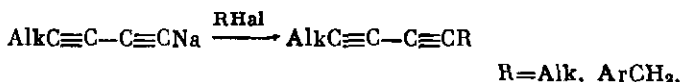
Такие алкилирующие агенты, как иодистый метил, иодистый этил, бромистый бутил, а также диметил- и диэтилсульфаты, легко взаимодействуют с моно- или динатриевыми и литиевыми производными диацетилена, образуя соответствующие производные [29, 59, 74, 106—108, 119]:



Подобным образом из винилбромид и диацетилен получается гексен-1-дин-3,5 (винилдиацетилен) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$, представляющий собой неустойчивое соединение и существующий в виде медной соли желтого цвета [29]. Этим методом были синтезированы некоторые гомологи диацетилена, использованные в качестве моделей при исследовании физических свойств молекул в ряду сопряженных алифатических соединений [225]. Метил- и этилдиацетилены получены действием метил- и этилиодидов на натрийдиацетилен в жидком аммиаке. В качестве алкилирующего агента в этой реакции может быть взят 1,3-хлорбромпропан (Попова, Шевякова и Крафт [559]), а также *n*-метоксибензилхлорид [163]. Так из диацетилена был синтезирован 7-хлоргептадин-1,3:

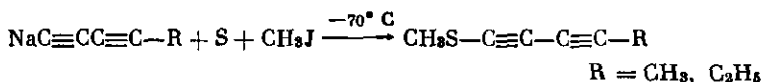


Аналогично реагируют натриевые производные гомологов диацетиленов, из которых можно получить несимметричные дизамещенные углеводороды диацетиленового ряда:

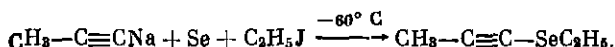


Эта реакция распространена и на монофункциональные производные диацетилена.

Интересно реагируют натрийдиацетилениды с серой и иодистым метилом. Подобно натрийацетиленидам (Аренс и сотр. [472, 560]), производные диацетилена взаимодействуют с этими реагентами, образуя тиоэфиры (Брандсма и сотр. [561]):



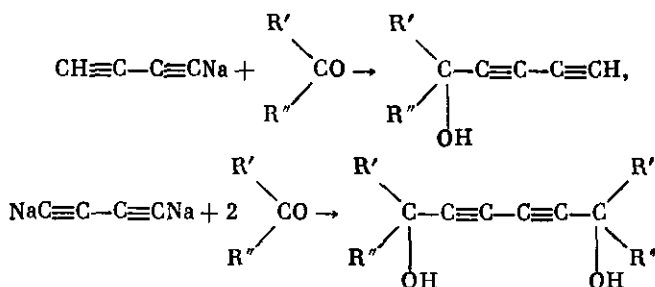
Так были получены с хорошими выходами метилпентадин-2,4- и метилгексадин-3,5-сульфиды. На примере метилацетилена показана возможность получения подобным образом селеноэфиров [561]:



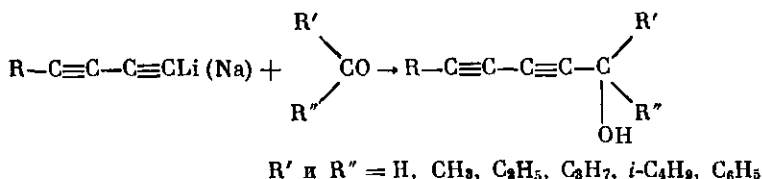
Динатрийдиацетилениды реагируют с арил- или алкилгалогенидами Sn, Pb, Ge, As, Sb, образуя дизамещенные элементоорганические соединения диацетиленового ряда. Реакция гладко протекает при охлаждении в жидком аммиаке или в тетрагидрофуране (в случае возможного аммонолиза) [313, 565]. Моноэлементоорганические диацетилены этим методом образуются с более низким выходом [313, 465, 563].

Значительную роль в химии диацетилена играет реакция металлических производных диацетиленов с карбонильными соединениями.

Мононатриевые, динатриевые и литиевые производные диацетилена реагируют с алифатическими и ароматическими альдегидами и кетонами, образуя диацетиленовые спирты и гликоли [106—108, 119]:

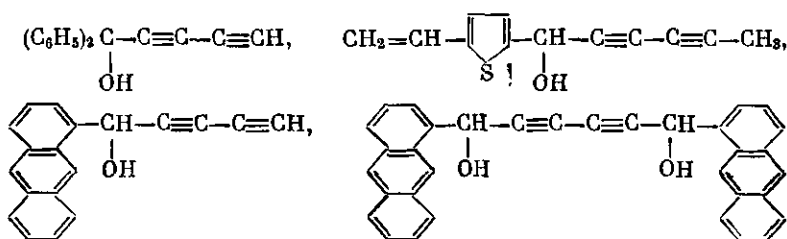


Аналогично реагируют и гомологи диацетиленов [59, 106—108, 119]:



Алифатические кетоны (ацетон, метилэтилкетон) и альдегиды (формальдегид, ацетальдегид, масляный альдегид) образуют гликоли с хорошим выходом (60—90%). При этом для альдегидов требуется значительно более длительный контакт реагентов, чем для кетонов. Особенно вяло реагируют с динатрийдиацетиленом бензальдегид. Ароматические кетоны реагируют медленнее, чем алифатические, и выход гликолей при этом не превышает 50%. Попытка распространить реакцию конденсации натрийдиацетиленов на α, β -непредельные альдегиды (акролеин, кротоновый альдегид) не увенчалась успехом [106].

Диацетиленовые спирты получаются с меньшим выходом, чем гликоли, что отчасти объясняется меньшей устойчивостью спиртов. Особенно это относится ко вторичным диацетиленовым спиртам. Конденсация моносодиядиацетиленов с альдегидами и кетонами происходит быстрее, чем динатриевого производного, что свидетельствует о большей реакционной способности первого. Кроме упомянутых карбонильных соединений представляет интерес использование в описываемой реакции дифенилкетона [564], винилтиофенового [368] и антрацилового альдегидов [286]. Взаимодействием натрийдиацетиленов с этими карбонильными соединениями были получены вторичные и третичные диацетиленовые спирты и гликоли:

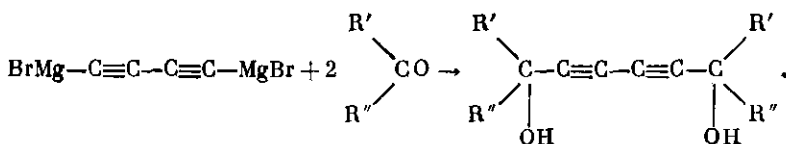
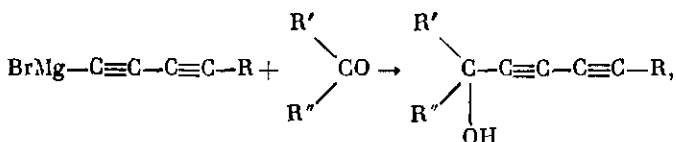


Реакция натрийдиацетиленов с карбонильными соединениями широко используется как для доказательства строения выделенных природных соединений, так и для некоторых теоретических исследований (Армштейн, Джонс, Больман и другие исследователи [106—108, 119, 286, 368, 564]).

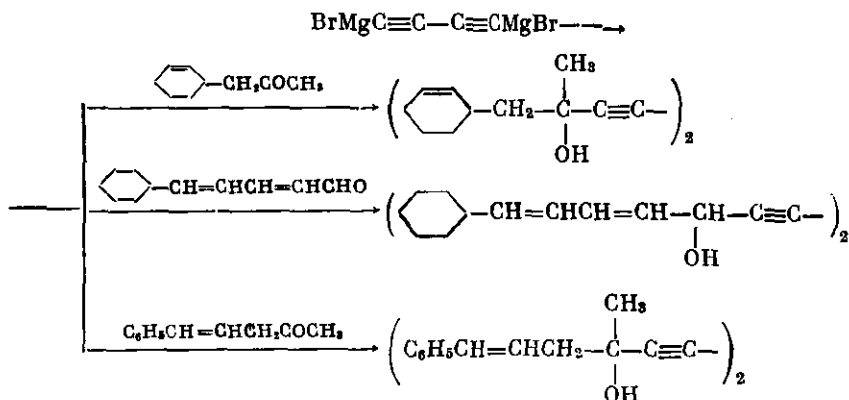
**Получение магнийорганических производных
диацетиленов и их применение**

Подобно ацетиленам, образующим по реакции Иодича [228] магнийорганические производные, диацетилен и его монозамещенные гомологи легко вступают в эту реакцию, превращаясь в магнийорганические соединения.

Магнийбромпроизводные диацетилена и его монозамещенных гомологов гладко образуются при медленном пропускании диацетиленов в струе азота через раствор алкилмагнийбромидов в абсолютном серном эфире или тетрагидрофуране при температуре от -10 до 0°C . Эти соединения представляют собой нерастворимые в эфире маслянистые вещества, обладающие высокой реакционной способностью. Подобно производным щелочных металлов комплексы Иодича, полученные из диацетиленов, широко применяются в препаративной химии. Магнийбромпроизводные диацетилена и его гомологов могут реагировать практически со всеми реагентами, вступающими в реакцию магнийорганического синтеза, что приводит к получению разнообразных производных диацетилена [11, 106, 152, 155, 160, 213, 557, 565—567]. Так, с карбонильными соединениями магнийбромпроизводные монозамещенных диацетиленов образуют диацетиленовые спирты, а магнийбромпроизводные диацетилена — гликоли [11, 106, 152, 565]:



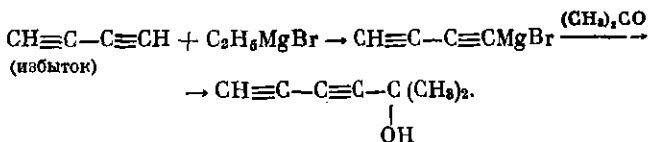
Возможность получения магнийорганических производных диацетиленов имеет большое значение при построении систем, содержащих сопряженные двойные и тройные связи. Такие системы можно получать через соответствующие диацетиленовые гликоли и спирты, например при конденсации димагнийбромдиацетилена с формальдегидом, ацетальдегидом, ацетоном, ацетофеноном [11, 152], бензальдегидом, бензофеноном и циклогексаноном [565]. Широко используется эта реакция для введения различных группировок в диацетиленовые соединения, а также для построения алициклических замещенных кумуленов (Больман и соотр. [148, 564]). Примером может служить реакция с непредельными цикли-



Подобным образом были получены диацетиленовые гликоли из β -иона, β - C_{15} -кетона, β - C_{14} - и β - C_{19} -альдегидов, использованные в качестве промежуточных продуктов синтеза в ряду каротиноидов [157].

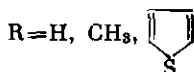
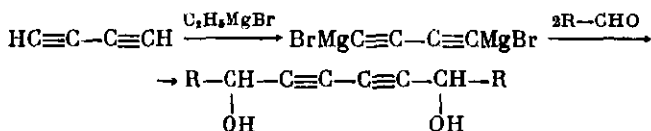
При конденсации фенилпропаргильного альдегида с диматнийбромдиацетиленом легко образуется гликоль, содержащий четыре тройных связи [120, 156], который дегидратацией может быть превращен в дифенилпентаацетилен. С помощью этой реакции были получены ди-*трет*-бутилполиацетилены с количеством тройных связей до 7 (Большан [159]), а также разнообразные замещенные тетраацетилены (Армштейн [158]). Аналогично из параформа получен гексадин-2,4-диол-1,6, использованный для синтеза соответствующего триацетилена (Хунсман [11]).

Описанная выше конденсация диматнийбромдиацетилена с карбонильными соединениями приводит к присоединению двух молекул альдегида или кетона, т. е. к образованию только гликолей. Однако если реакцию проводить в избытке диацетилена (например, в растворе тетрагидрофурана при охлаждении), то можно получить мономатнийбромдиацетилен, при конденсации которого с ацетоном образуется диацетиленовый спирт — 2-метилгексадин-3,5-ол-2, с выходом 45% (Джонс [557]):

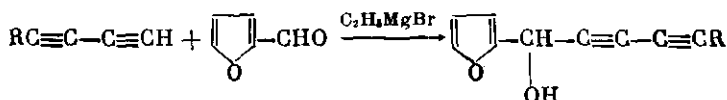


Возможность проведения реакции магнийорганического синтеза в очень мягких условиях делает ее удобным лабораторным методом синтеза первичных, вторичных и третичных спиртов и гликолей диацетиленового ряда. Особенно надежным этот метод оказался при применении в реакции простейших алифатических

альдегидов, использование которых в других способах конденсации, протекающих в более жестких условиях, является затруднительным из-за их неустойчивости (например, при конденсации в присутствии порошкообразного едкого кали). Хорошо протекает магнийорганический синтез с тиафеновым альдегидом [568]:



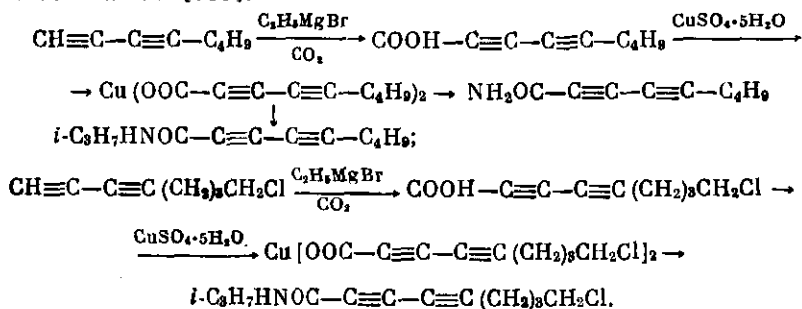
и с фурфуролом [568 а]:



$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, тиенил-2, 2-метилпиридил-5.

Реакция магнийорганического синтеза с диацетиленами была также использована для введения карбоксильной группы в молекулу диацетиленов. Так, из магнийбромпроизводного метилдиацетилена была получена пентадин-2,4-карбоновая кислота [442].

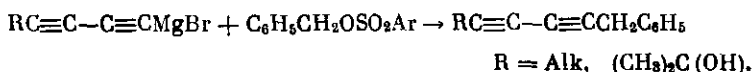
Как известно [569], группировка, в которой карбоксильная группа находится в сопряжении с тройной связью, является структурным элементом некоторых полиацетиленовых антибиотиков (агробичина и др.). С целью изучения биологической активности в этом ряду соединений, из диацетиленов и углекислоты были синтезированы некоторые производные алкиндикарбоновых кислот [559]:



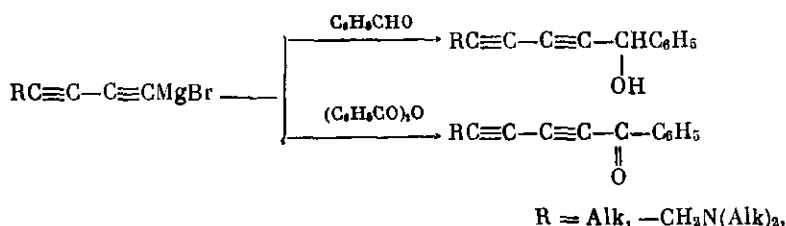
Так из бутилдиацетилена были получены нонадин-2,4-овая кислота и ее хлорированный аналог, выделенные в виде амидов и медных солей.

О применении реакции магнийорганического синтеза к диацетиленовым углеводородам с целью их алкилирования и аралкилирования говорилось в разделе о методах синтеза гомолов диаце-

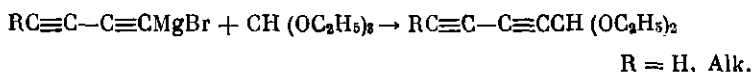
тилена (глава I). Следует отметить, что эта реакция гладко протекает и с некоторыми функциональными производными диацетиленов. В качестве алкилирующего средства при этом могут быть применены как галогеналкилы и галогенаралкилы (хуже!), так и эфиры арилсульфоновых кислот [163, 164]:



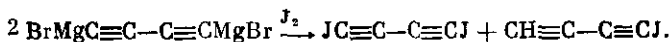
Конденсация магнийорганических производных алкилдиацетиленов и аминометилдиацетиленов с бензальдегидом и ангидридом безойной кислоты была использована для получения 1-бензоилпентадина-1,3 (капиллина) и его аналогов [164]:



а конденсация с триэтиловым эфиром ортомуравьиной кислоты — для синтеза диацетиленовых ацеталей [570, 571]:



Комплекс Иочича, полученный из диацетиленов, реагирует с иодом, образуя смесь дииоддиацетиленов и моноиоддиацетиленов [155, 231]:

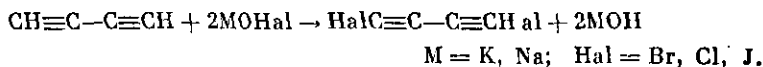


Очень эффективным оказалось применение магнийбромпроизводных диацетиленов и его гомологов для синтеза элементоорганических соединений диацетиленового ряда [313, 313а]. Так, при конденсации комплекса Иочича диацетиленов с триалкилхлорсиланами в растворе серного эфира [572, 573] или тетрагидрофурана [574] можно получать как моно-, так и дикремнийорганические производные диацетиленов; конденсацией с диалкил(арил)галогенидами мышьяка — моно- или диламещенные мышьякорганические соединения диацетиленового ряда [575, 575а], а взаимодействием с (трифенилфосфин)циклопентадиенилникель хлоридом, никельорганические диацетилены [313а].

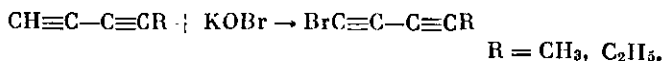
Магнийбромпроизводные диацетиленов и его гомологов могут быть использованы для синтеза фосфинов диацетиленового ряда [576].

*Обменное взаимодействие диацетиленов
с гипогалогенидами щелочных металлов*

При реакции с гипогалогенидами калия или натрия атомы водорода в молекуле диацетилена легко обмениваются на атомы галогена. Дигалогендиацетилены образуются при обработке диацетилена водно-щелочным раствором гипогалогенидов этих металлов [152]:



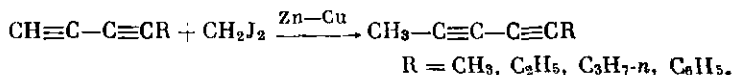
Аналогично реагируют и гомологи диацетилена. Так из метил- и этилдиацетиленов с гипобромитом калия были получены с хорошим выходом 1-бром-4-алкилдиацетилены [370, 475]:



Бромалкилдиацетилены благодаря высокой реакционной способности широко применяются в качестве исходных диацетиленовых соединений в различных синтетах [473]. Описанная реакция в отличие от реакций, протекающих через магнийбромпроизводные или металлические производные диацетилена [106, 155, 231, 554, 557], является удобным прямым методом синтеза галогензамещенных диацетиленов и применяется для препаративных целей [458, 473, 475, 577].

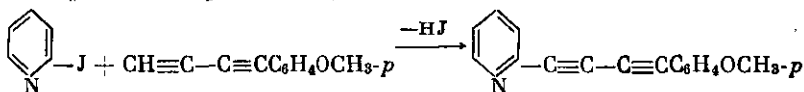
*Прямое алкилирование
и арилирование диацетиленов*

В присутствии медно-цинковой пары происходит взаимодействие монозамещенных диацетиленов с метилиодидом [578]:



Изучение влияния природы растворителя на скорость реакции показало, что лучшим растворителем является смесь диметилового эфира этиленгликоля с серным эфиром, и в таком варианте эта реакция может служить препаративным методом прямого метилирования диацетиленовых углеводородов, содержащих конечную тройную связь.

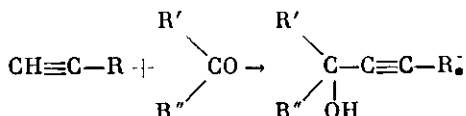
В качестве галогенпроизводных могут быть использованы ароматические и особенно гетероциклические иодпроизводные [578a]. Так, реакция α -иодпиридина с *n*-метоксифенилдиацетиленом гладко протекает в кипящем пиридине в присутствии безводного поташа и порошкообразной меди, в результате чего образуется 1-*n*-метоксифенил-4-пиридилдиацетилен:



Подобным образом с α -иодпиридином реагируют ацетальные производные диацетиленовых спиртов, содержащих свободную ацетиленовую группу.

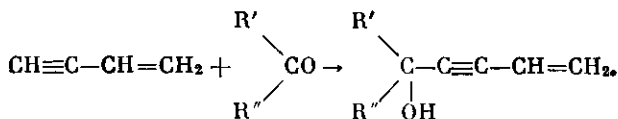
Конденсация диацетиленов с карбонильными соединениями в щелочной среде по Фаворскому

Открытие Фаворским [197] в 1900 г. реакции ацетиленов с кетонами в присутствии щелочных агентов сделало возможным получение ацетиленовых спиртов разнообразного строения [579—581]:



Как показали дальнейшие многочисленные исследования [120, 144, 582, 583], эта реакция имеет общий характер и применима ко всем известным в настоящее время гомологам и аналогам ацетилена.

В 1938 г. Назаров [580, 584] применил реакцию Фаворского к винилацетилену и разработал метод синтеза винилэтинилкарбинолов:

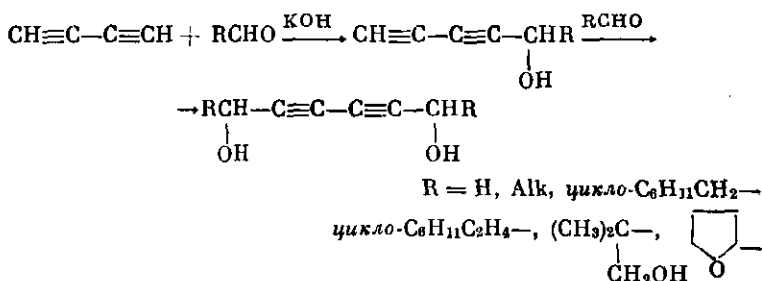


Позже было найдено [585], что и гомологи винилацетилена могут конденсироваться с альдегидами и кетонами под влиянием порошкообразного едкого кали при низких температурах с образованием вторичных и третичных винилацетиленовых спиртов.

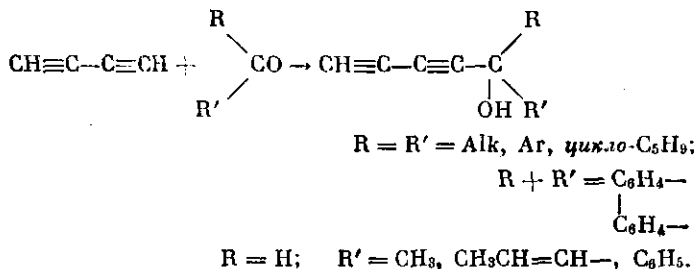
О конденсации диацетиленов с карбонильными соединениями по Фаворскому впервые было сообщено в ряде патентов Франке [50, 556, 586—590], в которых на отдельных примерах была показана возможность получения диацетиленовых спиртов и гликолей. Из этих примеров следует, что диацетилен может конденсироваться с альдегидами и кетонами под влиянием водных растворов щелочей [587, 588], таких как KOH, NaOH, Ba(OH)₂ и др., или в присутствии твердых щелочей [50, 586] в среде эфира или тетрагидрофурана. Конечными продуктами при этом являются диацетиленовые спирты и гликоли (преимущественно).

Интересным является способ конденсации диацетилена с альдегидами в присутствии водных растворов щелочей [587]. Экспериментально показано, что диацетилен, реагируя с некоторыми альдегидами алифатического, циклоалифатического и гетероциклического ряда под влиянием концентрированных (до 50 %-ных) растворов щелочи, образует главным образом диацетиленовые

гликоли, в то время как конденсация с разбавленными (до 30%-ных) растворами щелочи приводит к получению смеси спирта и гликоля. Например, из изомасляного альдегида и диацетиленом с 30%-ным раствором едкого кали была получена смесь 32% 2-метилгептадин-4,6-ола-3 и 40% соответствующего гликоля:



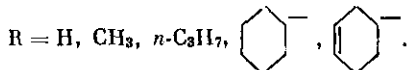
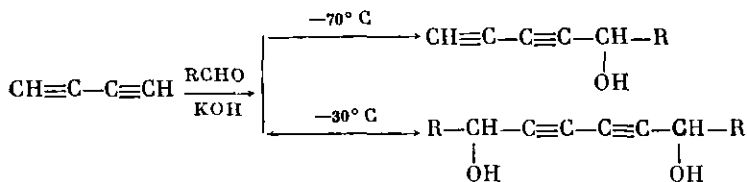
Были сделаны и другие попытки остановить реакцию на стадии конденсации диацетиленом с одной молекулой карбонильного соединения и получить так называемые «истинные диацетиленовые спирты» (α-ацетиленовые спирты) [556, 590], однако разработать метод их синтеза удалось лишь Ходкевичу и Кадио, которые впервые детально изучили условия конденсации диацетиленом с карбонильными соединениями под влиянием различных щелочей [146, 204, 336, 347, 591]. Были исследованы два варианта этой реакции: в присутствии безводного едкого кали в тетрагидрофуране и в присутствии амида натрия в жидком аммиаке. Оптимальными условиями для первого варианта конденсации является проведение ее при низких температурах (от —80 до 0°С) в растворе тетрагидрофурана. Реакция протекает гладко, если к раствору диацетиленом в присутствии едкого кали медленно прибавлять раствор карбонильного реагента, выдерживая затем реакционную смесь при той же температуре в течение 1—4 час. Время контакта исходных веществ устанавливалось в зависимости от природы карбонильного соединения. При этом был получен с хорошим выходом ряд вторичных и третичных диацетиленовых спиртов [591]:



Повышение температуры реакции до комнатной приводит к полу-

чению диацетиленовых гликолей [347], образование которых в случае ароматических кетонов иногда завершается в течение 10 мин. Детальное исследование условий и факторов, влияющих на эту реакцию, привело Кадио [347] к разработке метода синтеза из диацетилена несимметричных гликолей (см. раздел «Щелочная конденсация диацетиленовых спиртов с карбонильными соединениями» в главе III).

Описанный метод синтеза диацетиленовых спиртов и гликолей с некоторыми модификациями позволяет использовать в качестве исходных веществ альдегиды и кетоны самого разнообразного строения [568, 592—594]. Так, были синтезированы первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты из предельных и непредельных альдегидов и кетонов алифатического, циклоалифатического и ароматического рядов. Изучение влияния растворителей, температуры, времени контакта, соотношения исходных веществ и других факторов на конденсацию под влиянием едкого кали показало, что решающим фактором для синтеза спиртов или гликолей является температура реакции [592]. Хороший выход конечных продуктов обеспечивается подбором растворителя:

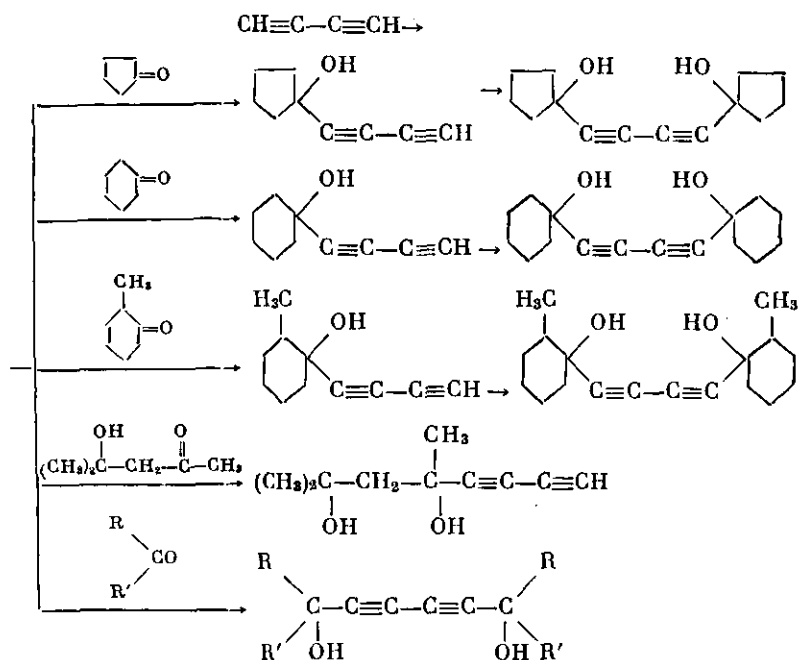


Например, конденсацией диацетилена с формальдегидом в растворе метанола при -70°C был получен с выходом 77% пентадин-1,3-ол-5 [592]. С масляным и уксусным альдегидами диацетилен хорошо конденсируется в растворе тетрагидрофурана. Из циклогексанового и Δ^3 -циклогексенового альдегидов гликоли получены в виде двух стереоизомеров (мезо-форма и рацемат), соотношение которых зависело от условий синтеза.

С целью получения диацетиленовых гликолей конденсацию диацетилена с альдегидами можно проводить в абсолютном эфире или тетрагидрофуране с трехкратным количеством альдегида. Специфичность условий взаимодействия диацетилена с альдегидами объясняется прежде всего их неустойчивостью в щелочной среде и склонностью к конденсациям (типа альдольной и кротоновой), вероятность которых для высших альдегидов уменьшается. Во избежание этого в случае формальдегида рекомендуется брать его в виде полимера — параформальдегида, который медленно деполимеризуется в условиях реакции. В случае ароматических альдегидов щелочная среда создает благоприятные условия для

протекания реакции Канницаро, что также осложняет основной процесс.

Гладко протекает конденсация диацетиленов с алифатическими и циклическими кетонами (Богданова, Кугатова-Шемякина, Волков [592, 593]):



R и R' = Alk, Ar.

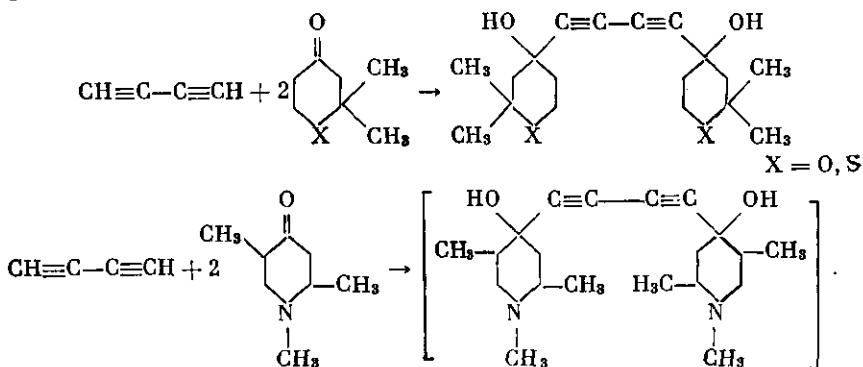
При конденсации диацетиленов с циклопентанонем, циклогексанонем (в эфире при -70°C) третичные диацетиленовые спирты алифатического ряда получаются с выходом 80—96%. Конденсация диацетиленов с этими же кетонами в тетрагидрофуране или в эфире при -30°C приводит к образованию дитретичных диацетиленовых гликолей алициклического ряда, выделяемых также с хорошим выходом. При взаимодействии диацетиленов с дипропилкетонем, метилэтилкетонем в тех же условиях были получены третичные диацетиленовые гликоли алифатического ряда.

Синтезированные диацетиленовые спирты представляют собой жидкости или кристаллические вещества, малоустойчивые на свету и разлагающиеся при температуре выше 50°C . Однако они хорошо сохраняются при 0°C , лучше — в растворах.

Дивторичные и дитретичные диацетиленовые гликоли — кристаллические продукты, устойчивые при хранении в обычных условиях, растворимы в спирте, эфире, бензоле, малорастворимы в гексане и четыреххлористом углероде.

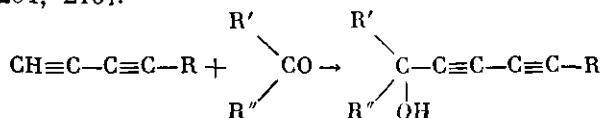
Интерес представляет 5,7-диметилоктадин-1,3-диол-5,7, полученный из диацетонового спирта. Это устойчивое кристаллическое вещество может служить полупродуктом в разнообразных синтезах.

Диацетилен легко конденсируется в присутствии порошкообразного едкого кали с гетероциклическими кетонами [595]:



Реакция проводится в абсолютном эфире при температуре от -30 до $+15^\circ\text{C}$ и приводит с хорошим выходом к диацетиленовым гликолям гетероциклического ряда, синтезированным авторами с целью изучения их биологической активности.

Монозамещенные гомологи диацетилена—алкил- и арилдацетилены вступают в конденсацию с карбонильными соединениями в сильно щелочной среде при более высоких температурах [50, 59, 144, 204, 216]:



R = Alk, Ar, циклоалкил, функциональная группа;

R' = R'' = Alk, Ar;

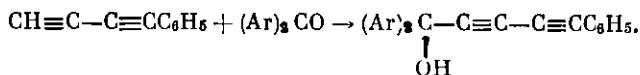
R' = H, R'' = Alk-n и -i.

Реакция протекает в присутствии едкого кали или амида натрия в эфире, тетрагидрофуране или бензоле при температуре от 0 до $+5^\circ\text{C}$ медленнее, чем реакция с диацетиленом. В препаративных целях реакция была использована при изучении превращений пентадина-1,3 и гексадина-1,3, полученных из технического диацетилена (Гербертс [59]).

Конденсация метил- и этилдацетиленов с ацетоном и метилэтилкетонем проводилась в присутствии амида натрия или порошкообразного едкого кали в бензоле или эфире при 0°C . Выход третичных диацетиленовых спиртов достигал 55—70%. Конденсация метилдиацетилена с изомасляным альдегидом проходит в присутствии едкого кали в бензоле при температуре от 0 до 80°C

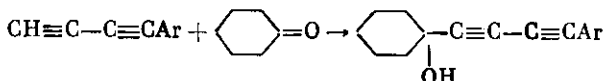
и заканчивается в течение 12 час. Выход 2-метилоктадиин-4,6-ола-3 достигает 90%.

Гладко протекает реакция фенилдиацетилена с бензофеноном и флуореноном в присутствии едкого кали в тетрагидрофуране и приводит к 1,1,5-трифенилпентадиин-2,4-олу-1 и 1,1-дифенилен-5-фенилпентадиин-2,4-олу-1 соответственно [204]:



Выход продуктов 50—80%.

Подобным образом реагируют различные замещенные арил-диацетилены с циклогексаноном, образуя с хорошим выходом арилдиацетиленовые циклогексанола [216]:



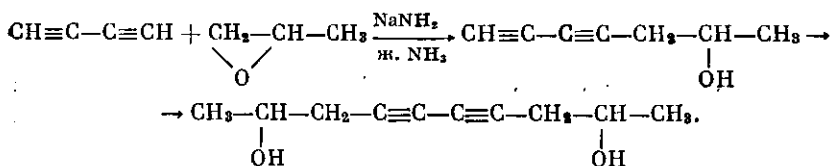
$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2, p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4.$

Реакция проводится в суспензии порошкообразного едкого кали в абсолютном эфире при 0—5° С.

Описанные примеры свидетельствуют о широком применении реакции диацетилена с карбонильными соединениями в качестве удобного метода синтеза разнообразных оксисоединений диацетиленового ряда. С помощью этой реакции были получены неизвестные ранее представители диацетиленовых соединений, а также те из них, которые получались путем магниорганических синтезов или методом окислительной димеризации. Последний метод оказался непригодным для синтеза, например, диароматических диацетиленовых гликолей из моноацетиленовых спиртов [347]. Несомненно, что конденсация диацетиленов с карбонильными соединениями в щелочной среде относится к числу перспективных путей использования промышленного диацетилена.

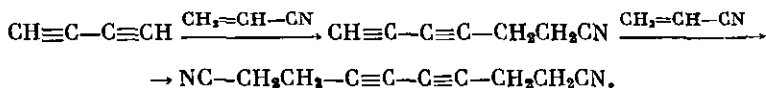
!Реакция диацетилена с окисью пропилена

Конденсация диацетилена с окисью пропилена протекает в присутствии амида натрия и приводит к образованию гептадиин-1,3-ола-6 (4,6%) и декадиин-4,6-диола-2,9 (основной продукт) [596]. Полученный диацетиленовый спирт был использован для синтеза природного полиинового кетона, выделенного из *Artemisia vulgaris* (Больман с сотр. [596]):



Реакция диацетиленов с акрилонитрилом

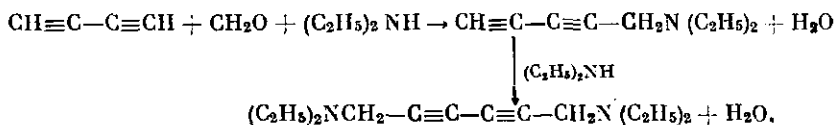
Диацетилен конденсируется с акрилонитрилом в щелочной среде, образуя продукты моно- и дизамещения [597, 598]:



На основе этой реакции разработан простой метод синтеза нитрила гептадиин-4,6-овой кислоты, самой гептадиин-4,6-овой кислоты и других ее производных [351, 598—600]. Гептадиин-4,6-нитрил представляет собой кристаллический продукт, легко возгоняющийся в вакууме и разлагающийся при 100—102° С (см. стр. 217).

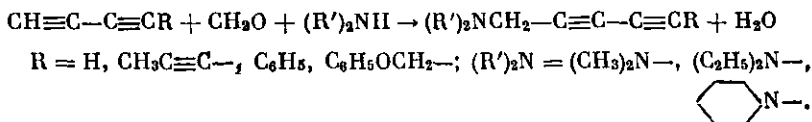
Реакция Манниха с диацетиленами

Диацетилен, его монозамещенные гомологи и монофункциональные производные реагируют с формальдегидом и вторичными аминами в условиях реакции Манниха, образуя замещенные амины, содержащие диацетиленовую группировку. Реакция диацетиленов с диэтиламино и параформальдегидом протекает в присутствии солей меди или серебра в среде толуола при 75—80° С [50, 601] и приводит к 1-(диэтиламино)пентадиину-2,4 и 1,6-бис-(диэтиламино)гексадиину-2,4:



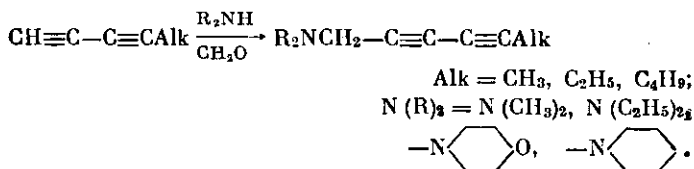
Взаимодействие, вероятно, происходит через промежуточное образование метилоламина, который реагирует с диацетиленом путем элиминирования молекулы воды. Часто для ускорения и облегчения этой стадии реакции применяют соединения меди, взятые в каталитических количествах [50]. По-видимому каталитическое действие осуществляется одновалентной медью через образование промежуточного ацетиленида [606].

Реакция Манниха с диацетиленами подробно изучена и использована в синтезе поли- и диацетиленовых аминов, их четвертичных солей и аминокислот (Дюмон, Ходкевич и Радио [341, 603]) с целью исследования физиологической активности этих соединений. В реакции со вторичными аминами использовались диацетилен, его гомологи и некоторые функциональные производные диацетилена [603]:

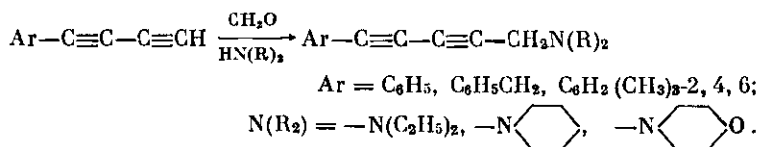


Реакция проводилась путем смешения водно-метанольного раствора диацетиленового соединения с раствором амина в диоксане при эквимолекулярном соотношении диацетилена и амина. Конечные продукты были получены с выходом 55%. Время контакта реагентов варьировалось в зависимости от природы амина. При этом отмечено стерическое влияние радикалов в амине на протекание реакции.

С моноалкилдиациленами реакция Манниха гладко протекает в растворе сухого диоксана в присутствии ацетата меди при нагревании (Гусев, Татарчук, Азербает и Кучеров [604]). Так был синтезирован ряд алкилдиациленовых аминов:

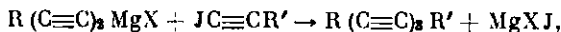


Подобно диацетилену [559, 601] и арилдиациленовым карбинолам [602], арилдиацилены энергичнее вступают в реакцию Манниха со вторичными аминами в присутствии полухлористой меди (Шварцберг, Андриевский и Котляревский [605]). Так, из арилдиациленов с диэтиламино, пиперидином и морфолином с хорошим выходом были получены 1-N,N-диалкиламино-5-арилпентадины-2,4 [163, 605]:

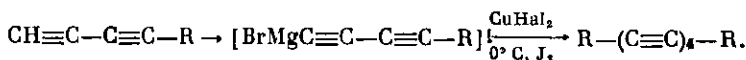


Димеризация, окислительная конденсация и поликонденсация диацетиленов

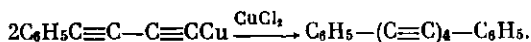
Различные способы димеризации достаточно хорошо исследованы на примере моноацетиленовых соединений [146, 158, 160, 231, 245, 345, 606—608] и показана возможность применения их к диацетиленовым. К числу этих способов относится как обычный магнийорганический синтез [143, 146, 155, 160]:



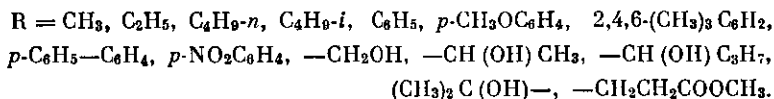
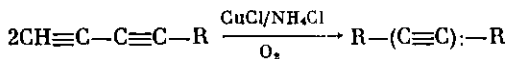
так и димеризация магнийорганических производных ацетиленов, происходящая под влиянием хлоридов или бромидов двухвалентной меди или железа в присутствии иода. Так, из монозамещенных гомологов диацетилена были получены дизамещенные тетраацетилены [155]:



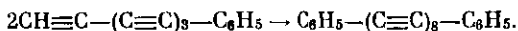
Реакция окислительной димеризации ацетиленовых соединений Глязера [4] со времени ее открытия претерпела значительные изменения, связанные как с расширением сферы ее применения, так и с развитием техники эксперимента. Однако основной принцип ее — использование медных солей — сохранился во всех существующих в настоящее время модификациях этой реакции. Монозамещенные диацетилены легко вступают в реакцию окислительной димеризации Глязера, образуя соответствующие тетраацетиленовые соединения. В настоящее время чаще пользуются такими модификациями этой реакции, при которых медное производное исходного ацетилена не выделяется, что значительно сокращает процесс. Однако в некоторых случаях прибегают и к окислению медных солей диацетиленов под влиянием хлорида двухвалентной меди [213, 214, 609—612]:



Обычно окислительную димеризацию монозамещенных диацетиленов проводят под влиянием полухлористой меди в растворе хлористого аммония в присутствии кислорода в органических растворителях или в водном растворе при умеренных температурах (чаще от 0 до 30°С). Так происходит димеризация моноалкил- и моноарилдиацетиленов, а также первичных, вторичных и третичных диацетиленовых спиртов и некоторых других функциональных замещенных диацетиленов [3, 132, 146—148, 158—160, 205, 216, 237, 250, 350, 566, 613—616]:

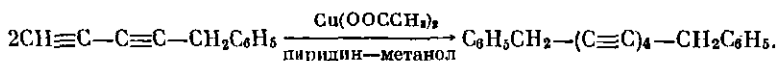


Этим способом могут быть димеризованы три- и тетраацетилены [147, 148, 159, 160, 338]. Из *трет*-бутилтриацетилена и фенилтриацетилена получены соответствующие симметричные гексадиины, из третичного триинового спирта — гексаиновый гликоль [148], а из фенилтетраацетилена — дифенилоктаин (Джонс [60, 147]):

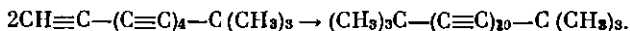


Окислительная димеризация монозамещенных диацетиленовых соединений может проходить в различных условиях. Например, по методу Хей [306, 307] реакция проводится в присутствии каталитических количеств комплекса соли одновалентной меди с амином в среде органического растворителя. По методу Эглинтона [143, 255, 268, 271] в качестве катализатора используют ацетат двухвалентной меди в растворе пиридина или

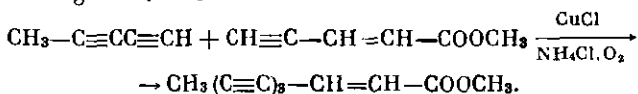
в смеси пиридина с метанолом. Варьирование температуры, растворителя и количества катализаторов в пределах каждого метода обеспечивает во многих случаях хорошие выходы тетраинов. Например, окислительную димеризацию фенил- и (2'-метилпиридил-5')-диацетиленов проводят в присутствии повышенного количества полухлористой меди в растворе пиридина [207, 216, 316] при комнатной температуре в атмосфере кислорода, а бензидиацетилен удается димеризовать под влиянием ацетата двухвалентной меди в водном растворе пиридина и метанола при 20°С [132]:



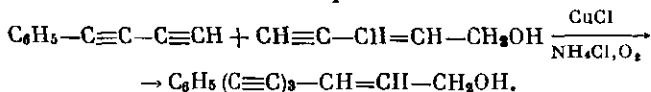
Метод Эглинтонга оказался очень удобным для димеризации мезозамещенных гомологов диацетилена [132, 281, 282] и их функциональных производных [285], а также и для димеризации некоторых полиинов [132, 251], три-, тетра- и пентаинов. Этим методом был синтезирован ди-*трет*-бутилдекаин (Джонс [251]):



В реакцию окислительной конденсации с диацетиленами с некоторыми ограничениями могут вступать разнообразные ацетиленовые и винилацетиленовые углеводороды или их производные, что дает возможность синтезировать несимметричные полиениновые соединения. Этот способ был широко использован для синтеза природных полиинов Серенсенем, Больманом, Джонсом с сотр. и другими исследователями [132, 137, 147, 305, 345, 368, 421, 596, 614, 616—621]. Например, из метилдиацетилена и метилового эфира пентениновой кислоты был получен эфир децен-2-триин-4,6,8-овой кислоты, выделенный ранее из масла корней *Artemisia vulgaris* [619]:

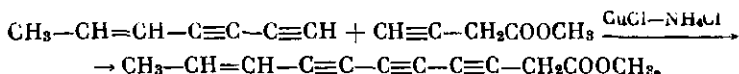


Подобным образом реагирует фенилдиацетилен с пентен-3-ин-1-олом-5, образуя триацетиленовый спирт—9-фенилнонен-2-триин-4,6,8-ол-1, использованный для синтеза углеводорода, выделенного из садовых видов *Coreopsis* [616]:



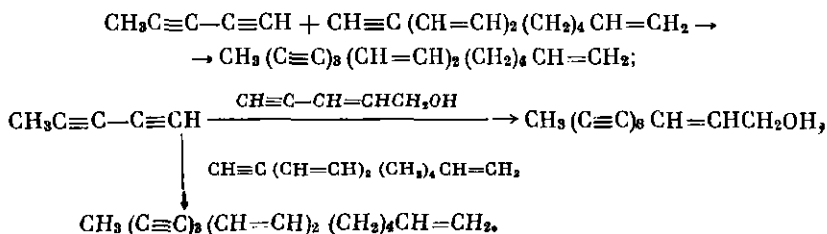
Реакцию проводят в метаноле с добавлением ацетона.

Гептен-5-дин-1,3 вступает в окислительную конденсацию с эфиром бутин-3-овой кислоты и образует эфир ундецен-9-триин-3,5,7-овой кислоты [614]:

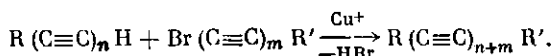


Реакция протекает в водном метаноле с добавлением петролейного эфира.

Смешанная конденсация диацетиленов может происходить и под влиянием ацетата меди в водном растворе пиридина и метанола при 20°С, например по следующим схемам [132, 275]:



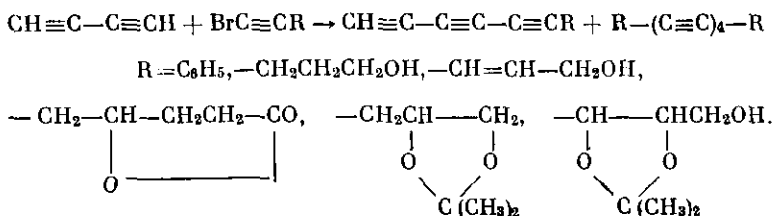
Большое распространение в качестве общего метода димеризации ацетиленов приобрела реакция конденсации Ходкевича — Каджо, позволяющая получать несимметричные полиацетилены [146, 336—339]:



В зависимости от природы исходных ацетиленовых соединений применяют различные количества медной соли, щелочного агента и растворителя; при этом варьируются растворители, температура и время [143, 146].

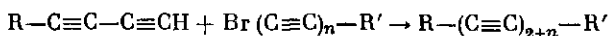
Диацетилен, его гомологи и функциональные производные могут участвовать в этой реакции, и их использование в ней, по-видимому, ограничивается только возможностью получения бромпроизводных из исходных диацетиленов и устойчивостью образующихся продуктов.

Впервые в этой реакции диацетилен был использован для конденсации с бромпроизводными замещенных моноацетиленов (Большан [345]). Таким образом были получены триацетилены с незамещенной ацетиленовой группировкой, послужившие промежуточными продуктами при синтезах природных полиинов и их аналогов:

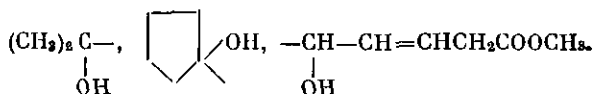


Реакция протекает в растворе диметилформамида и метанола в тех же условиях, что и конденсация ацетиленов. Например, реакция диацетиленов с бромпроизводным фенилацетилена происходит при температурах от 0 до 50° С и приводит к образованию смеси фенилтриацетилена и фенилтетраацетилена, соотношение которых зависит от молярных соотношений исходных веществ и температуры реакции (общий выход продуктов около 98%). Подобным образом диацетилен конденсируется с бромпроизводными пентен-4-ола-1, пентен-3-ин-4-ола-1 и некоторыми бромпроизводными моноацетиленов.

Монозамещенные гомологи и некоторые функциональные производные диацетилена очень легко вступают в реакцию Ходкевича—Радио. Вторым компонентом в этом случае могут служить бромпроизводные как моно-, так и диацетиленовых соединений, и таким образом можно синтезировать три- и тетраацетиленовые соединения, выделяемые с хорошими выходами [132, 135, 146, 251, 314, 336, 337, 339, 342, 506, 622, 623]:



$n = 1, 2$; $R = CH_3, C_6H_7, C_4H_9, n, C_6H_5, CH_2OH, -(CH_2)_3 OH, -(CH_2)_4 OH,$

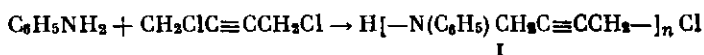


Реакция протекает в спирте, в смеси спирта с эфиром или с тетрагидрофураном, а в случае некоторых диацетиленовых спиртов — в воде при температуре 20—30° С. Фенилдиацетилен реагирует при несколько более высокой температуре. Иногда в качестве растворителей используют эфир, тетрагидрофуран и N-метилпирролидон.

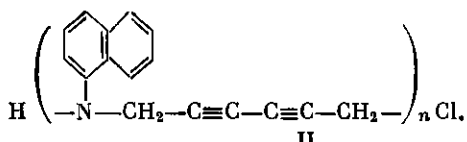
Гомологи диацетилена или его функциональные производные могут участвовать в реакции Ходкевича — Радио и в качестве бромпроизводной компоненты. С успехом применяются в этой реакции бромпроизводные алкилдиацетиленов или диацетиленовых спиртов [132, 146, 337, 339, 506, 623, 624]. Например, декаен-2-триин-4,6,8-овая кислота была получена с выходом 88% как из метилдиацетилена, так и из его бромпроизводного [146, 337, 622].

Большое распространение в последние годы получили реакции поликонденсации и окислительной дегидрополиконденсации ацетиленов, на основе которых разработаны методы синтеза полимеров, содержащих сопряженные тройные связи. Практическая ценность таких полимеров заключается в их особых электрофизических свойствах, в частности полупроводниковых и каталитических, а также повышенной термостойкости. Эти свойства связаны с особенностью электронной структуры ненасыщенных

молекул, а именно: с делокализацией π -электронов по углеродной цепи. Наличие сопряженной диацетиленовой группировки, удлиняя цепь сопряжения, усиливает этот эффект [625—626a]. С помощью поликонденсации 1,4-дихлорбутина-2 или 1,6-дихлоргексадиина-2,4 с анилином, *n*-фенилендиамином, бензидином и гидразобензолом можно синтезировать полимерные продукты типа I и II, содержащие чередующиеся ацетиленовые или диацетиленовые и аминные группировки (Коршак, Сладков, Касаточкин, Шабанова и сотр. [330, 626, 627]):



Аналогично из α -нафтиламина и 1,6-дихлоргексадиина-2,4 получен полимер

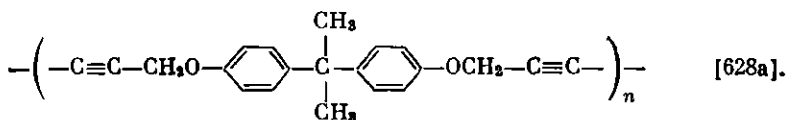
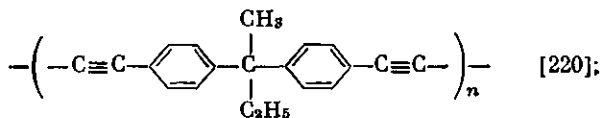


Реакция дихлорбутина с анилином протекает в этаноле при 60—70° С в течение 15 час. в присутствии безводного углекислого калия (акцептор хлористого водорода) в токе аргона. Полученные из 1,4-дихлорбутина олигомеры — светлые порошки с т. пл. 100—150° С и мол. весом 700—2000, растворимые в галогенсодержащих растворителях. Полимеры II с системой сопряженных тройных связей по сравнению с полимерами I, имеющими несопряженные ацетиленовые группы, ограниченно растворимы, имеют более низкое удельное электросопротивление, а также повышенную термостойкость, вследствие чего характеризуются как органические полупроводники, а полимеры I — как диэлектрики. При термообработке полимеров, содержащих сопряженные ацетиленовые связи, наблюдалось образование сетчатых структур типа конденсированных ароматических соединений [330, 626, 627].

Линейные олигомеры ряда дифенилметана, содержащие в цепи чередующиеся феноксигруппы и ди- или тетраацетиленовые звенья, получают окислительной поликонденсацией, например, 2,2-бис-(4-этинилфенил)пропана или дипропаргильовых эфиров дифенолов [215, 217, 219, 220, 222, 628, 628a]. Поликонденсация происходит под влиянием хлорида одновалентной меди в растворе пиридина, иногда в смеси с бензолом или нитробензолом в присутствии тетраметилэтилендиамина при 20° С в атмосфере кислорода.

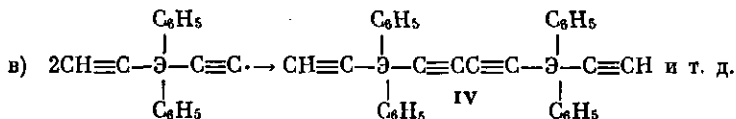
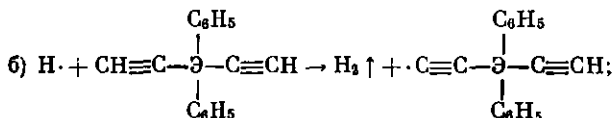
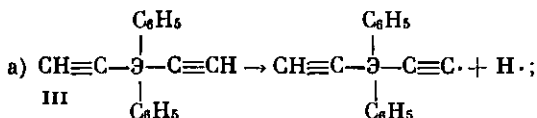
Полимеры представляют собой окрашенные порошки, некоторые из них растворимы в обычных органических растворителях и имеют мол. вес 18 500 (осмотический метод) [628a]. Выделенные

полимеры имеют следующее строение:



Некоторые представители их обладают термостойкостью и высоким электрическим сопротивлением [220], что согласуется со свойствами соединений, содержащих фенилацетиленовую группировку [629].

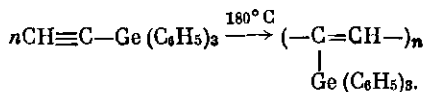
Для синтеза кремний- и германийорганических полимеров с диацетиленовыми группировками в цепи (IV) найдена реакция термической полидегидроконденсации бис-этинильных производных этих элементов (III) (Лулева, Сладков, Коршак [238]), протекающая по схеме:



Э=Ge, Si.

При нагревании при 180—200° С дифенилдиэтинилгермания или дифенилдиэтинилкремния образуются твердые, коричневого цвета полимерные продукты, растворимые в бензоле и толуоле с т. размягч. 120—220° С. Они гидролитически и термически стабильны, их мол. веса 2700—5000. Предполагается, что механизм образования этих полимеров включает стадию возникновения стабильных радикалов, чему способствует внутримолекулярное взаимодействие в условиях реакции между двумя этинильными группами и атомами элементов; при этом электронные системы фенильных ядер также принимают участие в стабилизации радикалов [238], подобно действию алленовых углеводородов при термической полимеризации моноацетиленов [629a].

Интересно, что при термической дегидроконденсации трифенилэтинилгермания вместо ожидаемого димера (в результате предполагаемой рекомбинации образующихся радикалов) был получен растворимый полимерный продукт, образовавшийся по обычной схеме термической полимеризации монозамещенных ацетиленов с раскрытием тройной связи [238]:



Комплексообразование диацетиленов

Диацетилен образует комплексные соединения с N-метилпирролидоном, цианидом двухвалентного никеля, карбонилами кобальта и железа и др.

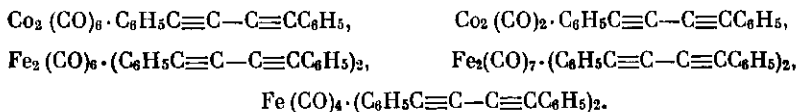
Эквимолекулярный комплекс диацетилена с N-метилпирролидоном представляет собой кристаллическое соединение с т. пл. 26—27° С, устойчивое при хранении в растворах и распадающееся при 30—50° С с выделением диацетилена [382—384].

Комплекс диацетилена с цианидом двухвалентного никеля образуется при пропускании газообразного диацетилена в водно-аммиачный раствор соли никеля и является стабильным соединением, которое можно хранить в сухом виде без доступа воздуха в течение нескольких месяцев [388]:

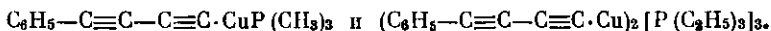


Подобно ацетилену диацетилен реагирует с кобальткарбонилртутью $\text{HgCo}_2(\text{CO})_8$, образуя кристаллический *бис*-(дикоальтгексакарбонил)диацетилен $\text{Co}_2(\text{CO})_6\cdot\text{CH}\equiv\text{C}\equiv\text{CH}\cdot(\text{CO})_6\text{Co}_2$ [630].

Некоторые дизамещенные диацетилены также могут образовывать подобные соединения, например дифенилдиацетилен образует комплексы с карбонилами кобальта и железа [254]:



Интересные соединения образуются при взаимодействии медной соли фенилдиацетилена с третичными фосфинами [631]:



Это — кристаллические вещества желтого цвета, в молекуле которых, как показали ИК-спектры, обнаруживается слабое орбитальное взаимодействие между атомом меди и тройной связью.

Свойство диацетиленов образовывать кристаллические комплексные соединения широко применяется в аналитической химии. Например, микроаналитический способ определения природных

полиацетиленов основан на образовании аддуктов этих соединений с ацетатом двухвалентной ртути и другими соединениями [631a].

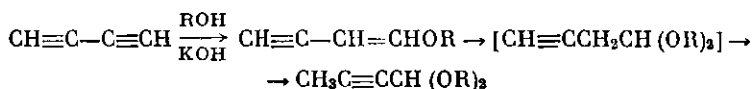
Способность диацетиленов к комплексообразованию играет большую роль во многих каталитических реакциях, в которых диацетилены образуют с катализаторами комплексы, являющиеся промежуточными соединениями [531].

Реакции диацетиленов с участием тройных связей

Присоединение нуклеофильных реагентов

Реакция диацетиленов со спиртами

Диацетилен при нагревании в присутствии сильнощелочных катализаторов присоединяет спирт, образуя этинилвиниловые эфиры и ацетали тетролового альдегида (Франке, Гербертс и др. [29, 50, 116, 542, 632, 632a]; Шостаковский, Богданова, Красильникова [117, 125, 633]):



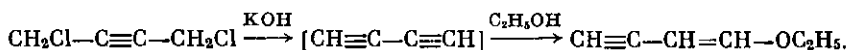
$\text{R}=\text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2,$
цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}, \beta\text{-C}_{10}\text{H}_{17}.$

Реакция протекает ступенчато и может привести к образованию продуктов присоединения одной, двух или трех молекул спирта. Глубина прохождения реакции определяется температурой, соотношением реагирующих веществ, природой спирта и количеством катализатора [117].

Подбором условий реакции можно свести к минимуму образование ацетала или, наоборот, направить процесс в сторону образования его в качестве главного продукта. При этом решающую роль играет температура реакции. Так, при 110–115°C к диацетилену присоединяется одна молекула алифатического спирта и образует этинилвинилалкиловый эфир, который при 130–135°C реагирует со спиртом, превращаясь в диалкиловый ацеталь тетролового альдегида. Синтез этинилвиниловых эфиров осуществляется пропусканием диацетилена в 2%-ный раствор едкого кали в спирте при хорошем перемешивании и выбранной температуре [117]. Эта реакция распространена на спирты разнообразного строения, с которыми получены соответствующие этинилвиниловые эфиры. Из бензилового спирта и диацетилена синтезирован этинилвинилбензиловый эфир, а из фенилэтилового и диацетилена — этинилвинилфенилэтиловый эфир [123, 634]. Вторая молекула спирта присоединяется с образованием в качестве

промежуточного продукта ацеталь бутин-3-ал-1, который изомеризуется по Фаворскому с перемещением тройной связи к центру молекулы, превращаясь в ацеталь бутин-2-ал-1 (тетролового альдегида). На основе этой реакции разработаны способы получения диалкиловых ацеталей тетролового и метоксикротонового альдегидов из диацетиленов и спиртов [541, 542]. Процесс можно вести в присутствии едкого кали при 110—130° С и 2—5 атм в азоте. При этом исходным продуктом служит техническая смесь, получающаяся при производстве ацетиленов электродуговым способом и содержащая диацетилен, метил- и винилацетилены. В описанных условиях в реакцию вступает только диацетилен; метил- и винилацетилены остаются без изменения [541]. В качестве исходного можно брать и чистый диацетилен [542]. В приведенной выше патентной работе [632] указана возможность получения в описанных условиях этилвинилового эфира с фенолом. Однако попытки [123] воспроизвести описанный в патенте способ в случае фенола не привели к положительным результатам. Взаимодействие диацетиленов с фенолом в щелочной среде начинается при 50° С и сразу же сопровождается образованием аморфных веществ, не растворимых в обычных растворителях и представляющих собой, по-видимому, продукты конденсации фенола с диацетиленом. Не удалось получить в этих условиях и этилвиниловые эфиры с нитро- и аминифенолами, а также с пентахлорфенолом [970].

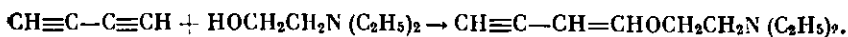
Этилвиниловые эфиры можно получать из 1,4-дихлорбутена и алкоголята калия, минуя стадию выделения чистого диацетиленов (Джонсон [95]). Например, с этилатом калия получается этилвинилэтиловый эфир:



Недостатком этого лабораторного метода получения этилвиниловых эфиров является ограниченность применения его для других спиртов и то, что конечные продукты загрязнены хлором. Метод неприменим и к фенолам. Вместо этилвиниловых эфиров при этом образуются простые эфиры бутиндиола [172]. Однако с некоторыми модификациями он может быть использован в случае простейших спиртов (Инхофен, Больман [635], Хоменко, Шостаковский [115, 636, 637]). Например, для получения этилвинилметилового эфира применяют избыток метанольного раствора едкого кали и реакцию проводят при 55—65° С [636]. Аналогично в присутствии алкоголятов натрия из бутанола и изопропанола получают соответствующие этилвиниловые эфиры.

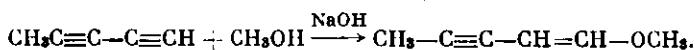
Интересно взаимодействует диацетилен с замещенными спиртами, например аминоспиртами. Выше говорилось о способности диацетиленов вступать в реакцию замещения с (диалкиламино)-метанолами (метилоламинами). Взаимодействие происходит при 60—70° С и приводит к образованию моно- и дизамещенных диацетиленов, содержащих аминогруппы [50, 601].

Совершенно иначе ведут себя этаноламины, особенно алкилированные. Например, β -(диэтиламино)этанол присоединяется к диацетилену подобно спиртам по гидроксильной группе и образует азотсодержащие этинилвиниловые эфиры:

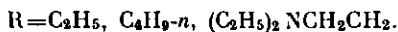
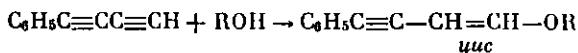


Замечательно то, что реакция протекает при смешении реагентов при комнатной температуре без катализатора. Изучение этой реакции показало (Шостаковский, Чекулаева, Кондратьева [122, 638]), что в отличие от спиртов она приводит к образованию лишь одного продукта эквимолекулярного присоединения — 1-(β -диэтиламино)этоксибутен-1-ина-3, выделенного с выходом около 90%. Каталитическое действие в этой реакции оказывает сам аминоспирт, обладающий щелочными свойствами. Вторая молекула аминоспирта к диацетилену в этих условиях не присоединяется, для ее присоединения требуется присутствие алкохолята калия и нагревание. Моноэтаноламин реагирует с диацетиленом также в отсутствие катализатора при комнатной температуре. Однако взаимодействие в этом случае может происходить как по гидроксильной группе, так и по аминогруппе с присоединением двух молекул аминоспирта [122].

Заместители в диацетилене оказывают значительное влияние на протекание и направление реакции присоединения спиртов. Как и в других случаях, монозамещенные диацетилены в реакции со спиртами более реакционноспособны, чем дизамещенные. Например, метанол к метилдиацетилену присоединяется при 125° С в присутствии едкого натра с образованием 1-метил-4-метоксибутен-3-ина-1 (Гербертс [59, 639]):



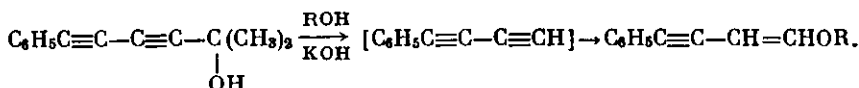
Однако из алкилдиацетиленов подобным образом реагирует только метилдиацетилен. Для высших алкилдиацетиленов типа $\text{R}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ реакция осложняется изомеризацией, описанной в главе I. В более мягких условиях реагирует с алифатическими спиртами и аминоспиртами фенилдиацетилен, образуя фенилзамещенные этинилвиниловые эфиры (Волков, Скворцов, Данда, Шостаковский, Антонова [640]):



Реакция протекает в присутствии каталитических количеств едкого кали при нагревании в стеклянной ампуле (70–110° С) смеси исходных реагентов (избыток спирта) и приводит к хорошему выходу эфиров.

В качестве исходного соединения может быть использован третичный фенилдиацетиленовый карбинол, который в условиях

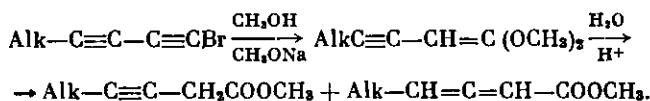
реакции распадается с отщеплением кетона, а образующийся фенилдиацетилен реагирует со спиртом:



Выходы эфиров при этом выше, чем в случае фенилдиацетилена.

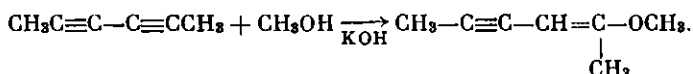
Более легкое протекание реакции фенилдиацетилена со спиртами по сравнению с метилдиацетиленом согласуется с различием в электронной природе молекул этих производных диацетилена. Электроноакцепторные свойства фенильной группы в фенилдиацетилене способствуют нуклеофильному присоединению спирта, а однозначное образование *цис*-продукта свидетельствует о том, что реакция протекает стереонаправленно, следуя правилу *транс*-нуклеофильного присоединения.

Имеется указание на возможность взаимодействия галогенидов алкилдиацетиленов со спиртами в условиях нуклеофильного присоединения и о превращениях образующихся при этом продуктов по схеме [641]:

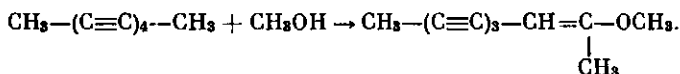


Диметилдиацетилен почти не реагирует со спиртами в обычных условиях присоединения спиртов к диацетилену [113].

Имеющееся в литературе очень давнее указание [172] на то, что при действии спиртового раствора едкого кали на 1,4-диметилдиацетилен последний присоединяет молекулу спирта, экспериментально не подтверждено. Для того чтобы вызвать взаимодействие между 1,4-диметилдиацетиленом и метанолом, Больман [113] нагревал смесь реагентов в бомбе под давлением при 120° С в течение 14 час.

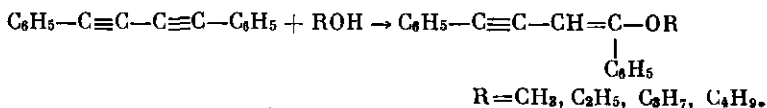


Однако влияние заместителей уменьшается с увеличением количества тройных связей. Так, к диметилтриацетилену метанол присоединяется значительно легче, чем к диметилдиацетилену, а с диметилтетраацетиленом реакция происходит при кипячении смеси в колбе в течение 2 час. [113]:



Дифенилдиацетилен реагирует со спиртами в присутствии едких

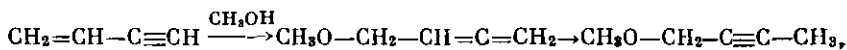
щелочей при 120° С, образуя замещенные этинилвиниловые эфиры [642]:



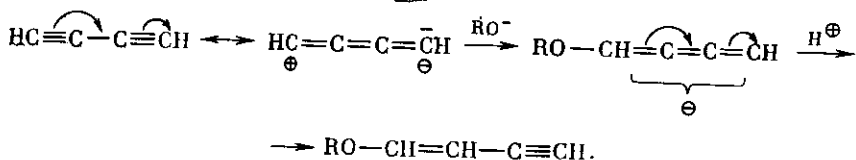
О механизме присоединения нуклеофильных реагентов к диацетиленам

При рассмотрении механизма реакций нуклеофильного присоединения к диацетилену молекулу последнего можно представить двояко: как сопряженную систему тройных связей или как молекулу замещенного ацетилена, в котором одна этинильная группа по отношению к другой, в условиях реакции, является электроноакцепторным заместителем.

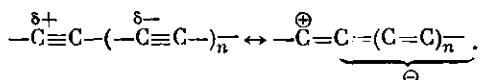
Ньюланд и Больман рассматривают молекулы винилацетилена и диацетилена, исходя из первой концепции. Основываясь на том, что при присоединении метанола к винилацетилену образуется промежуточная алленовая структура (Ньюланд [643]):



Больман [113, 114, 531, 533] предложил следующий механизм взаимодействия диацетилена с метанолом в щелочной среде:



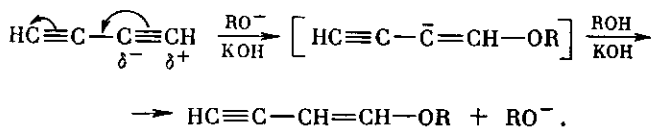
Благодаря воздействию алкоголята возникает промежуточное полярное соединение с кумулированной системой двойных связей, к которому присоединяется алкоксигруппа. Образовавшийся сложный анион после присоединения к нему протона и последующей изомеризации превращается в молекулу этинилвинилового эфира. По мнению Больмана, ответственность за скорость протекания реакции присоединения к полиинам несет атом, стоящий в конце цепи с наведенным электроположительным зарядом. Увеличение скорости взаимодействия со спиртами при возрастании числа сопряженных тройных связей авторы объясняют тенденцией π -электронов этих связей взаимодействовать друг с другом, что приводит к равномерному распределению их по всей цепи сопряжения и облегчает образование промежуточного соединения с кумулированной системой связей [531]:



В пользу этого свидетельствует некоторое сокращение расстояния между углеродными атомами для простой С—С-связи, заключенной между кратными связями в молекулах винилацетилена и диацетилена [195, 422], а также значительная трудность присоединения метанола к 1,4-диметилдиацетилену (в бомбе, под давлением в присутствии КОН при 120° С). В этом случае электронодонорные метильные группы затрудняют образование промежуточной структуры с кумулированной системой двойных связей и, следовательно, тормозят присоединение спирта. Позже этот факт Больман [494] объяснил не только незначительным экранированием тройной связи близкостоящими метильными группами, но и возможностью возникновения карбениевого аниона при нуклеофильном присоединении к замещенным диацетиленам и полиинам, т. е. возможностью сопряжения тройных связей.

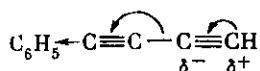
Большую роль в оценке этих взглядов сыграло исследование структурной и стерической направленности реакций присоединения к тройным связям в зависимости от строения заместителей и природы присоединяющегося реагента.

Как показали более поздние исследования [480, 494—496, 546, 549, 640, 640а, 644—647], нуклеофильное присоединение спиртов, меркаптанов и аминов к диацетилену и его монозамещенным гомологам происходит стереоспецифично, что исключает возможность образования промежуточного иона с алленовой структурой. По-видимому, в описываемой реакции более рационально рассматривать диацетилен как молекулу монозамещенного ацетилена, в которой одна этинильная группа по отношению к другой является электроноакцепторным заместителем, оттягивающим электроны от первой, что значительно облегчает присоединение нуклеофильного реагента — меркаптана, амина, спирта в щелочных условиях. Алкоксион атакует активированную тройную связь, образуя карбанион, стабилизирующийся за счет присоединения протона, что приводит к образованию этинилвинилового эфира:



При этом, чем выше степень нуклеофильности реагента, тем легче он присоединяется к диацетилену, в соответствии с рядом: $\text{OR} < < \text{SR} < \text{N(R)}_2$. Электроноакцепторные свойства одной из этинильных групп в диацетилене могут быть усилены при введении соответствующего заместителя. Как указывалось выше, к фенилдиацетилену [640] нуклеофильное присоединение спиртов происходит в более мягких условиях, чем к метилдиацетилену [59, 639]. Благодаря электроноакцепторным свойствам фенильной

группы в молекуле фенилдиацетиленов возникает поляризация, облегчающая атаку алкоксионом конечной этинильной группы [640]:



Тот факт, что диацетилен реагирует со спиртами и меркаптанами в значительно более мягких условиях, чем ацетилен [117, 540, 633], также свидетельствует в пользу высказанного взгляда. Випилирование спиртов требует нагревания до 140—240° С и повышенного давления, в то время как присоединение тех же спиртов к диацетилену происходит при 60—120° С (табл. 6).

Таблица 6

Условия взаимодействия ацетилена и диацетилена со спиртами *

Спирт	Ацетилен			Диацетилен		
	температура опыта, °С	количество катализатора, %	давление, атм	температура опыта, °С	количество катализатора, %	давление, атм
СН ₃ ОН	140—150	5	35	60	1	1—2
С ₂ Н ₅ ОН	150—170	5	15—18	60—80	1	1—2
С ₄ Н ₉ ОН	150—170	5	15—18	90—100	1	1—2
С ₆ Н ₁₁ ОН	140	5	15—18	100—105	1	2
С ₁₀ Н ₁₇ ОН	140—145	5	15—18	100—120	1	2
С ₁₀ Н ₁₇ ОН	240	5	1	—	—	—

* Таблица составлена на основании приведенных выше работ.

Реакция ацетилена с меркаптанами происходит при температуре от 70 до 190° С (в зависимости от природы меркаптана), а диацетилен реагирует с меркаптанами при температурах от комнатной до 100° С (также в зависимости от активности меркаптана). Что касается образования этинилвиниловых эфиров при действии спиртовой щелочи на 1,4-дихлорбутин-2 [95], то экспериментально доказано, что эта реакция протекает через образование диацетилена, предшественником которого могут быть продукты как ацетилендиеновой [118], так и ацетиленалленовой [110] изомеризации.

Получение этинилвиниловых эфиров из диацетилена. В цилиндрический реакционный сосуд, снабженный мешалкой и обратным холодильником, помещают 2%-ный раствор КОН в том спирте, из которого хотят получить этинилвиниловый эфир. После продувания системы сухим азотом реактор нагревают на вазелиновой бане до 90—115° С (для бутанола) и пропускают диацетилен (в струе азота). Когда диацетилен израсходован, реакционную смесь перемешивают при той же температуре еще час, затем охлаждают до

комнатной, разбавляют эфиром, промывают от щелочи, высушивают над поташом и перегоняют. Оптимальной температурой реакции для метанола является 60—95° С, для циклогексанола 95—100° С, для β-декалола 90—95° С, для бензилового спирта 116—118° С. Во всех случаях обратный холодильник соединен со змеевиковой ловушкой, охлаждаемой до -30 ÷ -40° С.

Получение из 1,4-дихлорбутина-2. а) В трехгорлой колбе, снабженной термометром, мешалкой и обратным холодильником, растворяют 120 г КОН в 400 мл метанола и при слабом кипении раствора (60—65° С) к нему по каплям прибавляют 123 г дихлорбутина. Перемешивают еще 1 час при той же температуре и 2—3 часа без нагревания. Охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь выливают в 1 л холодной воды, перемешивают и экстрагируют серным эфиром. Эфирную вытяжку промывают водой, высушивают над поташом и, отогнав эфир, перегоняют. Выделяют 46 г этилвинилметилового эфира. Т. кип. 50—51° С при 50 мм, n_D^{20} 1,4760.

б) К раствору алкоголята натрия в спирте (например 30 г Na в 300 мл бутанола) при 90—96° С прибавляют по каплям 62 г дихлорбутина. Загустевшую массу продолжают хорошо перемешивать 1—2 часа при той же температуре и 2 часа без нагревания. При комнатной температуре смесь разбавляют водой (~ 800 мл) и экстрагируют эфиром. Получают 17 г этилвинил-н-бутилового эфира. Т. кип. 60° С при 11 мм, n_D^{20} 1,4795.

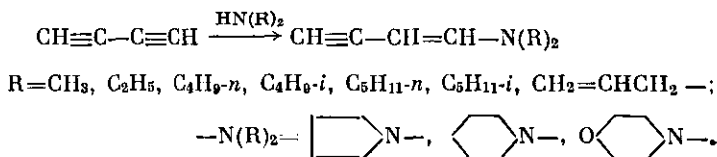
Присоединение аминов и аммиака к диацетиленам

Диацетилен реагирует с аммиаком, а также с первичными и вторичными аминами, присоединяя одну или две молекулы амина по тройным связям и образуя азотсодержащие ениновые или бутадиеновые соединения [122, 124, 548, 638, 645, 648—653, 653а]. Взаимодействие диацетилена с аммиаком, первичными и вторичными аминами может происходить в присутствии солей меди или серебра в среде инертных растворителей (тетрагидрофуран, гексан, циклогексан или бензол). Так, из газообразного диацетилена и диэтиламина в присутствии тонко диспергированного серебра в бензоле при 45° С образуется 1-диэтиламинобутен-1-ин-3 [648].

Диацетилен может реагировать со вторичными аминами подобным образом и без катализатора, в бензольном растворе на холоду (Петров и сотр. [649]). Объясняется это тем, что сильносоосновные амины оказывают каталитическое действие на прохождение этой нуклеофильной реакции (Шостаковский, Чекулаева, Кондратьева [124, 548, 645, 650—653]), благодаря чему с аминами алифатического ряда диацетилен начинает реагировать при комнатной температуре при пропускании его через амин, причем реакция протекает экзотермически. В аналогичных условиях диацетилен реагирует и с гетероциклическими аминами, такими как пирролидин, пиперидин и морфолин [654]. Менее щелочные ароматические амины, например, анилин, метиланилин и дибензиламин, в аналогичных условиях не реагируют с диацетиленом [645].

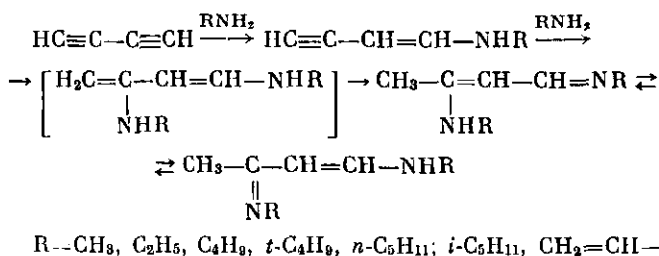
Природа амина оказывает значительное влияние на протекание реакции [124, 645, 649, 650, 652, 653а—655]. Вторичные алифатические амины присоединяются к диацетилену в положение 1,2

с образованием *цис*-1-N,N-диалкиламинобутен-1-инов-3 [124, 650, 652]. Подобным образом из гетероциклических аминов, например из пирролидина, образуется 1-(N-пирролидин)бутен-1-ин-3. В этом случае образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров [654]:



При взаимодействии с диацетиленом первичных алифатических аминов моноаддукты удалось выделить только в случае *трет*-бутиламина [653а]. Обычно реакция протекает дальше до образования продуктов присоединения к диацетилену двух молекул амина [548, 653а].

Высказанное ранее [655] предположение о возможности образования продуктов присоединения двух молекул амина к диацетилену с аминогруппами в положении 1 и 3 было недавно подтверждено [653а] специальными исследованиями выделенных веществ. На основании этого более вероятной схемой описываемой реакции следует признать приведенную ниже схему, по которой в результате нуклеофильной атаки третьего атома углерода в молекуле этинилвиниламина образуется промежуточный 1,3-диаминобутадие-1,3, который претерпевает енамининую прототропную перегруппировку и превращается в смесь таутомерных метил-(β -алкиламиновинил)-N-алкилкетимина и 3-(алкиламино)-N-алкилкротональдимина [653а]:

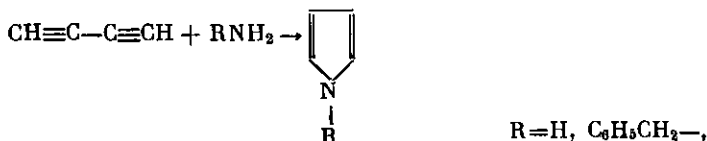


Диацетилен реагирует и с неопределенными первичными и вторичными аминами, такими как аллил- и диаллиламины [652].

Диалкиламинобутенины, а также *бис*-аддукты образуются с хорошими выходами (60–80%) и представляют собой бесцветные или желтого цвета маслообразные жидкости, малоустойчивые при хранении в обычных условиях. Они хорошо сохраняются в запаянных ампулах при -50°C . Некоторые из них при попадании на кожу вызывают ожоги [649]. *бис*-Аддукты подобно исходным

аминам легко поглощают из воздуха углекислоту и образуют устойчивые твердые карбонаты диеновой структуры [650]. Как бис-аддукты, так и их гидрированные аналоги [656] являются исходными веществами для синтеза гетероцепных полиаминов сополимеризацией их с диацетиленом [657, 658].

Если реакцию диацетилена с аммиаком или первичными аминами проводить в метаноле в присутствии каталитических количеств полухлористой меди, то после кратковременного нагревания до 150°С в автоклаве главным продуктом оказывается пиррол или его замещенные (Шульте, Райш и Волкер [659]):



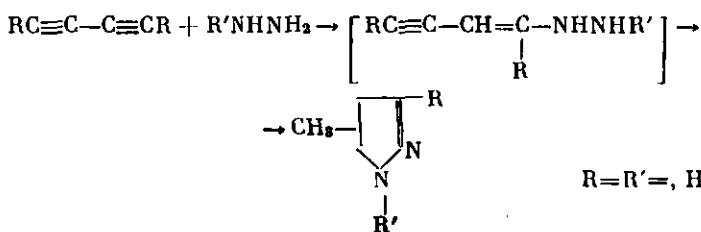
т. е. реакция задерживается на стадии присоединения одной молекулы амина и образующийся продукт циклизуется в пиррол. Реакцию можно проводить без растворителя или в растворе спирта, диоксана или диметилформамида. Относительно взаимодействия диацетилена с третичными аминами экспериментальных данных не имеется. Есть лишь указание на возможность реакции диацетилена с триметиламином без давления в присутствии воды [85].

Представляет интерес взаимодействие диацетилена с некоторыми бифункциональными соединениями, содержащими аминогруппу, например, этаноламином, диаминами, гуанидинами и аминоспиртами, имеющими третичную аминную группу [548, 653, 656а, 658, 660, 660б]. Моноэтаноламин присоединяется к диацетилену как первичный амин по обоим тройным связям, образуя линейную молекулу диаминогликоля бутадиеновой структуры. Продукт представляет собой бесцветный гигроскопический порошок [660].

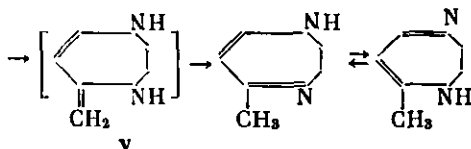
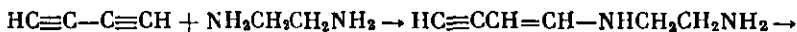
Алифатические и ароматические диамины легко реагируют с диацетиленом и дифенилдиацетиленом, образуя моноаддукты, представляющие собой циклические диазосоединения диеновой структуры [548, 653, 653а, 656, 656а, 658, 660а].

Исследование ИК- и ЯМР-спектров, а также химических превращений конечных продуктов показало, что реакция протекает в две стадии. Вначале диамин присоединяется по одной тройной связи диацетилена и образует ениновое соединение, которое затем переходит в циклический диен (1,3-ориентация к диацетилену) [653а, 656а]. При этом из диацетилена с гидразином и фенилгидразином получают 3-метилпирразол и 1-фенил-5-метилпирразол соответственно, а с этилендиамином — аддукт, имеющий, по-видимому, структуру семичленного цикла (V), существующий в

виде таутомерных форм [653а, 656а]:



$\text{R}=\text{R}'=\text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$;



По-видимому, взаимодействие 1,2-пропилендиаминa с диацетиленом [548] также происходит с ориентацией в 1,3-положение [658].

Реакция диацетилена с алкилендиаминaми протекает значительно энергичнее, чем с алкаминами [548, 660]. На модели Бриглеба — Стюарда можно видеть сближение тройной связи и аминогруппы в *цис*-продукте присоединения одной молекулы диамина к диацетилену, что, видимо, способствует замыканию цикла. Для сравнения приведена модель *транс*-аддукта [548] (см. рис. 4 и 5). Циклические диазасоединения, как и их гидрированные аналоги [656], используются для синтеза гетероцепных полиаминов [657, 658].

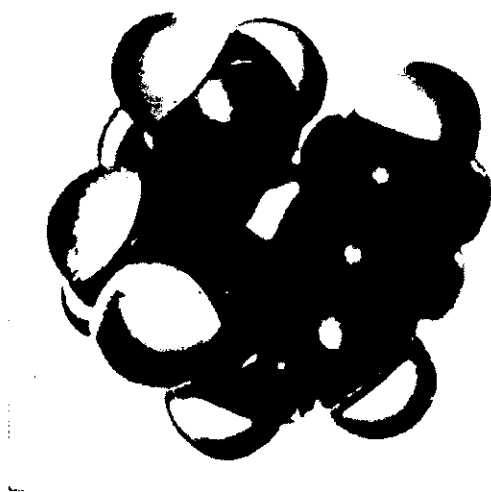
Иначе ведут себя в реакции с диацетиленом вторичные предельные диамины. В условиях присоединения первичных аминов в данном случае реакция протекает в нескольких направлениях и образуется сложная смесь продуктов [658]. Существенную роль при этом играют пространственные факторы (возможность экранирования групп $-\text{NH}-$ и $-\text{C}\equiv\text{CH}$ алкильными радикалами), что хорошо наблюдается при построении моделей Бриглеба — Стюарта.

Реакция диацетилена с диаминами (первичными и вторичными, алкилендиаминaми и диаминами, содержащими кратные связи и полиэфирные группировки) является общим методом синтеза гетероцепных полиаминов, обладающих интересными физическими и биологическими свойствами [657, 658] (см. также стр. 168).

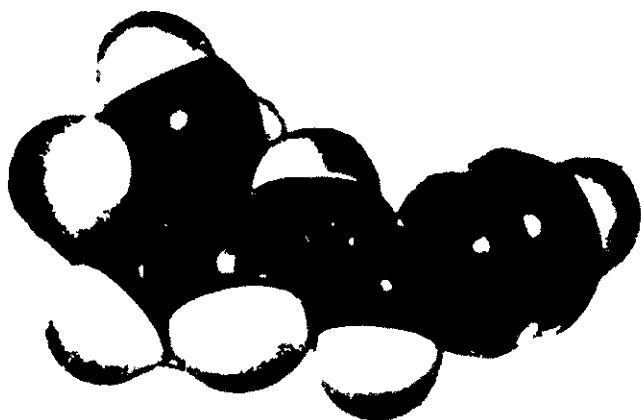
Аминоспирты, содержащие третичную аминогруппу, реагируют с диацетиленом, как спирты, присоединяясь по гидроксильной группе и образуя этилвиниловые аминоэфиры [122, 638]:

$$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.$$

Моно- и дизамещенные гомологи диацетилена тоже взаимодействуют с аммиаком и первичными аминами алифатического и аро-

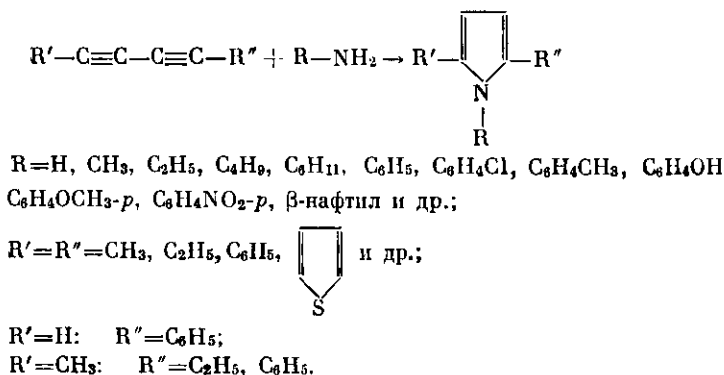


Р и с. 4. Модель молекулы $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (*цис*)



Р и с. 5. Модель молекулы $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (*транс*)

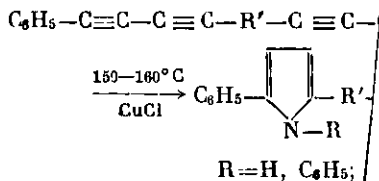
матического рядов [659, 661—664]. Реакция протекает экзотермически в присутствии небольших количеств полухлористой меди. Однако для полноты превращения необходимо последующее нагревание до 140—160°С, в результате чего образуются замещенные пирролы (Райш и Шульте [659, 661, 662]):



Очевидно, экзотермически протекает первая стадия реакции — присоединение молекулы амина и образование енинового амина, который под влиянием полухлористой меди и нагревания претерпевает внутримолекулярную циклизацию, подобно тому, как это происходит при присоединении диаминов к диацетилену [548, 656а, 658]. Так реагирует фенилдиацетилен и различные симметричные и несимметричные дизамещенные гомологи диацетилена, содержащие алифатические, ароматические и гетероциклические заместители.

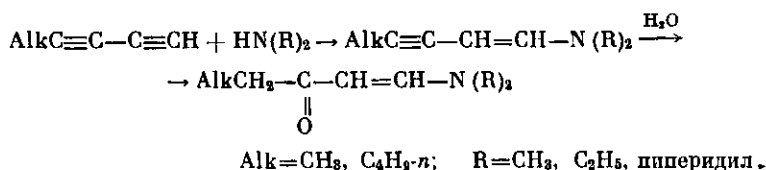
Гладкое протекание этой реакции и хорошие выходы конечных продуктов дали возможность разработать общий метод синтеза замещенных пирролов на основе практически всех известных диацетиленов и первичных аминов [659, 661, 663]. Эта реакция была использована и для синтеза некоторых природных соединений, содержащих ди- и тризамещенные пиррольные кольца.

Тетраины, в которых обе сопряженные диеновые группы разделены алифатическим или ароматическим звеном, способны вступать в реакцию с аммиаком и образуют в качестве основных продуктов



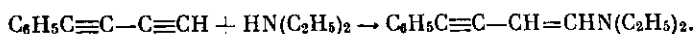
В том случае, когда в реакцию был введено небольшое количество побочного продукта был получен с неиз-

Монозамещенные гомологи диацетиленов реагируют со вторичными аминами, образуя замещенные амины енинового ряда. Алкилдиацетилены присоединяют вторичные амины в водной среде при комнатной температуре, но образующиеся ениновые амины в условиях реакции реагируют с водой, превращаясь в соответствующие аминovinилкетоны. В результате получается смесь обоих веществ (Эльперина, Гусев, Кучеров [665, 666]):



Так, из метилдиацетиленов и вторичных диалкиламинов была получена смесь 1-диалкиламинопентен-1-ина-3 и 1-диалкиламинопентен-1-она-3. Количество последнего в реакционной смеси значительно возрастает при нагревании или увеличении времени контакта реагентов.

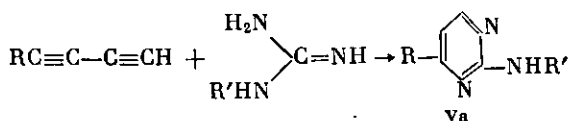
Фенилдиацетилен реагирует с диэтиламином при нагревании (60—70° С) и образует 4-фенил-1-диэтиламинобутен-1-ин-3 (Волков, Скворцов, Данда, Шостаковский [640]):



4-Фенил-1-диэтиламинобутен-1-ин-3 выделен с выходом 70%; он состоит из смеси *цис*- (40%) и *транс*- (60%) изомеров (по данным ЯМР-спектроскопии).

Дизамещенные гомологи диацетиленов (например, метилпропидиацетилен) не присоединяют вторичных аминов в водном растворе [665]. В случае реакции дифенилдиацетиленов со вторичными аминами выделены продукты гидролиза образующихся винилацетиленовых аминов [642].

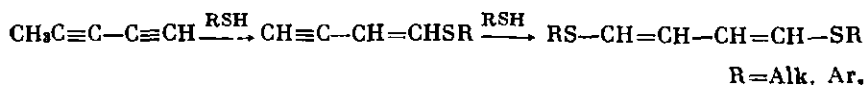
Недавно осуществлена реакция диацетиленов и алкилдиацетиленов с гуанидином и некоторыми его производными [6606]. Взаимодействие происходит в присутствии метилата натрия и приводит к образованию производных алкилпиримидинов: из диацетиленов и гуанидина получены 2-амино-4-алкилпиримидины (Va, R' = H), а из замещенных гуанидина — N-замещенные 2-амино-4-алкилпиримидины (Va, R' = Alk, Ar, CN):



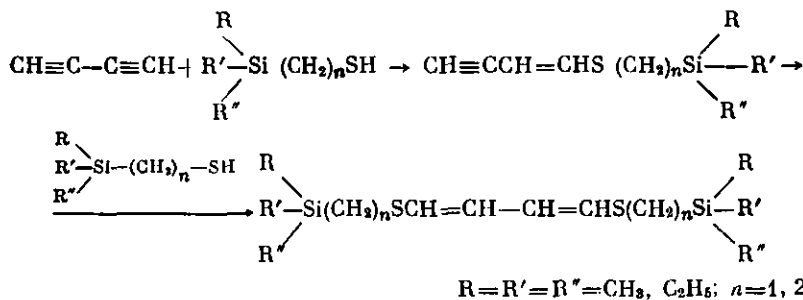
R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇;

R' = Alk, Ar, CN.

Диацетилен легко реагирует с меркаптанами в присутствии щелочных катализаторов, присоединяя одну или две молекулы меркаптана и образуя этинилвиниловые тиоэфиры или 1,4-диалкил(арил)тиобутадиены-1,3 соответственно (Богданова, Шостаковский, Плотникова [121, 123]):

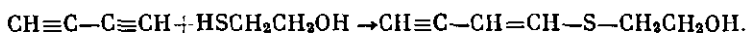


Реакцию можно проводить при пропускании газообразного диацетилена в смесь меркаптана и спиртовой щелочи без растворителя или в растворе диоксана, а также путем смешения реагентов [121, 123, 667, 669a]. В зависимости от того, какой продукт хотят получить, реакцию проводят при большем или меньшем разбавлении и при определенной температуре, являющейся оптимальной для данного меркаптана. Так, для получения этинилвинилтиоэтилового и этинилвинилтиоизопропилового эфиров пропускают диацетилен в смесь меркаптана и спиртовой щелочи, нагреваемой до 50—55°С, а для получения этинилвинилтиофенилового эфира оптимальной температурой является 35—40°С. Смешение меркаптана с избытком диацетилена в присутствии спиртовой щелочи приводит в некоторых случаях к частичному подавлению второй стадии реакции. Однако наличие избытка диацетилена не всегда определяет направление реакции. Например, при реакции двойного избытка диацетилена с кремнийалкилмеркаптанами (KOH—метанол) в атмосфере азота получается исключительно этинилвиниловый тиоэфир, а в тех же условиях, но в атмосфере кислорода воздуха, образуется смесь равных количеств кремнийсодержащих этинилвинилового тиоэфира и диалкилтиобутадиена (Шостаковский, Комаров, Бурнашова [670, 671]):



Кроме того, в избытке диацетилена реакция не всегда протекает спокойно. Большое значение для реакции имеет температура, выбор растворителя и его количество. Диацетилен реагирует с

меркаптанами при более низких температурах, чем со спиртами, благодаря чему из этилентиогликоля и диацетилен (в условиях реакции с меркаптанами) в качестве главного продукта реакции получается этинилвинилтио-(2-оксиэтиловый) эфир [667]:

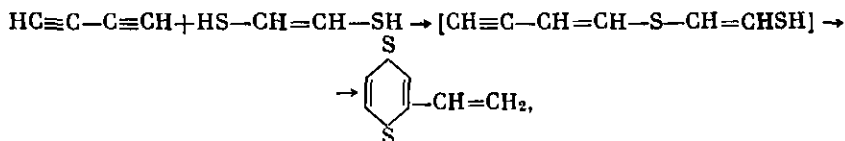


Вследствие этого же спирты в некоторых случаях могут быть использованы в качестве растворителей при получении этинилвиниловых тиоэфиров. Особенно пригодным для этой цели оказался метанол (Франке [667]; Гусейнов, Прилежаева, Шостаковский [669]). Природа растворителя сильно влияет и на скорость реакции (Елсаков, Петров [646]). Так, наибольшая скорость присоединения меркаптанов и селеноспиртов к диацетилену наблюдалась в диметилформамиде, а наименьшая — в метаноле.

Четко выраженная ступенчатость реакции диацетилен с меркаптанами позволяет в каждом отдельном случае легко находить оптимальные условия раздельного проведения каждой ее стадии [123].

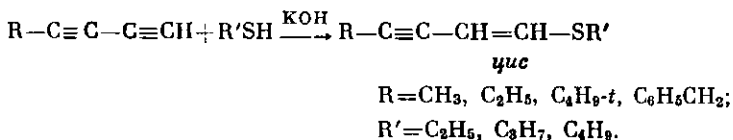
Взаимодействие диацетилен с меркаптанами происходит энергично только в присутствии щелочи. Присутствие динитрила азоизомасляной кислоты, облучение или только нагревание реакционной смеси почти не вызывают иницирования реакции и выход этинилвинилового тиоэфира в этих условиях не превышает 10%. Все это свидетельствует о том, что реакция присоединения первой молекулы меркаптана к диацетилену является ионной нуклеофильной реакцией. Подобно присоединению спиртов, меркаптаны присоединяются к диацетилену в значительно более мягких условиях, чем к ацетилену, что позволяет рассматривать молекулу диацетилен не как систему сопряженных кратных связей, а как монозамещенный ацетилен, т. е., как и в случае присоединения спиртов, вторая кратная связь в молекуле диацетилен выступает по отношению к первой как электроноакцепторный заместитель, способствующий нуклеофильному присоединению алкил(арил)-тио-иона к углеродному атому, имеющему наименьшую электронную плотность. В самом деле, присоединение бутилмеркаптана к диацетилену в этих условиях происходит значительно легче, чем к ацетилену (Шостаковский, Прилежаева [644, 672]).

Диацетилен реагирует с некоторыми димеркаптанами (*цис*-димеркаптоэтиленом и 4,5-димеркапто-*о*-ксилолом). Реакция протекает в две стадии: вначале образуется этинилвинилсульфид, который с перегруппировкой циклизуется в 1,4-дитиопин [672a]:



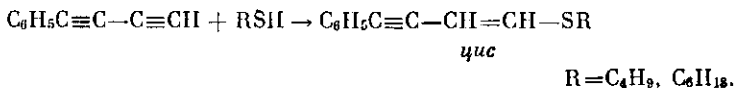
Реакция идет в растворе метанола в присутствии тиолята исходного димеркаптана при комнатной температуре. Вместо диацетиленов может быть взят 1,4-дихлорбутин и 3 моля амида натрия в жидком аммиаке. Промежуточный этинилвинилсульфид не выделен, а конечный дисульфид 1,4-дитиоцин получен с низким выходом в смеси с соединениями алленовой и ацетиленовой структур.

Моноалкил(арил)- и диалкилзамещенные гомологи диацетиленов также присоединяют меркаптаны под влиянием щелочей [151, 182, 640, 673, 674] или в присутствии натрия [675]. К моноалкилзамещенным диацетиленам молекула меркаптана присоединяется практически полностью по однозамещенной тройной связи, что приводит к образованию 1-алкилтиоалкен-1-инов-3 *цис*-конфигурации [182, 673], т. е. взаимодействие происходит аналогично присоединению меркаптанов к диацетилену:



Реакция с алкилдиацетиленами протекает при кипячении раствора реагентов в метаноле в присутствии небольшого количества щелочи. При этом содержание в реакционной смеси продуктов со свободной ацетиленовой группой, а также *транс*-изомера не превышает 4—5%. Такое направление нуклеофильного присоединения меркаптанов к моноалкилзамещенным гомологам диацетиленов не соответствует ожидаемой поляризации молекул последних [673]. Меркаптидный ион атакует наиболее доступный крайний атом сопряженной системы, несмотря на то, что этот атом приобретает под влиянием алкильной группы некоторый электронный заряд. Таким образом, смещение электронной плотности под влиянием заместителей не является фактором, определяющим направление нуклеофильного присоединения меркаптанов к моноалкилзамещенным диацетиленам. Подобное несоответствие было отмечено и в реакциях электрофильного присоединения к диацетиленам брома и бромистого водорода [114, 673].

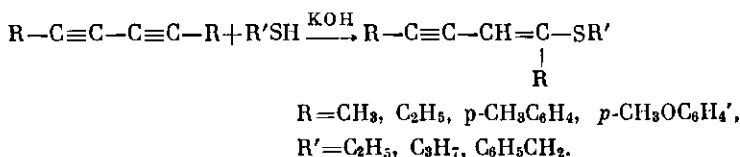
Присоединение меркаптанов к арилдиацетиленам происходит также по однозамещенной ацетиленовой связи. Так, фенилдиацетилен присоединяет бутил- и гексилмеркаптаны, образуя 1-бутил(гексил)тио-4-фенилбутен-1-инов-3 *цис*-конфигурации [640]:



Реакция проходит в мягких условиях (60°C) в присутствии каталитических количеств едкого кали в спирте и приводит к хорошему выходу конечного продукта. Таким образом, в данном случае

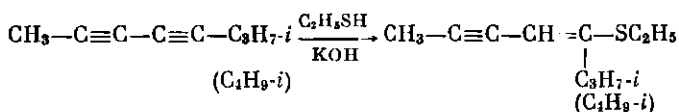
присоединение меркаптана происходит в соответствии с поляризацией молекулы фенилдиацетилена, вызываемой электроноакцепторным действием фенильной группы.

К дизамещенным гомологам диацетилена меркаптаны присоединяются в тех же условиях, что и к монодиацетиленам, и образуют дизамещенные ениновые тиоэфиры с алкил(арил)тиогруппой у конечного атома сопряженной системы [151, 151а, 672а]

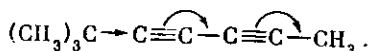


В случае присоединения бензилмеркаптана не всегда удается выделить бензилэтинилвинилсульфиды. Реакция проходит дальше до образования 1,4-бис-замещенных бутадиеновых 1,4-дисульфидов (при $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, тиенил-2 [151а]).

Реакции меркаптанов с несимметрично дизамещенными гомологами диацетилена протекают избирательно по той или иной тройной связи в зависимости от поляризации сопряженной системы под влиянием индукционных эффектов заместителей [151]. Например, присоединение этилмеркаптана к несимметричным диалкилдиацетиленам, содержащим по одному заместителю с разветвленным радикалом, приводит к образованию ениновых тиоэфиров с алкилтиогруппой у этого заместителя:



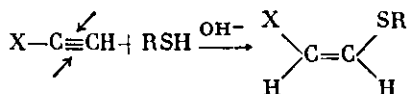
Индукционный эффект изопропильной и изобутильной групп выше, чем метильной, и тройная связь, находящаяся по соседству с радикалом изостроения, оказывается более реакционноспособной по отношению к нуклеофильным реагентам [151]:



О стереохимии реакций присоединения меркаптанов, аминов и спиртов к тройным связям некоторых ацетиленов, диацетиленов и этинилвиниловых тиоэфиров

Исследованию реакции присоединения различных нуклеофильных реагентов по тройной связи замещенных ацетиленов посвящено большое количество работ и ряд обзоров [676—687]. Первые исследования в области стереохимии реакций присоединения к тройной связи в ионных и свободнорадикальных условиях были предприняты Трусом, Монтанари, Аренсом, Назаровым и

Бергельсоном с сотрудниками. Это были реакции присоединения меркаптанов, брома и бромистого водорода к различным монозамещенным ацетиленам. Благодаря исследованиям Труса, Монтанари и Миллера [679—681, 683—685, 688, 689] стало известно, что реакция ионного нуклеофильного присоединения меркаптанов к монозамещенным ацетиленам с электроноакцепторными заместителями протекает стереоспецифично, подчиняясь правилу «*транс*-присоединения», в результате чего образуются 1,2-дизамещенные этилены *цис*-конфигурации:

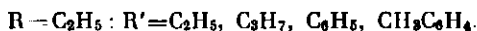
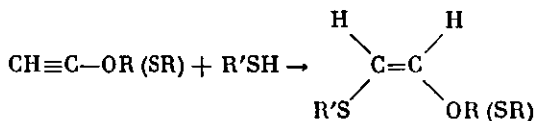


Трус и Хайне [684] установили, что активация тройной связи при нуклеофильной атаке возрастает с усилением электроноакцепторных свойств заместителя X в соответствии с рядом:

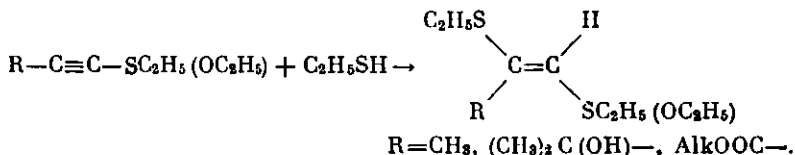


Стереоспецифичность в согласии с правилом «*транс*-присоединения» наблюдалась при гидробромировании бромацетиленов и при бромировании моно- и диалкилацетиленов в ионных условиях [690—692]. Что касается стереохимии реакций присоединения к тройной связи в условиях свободнорадикального присоединения то, как показали Назаров и Бергельсон [691—693], бромирование моно- и диалкилацетиленов в этих условиях протекает нестереоспецифично и приводит к образованию смеси стереоизомерных продуктов, соотношение которых зависит от природы заместителей.

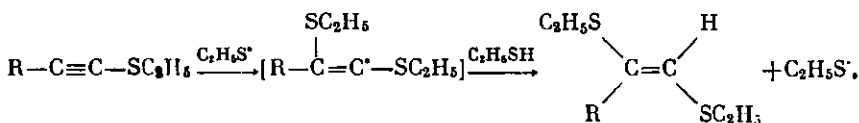
Аренс и сотрудники [694—696] исследовали реакцию меркаптанов с ацетиленовыми эфирами и тиоэфирами и установили, что в условиях свободнорадикального присоединения она протекает стереоспецифично в соответствии с правилом «*транс*-присоединения» и приводит к образованию индивидуальных *цис*-изомеров:



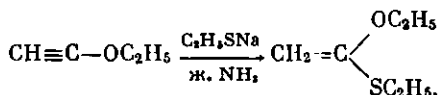
Тоже наблюдалось и для дизамещенных ацетиленов. В этом случае присоединение меркаптанов в присутствии свободнорадикальных инициаторов происходило значительно медленнее [695, 696]:



Механизм взаимодействия, по мнению авторов, включает промежуточное образование радикала, а ориентация молекулы в процессе реакции определяется приближающейся этилтиогруппой и относительной устойчивостью этого радикала, например:



Первоначальные попытки провести эту реакцию в условиях ионного присоединения в присутствии добавок, ингибирующих свободнорадикальную реакцию, не привели к цели. И только в очень мягких условиях, в жидком аммиаке, Алкема и Аренсу [695] удалось присоединить этилмеркаптан к этоксиацетилену и получить 1,1-дизамещенный этен:

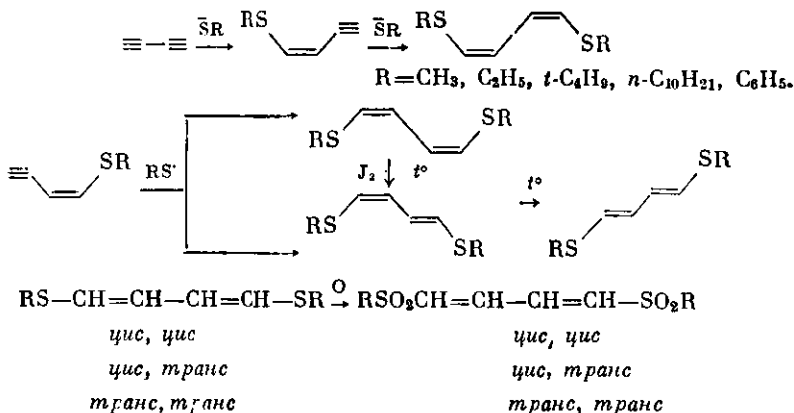


Таким образом, в данном случае присоединение этилтиогруппы к этоксиацетилену происходит подобно нуклеофильному присоединению первичных и вторичных аминов, спиртов, воды и др. [696].

Исследование стереохимии реакций присоединения меркаптанов, спиртов и аминов к диацетиленам было предпринято сравнительно недавно [117, 121, 123, 494, 546, 549, 633, 634, 644, 647, 649—651, 697—700].

Уже при первых исследованиях реакции присоединения меркаптанов к диацетилену стало очевидно, что эта реакция является ступенчатой и стереонаправленность каждой ее стадии зависит от механизма реакции. Что касается стадии присоединения первой молекулы меркаптана к диацетилену, то в условиях нуклеофильного присоединения она протекает стереоспецифично с образованием этинилвиниловых тиоэфиров, имеющих *цис*-конфигурацию, которая была доказана с помощью газожидкостной хроматографии, спектров ЯМР [109, 237, 494—496, 549, 647, 699, 700], а также химическими превращениями, например, окислением тиоэфиров в *цис*-сульфоны и образованием *цис*, *цис*-1,4-диалкил- и *цис*, *цис*-1,4-диарилбутadiens-1,3 в результате ионного присоединения второй молекулы меркаптана [495, 496, 546, 644]. На примере присоединения этил-, бутил- и фенилмеркаптанов к диацетилену и этинилвиниловым тиоэфирам (Шостаковский и сотр. [121, 123, 546, 644, 697]) было доказано, что в условиях ионного присоединения возможно осуществление стереоспецифического синтеза *цис*, *цис*-1,4-диалкил- или *цис*, *цис*-1,4-диарилтиобутadiens-1,3 а в условиях свободнорадикального присоединения меркаптанов к этинилвиниловым тиоэфирам эта реакция протекает

нестереоспецифично и приводит к смеси всех трех изомеров, содержание которых зависит от условий опыта [546, 547, 633, 644]. При этом в условиях свободнорадикального присоединения возможны вторичные реакции изомеризации образующихся продуктов, чем и объясняется, по-видимому, наличие, например, *транс*, *транс*-изомера. Возможность таких превращений доказана специальными опытами, в которых индивидуальные дисульфиды или их сульфоны подвергались изомеризации под влиянием нагревания или облучения в присутствии иода:

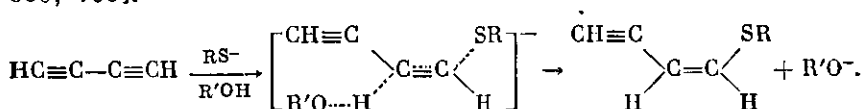


Все три возможных изомера 1,4-дибутилтио- и 1,4-дифенилтиобутадиенов -1,3 были выделены в виде кристаллических дисульфонов (кроме кристаллического *цис*,*цис*-1,4-дифенилтиобутадиена-1,3, который выделен в индивидуальном виде) и подвергнуты химическим и физическим исследованиям. Поведение в диеновом синтезе и изомерные превращения полученных бутадиенов, а также анализ ИК- и УФ-спектров и дипольные моменты их сульфонов убедительно доказали приписываемую им конфигурацию. Высокая стереоспецифичность реакции присоединения меркаптанов к диацетилену в присутствии щелочей в спиртовой среде доказана на примерах разнообразных меркаптанов, образующих *цис*,*цис*-аддукты в количестве до 98% [647, 669а, 700].

Стереоспецифично протекает и нуклеофильное присоединение меркаптанов к моноалкилдиациетиленам (Петров и сотр. [182, 673]) и моноарилдиациетиленам (Шостаковский и сотр. [640]). При этом гладко получают замещенные этипилвиниловые тиоэфиры *цис*-конфигурации; образование других продуктов, в том числе и *транс*-изомера наблюдалось в случае алкилдиациетиленов (в количестве не более 4—5%) [182, 673], что отмечено и в ряду некоторых моноацетиленов [701].

Большое влияние на протекание химических процессов имеет характер растворителя [702, 703]. Специфическая сольватация растворителем, обнаруженная с помощью физических методов

исследования, может существенно влиять на скорость, механизм и пространственную направленность химических реакций [703]. В свете этого предполагается, что высокая стереоспецифичность нуклеофильного присоединения меркаптанов к диацетилену в спиртовой среде связана с образованием промежуточного комплекса с участием атакующего реагента и растворителя [549, 647, 699, 700]:



С помощью ЯМР-спектроскопии установлено [647, 699], что геометрическая конфигурация продуктов присоединения меркаптанов к диацетилену зависит от электронодонорных свойств растворителей: использование растворителей, склонных к образованию комплексов с участием водорода диацетилена, приводит к нарушению правила «*транс*-присоединения». В метанольных растворах действительно образуются только *цис*-формы аддуктов. При использовании некоторых других растворителей получаются смеси двух геометрических изомеров. Содержание *транс*-формы этинилвинилэтилового тиоэфира в продуктах реакции диацетилена с этилмеркаптаном в различных растворителях, по данным работы [647], характеризуется следующими цифрами (%):

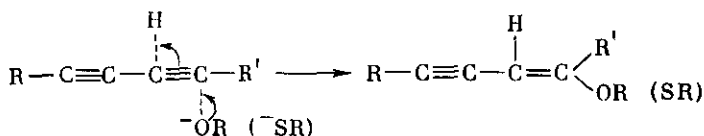
Растворитель	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{SC}_2\text{H}_5$ <i>транс</i>
Метанол	0
Диметилформамид	15
Ацетон	20
Тетрагидрофуран	30
Диоксан	35

Подобные результаты были получены и при исследовании нуклеофильного присоединения меркаптанов к винилацетилену [700], где роль растворителя оказалась еще более существенной.

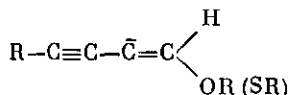
Сопоставление химических сдвигов ацетиленовых протонов в ениновых соединениях $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{SeC}_3\text{H}_7$) в жидком состоянии и в растворах показало, что эти соединения взаимодействуют с растворителями за счет образования водородной связи.

Большого внимания заслуживают исследования с помощью спектров ЯМР изомерных эфиров β -енолов, проведенные Большаком и сотр. [237, 348, 368, 494, 675, 701, 704]. В указанных работах также высказаны предположения относительно механизма стереонаправленной реакции нуклеофильного присоединения к диацетиленам. Полученные автором [494] сигналы протонов для *цис*- и *транс*-форм большого числа этинилвиниловых соедине-

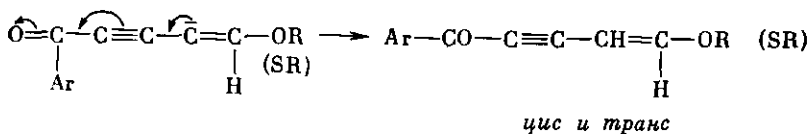
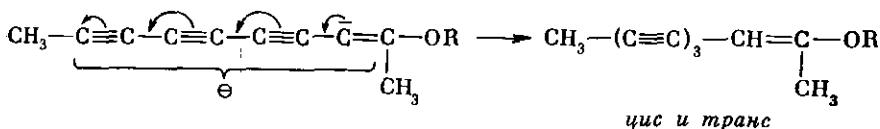
ний, синтезированных из диацетиленов, показывают, что нуклеофильные реакции присоединения к диацетиленам и, в частности, присоединение спиртов и меркаптанов приводят почти исключительно к образованию *цис*-изомеров. Образование *транс*-изомеров наблюдалось только в незначительном количестве.



Наоборот, с тетраинами, а также с бензоилдиацетиленом наблюдалось нарушение стереоспецифичности и получалась смесь *цис*- и *транс*-изомеров. На основании этого факта, заставляющего предположить, что присоединение происходит в две стадии, авторы [494] считают, что после присоединения иона RO^- или RS^- возникает промежуточный карбениевый анион, который в случае диина обладает вполне определенной конфигурацией:

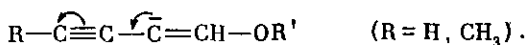


В случае тетраина или бензоилдиацетилена происходит делокализация заряда по цепи сопряжения, и поэтому присоединение к такому аниону протона может привести как к *цис*-, так и *транс*-изомерам:



Это особенно проявляется в случае полиинов с сильными электроакцепторными заместителями. Направление присоединения к кратным связям в исследованных случаях объясняется также незначительным экранированием этих связей близкостоящими метильными группами. В свете изложенного выше предполагается, что возникновение мезомерного аниона в указанном случае связано с тем, что реакции проводились в апротонных растворителях, исключающих возможность образования промежуточных комплексов с растворителями [700].

Что касается присоединения спиртов к диацетилену и его монозамещенным гомологам в условиях нуклеофильного присоединения, то, как это неоднократно было показано, оно приводит к этинилвиниловым эфирам *цис*-конфигурации [480, 494—496, 640, 640а, 646, 647], из чего следует, что эта реакция также является стереоспецифичной. Этинилвиниловые эфиры, получаемые в промышленности присоединением спиртов к диацетилену в условиях кислого или основного катализа, содержат около 80% *цис*-изомера [705]. На примере реакции получения этинилвинилметилового эфира Шостаковский и соотр. [109] показали, что стереоспецифичность ее сохраняется независимо от того, каким способом она осуществляется: из диацетилена со спиртом в присутствии щелочи или из 1,4-дихлорбутина-2 со спиртовым раствором алкоголята. Стереоспецифичность реакции, по-видимому, является результатом того, что она протекает в данном случае по механизму одновременной атаки анионом и протоном молекулы спирта [950]. Нарушение специфичности наблюдалось при взаимодействии диацетилена с метанолом в среде апротонного растворителя (диоксан) [950] вследствие образования промежуточного делокализованного аниона [494]:

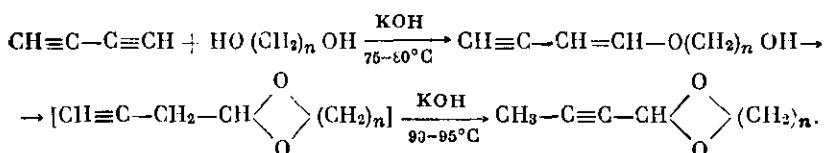


Изучалась также стереохимия присоединения к диацетилену вторичных алкиламинов, а также некоторых аминоспиртов и диаминов (Шостаковский, Чекулаева и Кондратьева [548, 645, 651, 660]). В условиях ионного нуклеофильного присоединения эта реакция протекает стереоспецифично и приводит к образованию *цис*-изомеров, конфигурация которых была доказана с помощью ПМР-спектров [495, 496, 653а]. Так, из диэтиламина был получен *цис*-этиламинобутенин (главный продукт реакции) и в небольшом количестве (1—5%) *транс*-изомер. Стереоспецифично с образованием *цис*-продукта происходит и присоединение к диацетилену молекулы β-(диэтиламино)этанола [645]. Нарушение правила *транс*-присоединения при реакции аминирования диацетилена наблюдалось в случае взаимодействия его с гетероциклическими аминами (в эквимолекулярных количествах), когда образовывалась смесь *цис*- и *транс*-форм этинилвиниловых аминов [654].

Исследование реакций присоединения вторичных аминов в водных растворах к монозамещенным гомологам диацетилена [666] показало, что и в данном случае эта реакция протекает стереоспецифично, приводя к образованию *цис*-аддуктов.

Присоединение гликолей к диацетилену

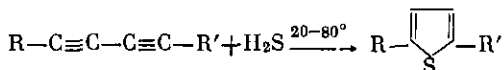
Диацетилен реагирует с α -, β - и γ -гликолями в условиях, близких к условиям взаимодействия его с одноатомными спиртами [706]. В первой стадии реакции к диацетилену присоединяется молекула гликоля, реагируя одной своей гидроксильной группой, и при этом образуется моноэтинилвиниловый эфир гликоля, содержащий гидроксил. Во второй стадии этот гидроксил реагирует внутримолекулярно по двойной связи этинилвинилового эфира, превращаясь в алкиленацеталь этинилуксусного альдегида. Последний изомеризуется в условиях реакции по Фаворскому в устойчивый циклический алкиленацеталь тетролового альдегида:



В случае α - и β -гликолей реакция не останавливается на промежуточных стадиях и в качестве единственных продуктов реакции получают ацетали тетролового альдегида: из этиленгликоля — этиленгликоляацеталь, из 1,2-пропиленгликоля — 1,2-пропиленгликоляацеталь, из 1,3-триметиленгликоля — 1,3-триметиленгликоляацеталь. При реакции диацетилена с γ -гликолями реакция останавливается на образовании этинилвинилоксиалкиловых эфиров, что, по-видимому, объясняется различной легкостью протекания реакции внутримолекулярной циклизации в условиях опыта. Так, из 1,4-бутиленгликоля был получен этинилвинилоксибутиловый эфир с выходом 76%.

Присоединение сероводорода к диацетиленам

Диацетилен в слабощелочном спиртовом растворе при температуре от 20 до 80°C присоединяет сероводород и образует тиофен [707] (выход до 20%). Конденсация с сероводородом различных моно- и дизамещенных гомологов ди-, три- и тетраацетиленов использовалась для получения 2,5-дизамещенных тиофенов (Шульце, Райш, Хорнер и др. [707, 708]):



$\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , тиенил-2, фурил-2 и др;

$\text{R}=\text{H}$: $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_6H_5

$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$: $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})_2$, тиенил-2,

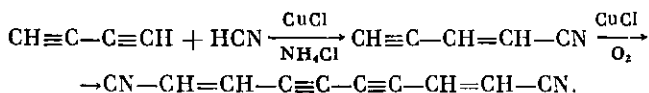
фурил-2 и др.

Реакция может протекать в водных растворах спирта или аце-

тона в слабощелочной среде, однако хорошие выходы продуктов получаются с насыщенным раствором сероводорода в абсолютном спирте в присутствии алкоголята натрия при повышенной температуре. Большое значение для реакции имеет pH среды. Например, с дифенилдиацетиленом процесс лучше проводить при pH 9—10, пропуская сероводород через раствор исходного диацетилена в метаноле при комнатной температуре с последующим нагреванием смеси до 70—80°C. Реакция легко контролируется с помощью УФ-спектров (до исчезновения в пробе частот, указывающих на присутствие тройной связи). В эту реакцию вступают и функциональные производные диацетилена (см. стр. 203), а также различные замещенные три- и тетраинов, из которых были синтезированы некоторые, найденные ранее в растениях природные тиофены (например, α-тертиенил, юнипал и др.). Предполагается [707, 708], что эти тиофены и в растениях могут образовываться подобным образом.

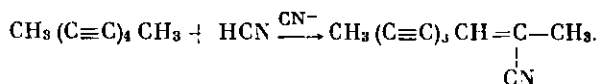
Присоединение цианистого водорода к диацетиленам

В условиях обычного нуклеофильного присоединения диацетилен не реагирует с цианистым водородом. Эту реакцию удалось осуществить в присутствии катализатора, представляющего собой водный раствор хлорида одновалентной меди и хлористого аммония (Больман и сотр. [533]). Реакция протекает при слабом нагревании водного раствора катализатора, через который пропускается смесь диацетилена и цианистого водорода в токе азота. При этом происходит присоединение молекулы циановодорода по тройной связи диацетилена и образуется нитрил, выделенный с очень небольшим выходом; он представляет собой жидкость, перегоняющуюся в вакууме



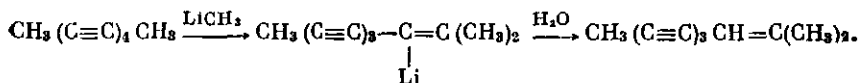
Енинный нитрил гладко димеризуется в присутствии хлорида одновалентной меди и кислорода, превращаясь в кристаллический динитрил.

Относительно присоединения цианистого водорода к гомологам диацетилена в литературе указаний не имеется. Однако было найдено [533], что полиины, содержащие более трех сопряженных тройных связей, в противоположность ацетиленовым соединениям, способны реагировать с цианистым водородом в обычных условиях нуклеофильного присоединения. Так, диметилтетраацетилен в присутствии цианистого натрия в растворе тетрагидрофурана при 95°C присоединяет молекулу цианистого водорода:



Присоединение литийалкилов к полиинам

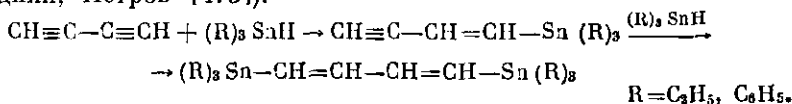
Диацетилен и его гомологи не реагируют с литийалкилами в обычных условиях этой реакции. Заметно реакция происходит лишь с гомологами триацетиленов. Диметилтетраацетилен при глубоком охлаждении почти моментально присоединяет молекулу метиллития, образуя 9-метил-8-литийдекаен-8-триин-2,4,6, который после гидролиза превращается в соответствующий энтриин [531]:



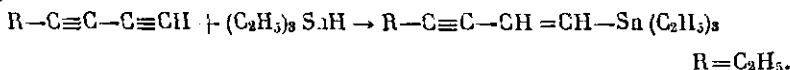
Примером присоединения литийалкилов к диацетиленовым замещенным может служить взаимодействие их с 1,3-диновыми кремний- и германийуглеводородами [460] (см. стр. 253).

Присоединение моногидридов олова к диацетиленам

Диацетилен и некоторые его гомологи реагируют с моногидридами олова, образуя соответствующие этинилвиниловые оловоорганические соединения. В зависимости от соотношения исходных компонентов реакция может приводить к присоединению одной или двух молекул моногидрида олова. Так, из диацетилена и гидроксида трифенилолова при соотношении 1 : 2 было получено с хорошим выходом 1,3-бутадиенилен-бис-(трифенилолово) [709], а из диацетилена и гидроксида триэтилолова, взятых в эквимолекулярных соотношениях, получено этинилвинилтриэтилолово (Завгородний, Петров [473]):

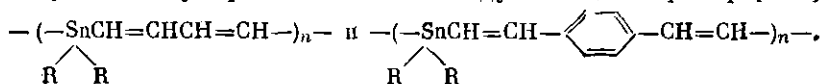


В первом случае реакция проводилась в абсолютном эфире и в атмосфере азота при температуре от -35°C до комнатной; во втором случае — без растворителя или в среде тетрагидрофурана. В случае гомологов диацетилена реакцию проводят при $60-80^\circ\text{C}$ [473]:



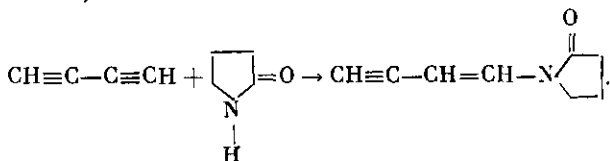
Полученные вещества (кроме фенилсодержащих) — жидкости, перегоняющиеся в вакууме.

Описанная реакция является перспективным путем синтеза полимеров, содержащих в цепи атомы металла и полностью сопряженную систему кратных связей между ними, например [709]:



Присоединение лактамов к диацетилену

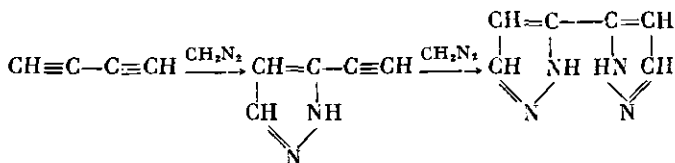
Диацетилен, по сравнению с ацетиленом, реагирует с лактамами в очень мягких условиях [382—384, 710]. Например, взаимодействие диацетилена с пирролидоном происходит в присутствии натриевой соли пирролидона уже при 20—35°C (Шостаковский, Сидельковская, Колодкин [710]). При проведении реакции в среде диоксана или бензола при атмосферном давлении образуются два кристаллических продукта: 1-N-(α -пирролидонил)бутен-1-ин-3 — главный продукт реакции, и вещество, отличающееся от первого по некоторым физическим свойствам (по-видимому, диморфная форма его):



Строение 1-N-(α -пирролидонил)бутен-1-ина-3 доказано некоторыми его химическими превращениями и подтверждено ИК- и УФ-спектрами.

1,3-Биолярное циклоприсоединение к диацетиленам

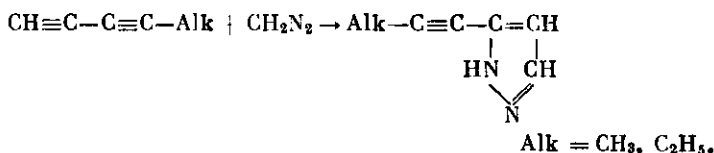
Присоединение диазометана. Известно, что ацетилен реагирует с диазометаном, образуя пиразол [711]. Диацетилен также способен реагировать с диазометаном и, в зависимости от количества взятого диазометана, может присоединить по тройным связям одну или две молекулы последнего, образуя пиразил-5-ацетилен или 5,5-дипиразил соответственно [712]:



Реакция протекает на холоду в эфирном растворе реагентов. Вторая молекула диазометана присоединяется значительно медленнее первой. Так, при молярном отношении диацетилена и диазометана 1 : 2,2 после 3-недельного стояния смеси при 0°C конечный продукт 5,5-дипиразил был выделен с выходом около 35%. Оба продукта — кристаллические вещества.

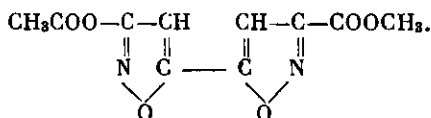
Гомологи диацетилена также реагируют с диазометаном, при этом участие в реакции принимает в первую очередь конечная

ацетиленовая группировка [713]:

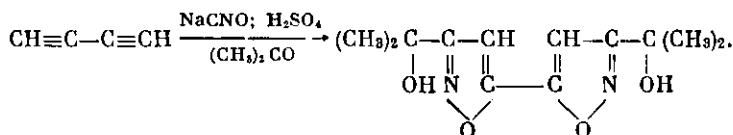


Из метил- и этилдиацетиленов, взятых в двойном избытке, и диазометана были получены 5-пропинил- и 5-бутинилпиразолы.

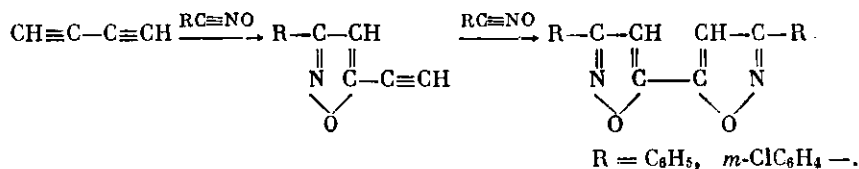
Присоединение N-оксидов нитрилов. Взаимодействие диацетиленов с гремучей кислотой (HCNO) протекает при 16–20°C в водном метанольном растворе 20%-ной серной кислоты [714] и приводит к образованию кристаллических 3-формил-5,5'-биизоксазол-оксима и 3,3'-диформил-5,5'-биизоксазолдиоксима, окислением которых получаются соответствующие дикарбоксибиизоксазолы, выделенные в виде эфиров, например:



Если вместо метанола взять ацетон, то получается кристаллический гликоль:

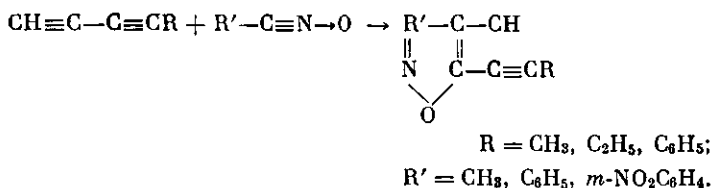


Диацетилен и его гомологи реагируют с N-окисями нитрилов в очень мягких условиях (в эфире при комнатной температуре). Реакция диацетиленов с N-окисями бензонитрила и *m*-хлорбензонитрила происходит ступенчато и приводит к образованию моно- и бис-аддуктов [715]:



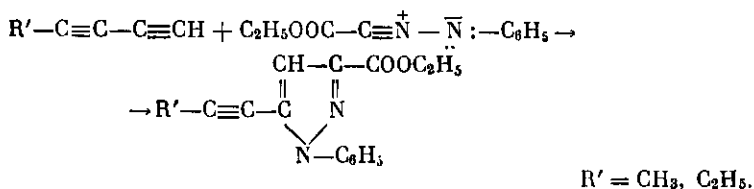
Из N-окиси бензонитрила получены 3-фенил-5-этилизоксазол и 3,3'-дифенил-5,5'-биизоксазол, а из N-окиси *m*-хлорбензонитрила — 3-*m*-хлорфенил-5-этилизоксазол и 3,3'-ди(*m*-хлорфенил)-5,5'-биизоксазол. Выделенные с небольшими выходами продукты представляют собой труднорастворимые кристаллические вещества.

Подобным образом происходит взаимодействие N-оксидов нитрилов и нитрилиминов с гомологами диацетиленов (Соколов, Вагина, Чистоклетов, Петров [543]). В выбранных условиях присоединение N-оксидов ацето-, бензо- и *m*-нитробензонитрилов к метил-, этил- и фенилацетиленам происходит с преимущественным образованием моноаддуктов. Реакция протекает в эфирном растворе при температурах от -40°C до комнатной и приводит к образованию 3,5-замещенных изоксазолов, выделяемых с хорошими выходами:



Полученные изоксазолы исследованы с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Их строение было доказано окислением в соответствующие 3-алкил(фенил)изоксазолкарбоновые-5 кислоты.

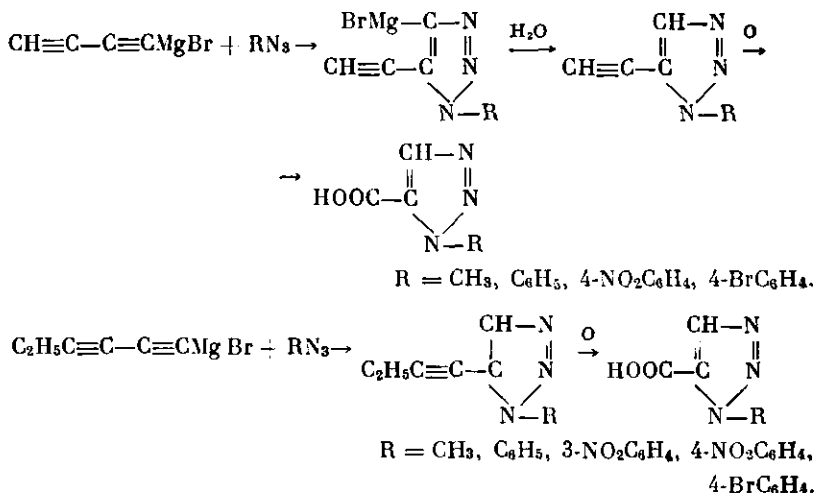
Присоединение нитрилиминов. Гомологи диацетиленов гладко реагируют с C-карбозтокси-N-фенилнитрилимином и дифенилнитрилимином. Реакция протекает при 4-часовом нагревании до 80°C и приводит к образованию, например, в первом случае 1-фенил-3-карбозтокси-5-(алкин-1-ил)пиразолов [543]:



Эта реакция может служить методом получения почти неизученных в настоящее время ацетиленовых производных изоксазола и пиразола. Кроме препаративного значения, она представляет теоретический интерес, так как позволяет установить направление присоединения 1,3-биполярных систем к монозамещенным диацетиленам. Эти системы присоединяются в данном случае в том же порядке, как и к соответствующим диеновым и винилацетиленовым углеводородам, т. е. углеродный атом 1,3-биполярной системы реагирует с крайним незамещенным атомом сопряженного диацетиленов [543]. Предполагается, что присоединение происходит с переносом реакционного (нуклеофильного) центра на C-атом биполярной системы.

Присоединение азидов. Реакция диацетиленов с алифатическими и ароматическими азидами гладко протекает лишь через комплексы Иодича этих соединений. Таким путем, исходя из диацетиленов и алкилдиациетиленов с азидами, можно получать производные

1,2,3-триазола с этинильной группой в молекуле (Акимова, Чистоклетов, Петров [544]):



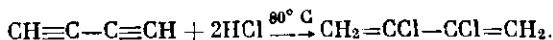
Реакции протекают в растворе тетрагидрофурана при 15—18° С и продолжительном перемешивании. Например, из мономагнийбромдиацетилен и 4-нитрофенилазида после обычной обработки реакционной смеси с хорошим выходом выделен 1-(4-нитрофенил)-5-этинил-1,2,3-триазол, а из магнийбромэтилдиацетилен с тем же азидом получен 1-(4-нитрофенил)-5-(бутил-1-ил)-1,2,3-триазол. Триазолы с этинильной группой представляют собой кристаллические вещества, легко окисляющиеся перманганатом калия в соответствующие 1,2,3-триазолкарбоновые-5 кислоты. Сравнительное изучение условий этой реакции показало, что она зависит как от строения исходных азидов, так и от особенностей электронного строения диацетиленового соединения. Например, комплексы Июича сопряженных диацетиленов оказались значительно более активными в этой реакции, чем комплексы Июича, полученные из моноацетиленов, что подтверждает предположение о том, что реакции магнийорганических ацетиленовых соединений с азидом протекают через образование промежуточных биполярных ионов с последующей циклизацией их в триазолы [544].

Присоединение к диацетиленам электрофильных реагентов

Гидрогалогенирование диацетиленов

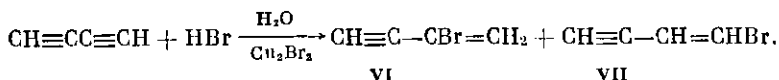
Диацетилен очень медленно присоединяет галогенводороды. Взаимодействие с газообразным хлористым водородом трудно осуществляется даже при нагревании. Реакция осложняется полимеризацией диацетилен, которая может быть предотвращена

большим его разбавлением, но и в этих условиях процесс можно вести при температуре не выше 80°C. Инертность диацетилен в этой реакции была использована (Герберте [59]) для выделения чистого диацетилен из его смеси с винилацетиленом, который в выбранных условиях гладко присоединяет хлористый водород и количественно превращается в хлоропрен, в то время как диацетилен реагирует только на 10%:



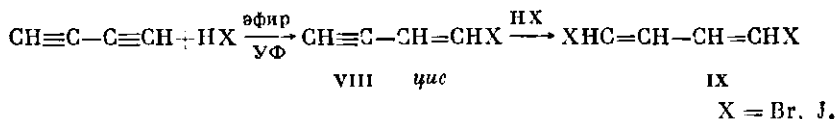
Направление присоединения галогенводородов к диацетиленам исследовано в различных условиях (Петров, Порфирьева, Соколов, Турбанова, Васильева [182, 673, 716, 717]).

Электрофильное присоединение галогенводородов к диацетилену осуществлено при действии на него насыщенных водных растворов галогенводородных кислот в присутствии галогенидов меди и гидрохинона в атмосфере гелия. Взаимодействием диацетилен с концентрированным водным раствором бромистого водорода в этих условиях была получена смесь изомерных бромидов VI и VII в соотношении ~ 2 : 1 [716, 717]:



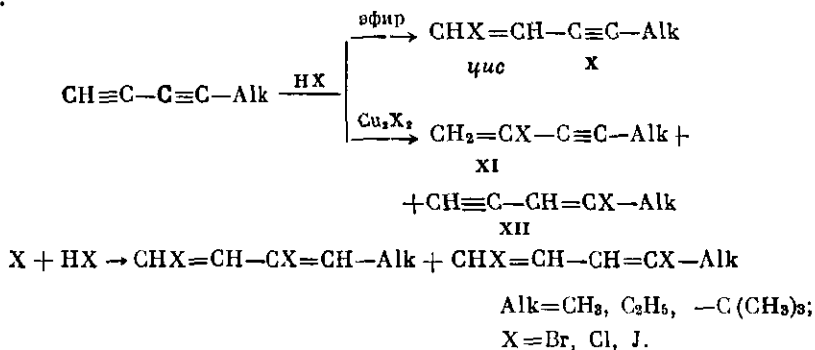
Несмотря на преобладание продукта ионного присоединения VI, ни в одном из опытов не удалось подавить реакцию радикального присоединения, в результате которой образуется VII в количестве до 35,5% от выделенных монобромидов, общий выход которых не превышал 23%.

Взаимодействие диацетилен с галогенводородами при облучении УФ-светом в эфире или пентане при -40° С привело к получению продуктов радикального присоединения VIII, несмотря на то, что реакция проводилась в присутствии гидрохинона:



Исследование ЯМР-спектров показало, что бромид VIII (X=Br) имеет *цис*-конфигурацию. Образование *цис*-продуктов в смеси с другими изомерами наблюдалось при присоединении бромистого водорода и меркаптанов в условиях свободнорадикального присоединения, что указывает на отсутствие стереонаправленности реакции в этих условиях [546, 547, 633, 644]. В результате реакции в значительных количествах получают диеновые галогениды IX, при образовании которых ориентация присоединения второй молекулы галогенводорода по свободной ацетиленовой связи VIII сохраняется.

Систематическое исследование реакции гидрогалогенирования алкилдиациленов [182, 673] показало, что проведение реакции в эфире при 0°С приводит к большому осмолению продуктов, поэтому реакцию следует проводить при -50°С в полуторном избытке исходного диацилена (например, смешением эфирных растворов углеводорода и бромистого водорода). В этих условиях образуется смесь моно- и дигалогенидов с преобладанием последних:



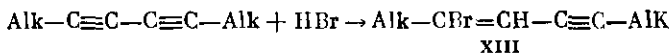
Например, в случае гидробромирования первая молекула бромистого водорода присоединяется к конечной тройной связи против правила Марковникова и основным продуктом присоединения является замещенный *цис*-1-бромбутен-1-ин-3 (X; X = Br). Вторая молекула бромистого водорода направляется к дизамещенной тройной связи и образуется смесь изомерных дибромидов диеновой структуры. Строение продуктов гидробромирования установлено на основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии [672].

Однако описанные факты, например образование продуктов присоединения против правила Марковникова, не укладываются в предполагаемую схему электрофильного присоединения галогенводородов к моноалкилдиациленам [673, 718]. Исследование реакции гидрогалогенирования гомологов диацилена в различных условиях показало, что в пентане или эфире даже в присутствии гидрохинона или катализатора ионного присоединения галогенводороды присоединяются преимущественно по радикальному механизму. Так, при взаимодействии метилдиацилена с подистым водородом в присутствии гидрохинона образуется главным образом моноидрид (X; X = I), а с бромистым водородом в абсолютном эфире в присутствии ZnBr_2 получена смесь монобромидов (X, XI и XII; X = Br), аналогичная смеси, полученной в эфире. В том и другом случаях общий выход продуктов моногидрогалогенирования составляет 26—15%; большую часть продуктов реакции представляют собой ди- и полигалогениды.

Электрофильное присоединение галогенводородов к моноалкилдиациленам удалось осуществить в присутствии галогенидов

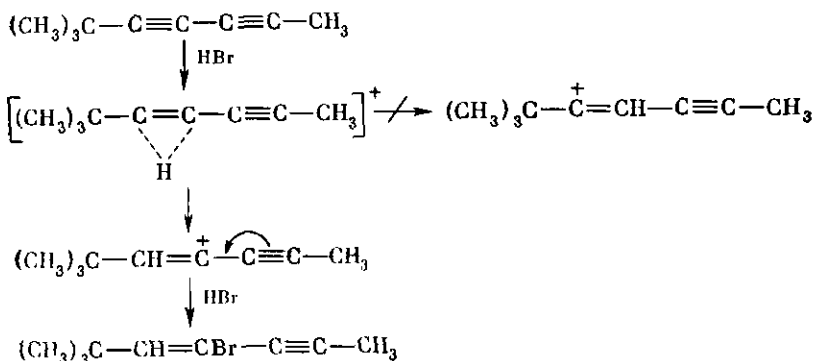
меди. Присоединение в этих условиях происходит исключительно по однозамещенной тройной связи в соответствии с правилом Марковникова и приводит к образованию галогенидов XI.

Присоединение бромистого водорода к симметричным и несимметричным диалкилдиациленам происходит в абсолютном эфире при $-50-5^{\circ}\text{C}$ с последующим продолжительным выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре. В случае симметричных диметил- и диэтилдиациленов атом брома присоединяется к крайнему углеродному атому диациленовой цепочки и образуются 1,4-диалкилзамещенные 1-бромбутен-1-ины-3 (XIII) [545, 716, 717]:



Электрофильное присоединение бромистого водорода к метил-*трет*-бутилдиацилену в присутствии бромистой меди происходит по тройной связи, соседней с разветвленным радикалом, и получается монобромид $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CBr}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, выделенный с выходом 35%. Во всех случаях гидрогалогенирование диациленов сопровождалось образованием значительных количеств ди- и полигалогенидов.

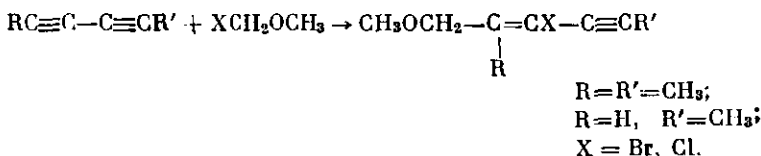
На основании изложенных фактов сделаны следующие заключения о механизме реакций гидрогалогенирования диациленов [717]. Направление присоединения галогенводородов к диациленам зависит от механизма реакции. В условиях электрофильного присоединения диацилен и моноалкилдиацилены присоединяют галогенводороды исключительно, или главным образом по правилу Марковникова, а при радикальном присоединении — вопреки этому правилу. При радикальном и ионном присоединении бромистого водорода к метил-*трет*-бутилдиацилену не только изменяется ориентация присоединения, но в реакции участвуют различные тройные связи. Радикальное присоединение галогенводородов к диенам, по-видимому, идет по стерически более доступной тройной связи с преимущественным образованием промежуточного радикала, в котором достигается максимальное сопряжение. Электрофильное присоединение галогенводородов к диациленам происходит, вероятно, через стадию образования π -комплекса по наиболее поляризованной тройной связи, который затем переходит преимущественно в такой промежуточный катион, в котором достигается максимальное сопряжение. Что касается метил-*трет*-бутилдиацилена, то поляризация, характерная для молекулы диацилена [523], в данном случае усиливается под влиянием индукционного эффекта *трет*-бутильного радикала в результате чего соседняя с ним тройная связь становится основным местом начальной атаки. Процесс присоединения бромистого водорода представляется следующей схемой [545, 717]:



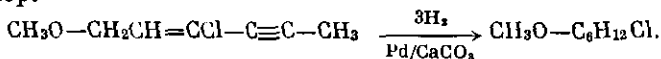
Реакция присоединения бромистого водорода была использована для сравнительного изучения реакционной способности тройной и двойной связей (Больман и сотр. [114]). Полиины типа $\text{Alk}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Alk}$, где $n = 1, 2, 3, 4$, подвергались гидробромированию в растворе ледяной уксусной кислоты в запаянных ампулах при 100°C . Течение реакции контролировалось титрованием по Фольгардту проб из реакционной смеси.

Реакция диацетиленов с α -галогенэфирами

Моно- и дизамещенные диацетилены реагируют с α -галогендиметилowymi эфирами в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса (Турбанова, Порфирьева и Петров [719]). Под влиянием свежеплавленного хлористого цинка реакция происходит в растворе абсолютного эфира при комнатной температуре и приводит к образованию 3-галоген-1-метоксигексен-2-инов-4:



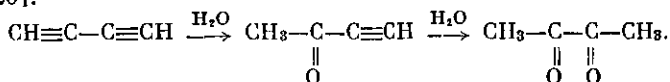
Присоединение α -галогенэфиров происходит по одной из тройных связей с образованием ениновых галогенэфиров. В случае монозамещенного (метилдиацетилен) в реакцию вступает незамещенная конечная тройная связь и образуются 3-галоген-1-метоксигексен-2-ины-4. Порядок электрофильного присоединения галогендиметилowych эфиров соответствует основной поляризации молекулы диацетилена [719]. Полученные галогенэфиры представляют собой жидкие вещества; при гидрировании над Pd/CaCO_3 они превращаются в метилалкиловые эфиры, выделяемые с хорошим выходом, например:



Гидратация диацетиленов в кислой среде

Сопряженные диины присоединяют воду в кислой среде медленнее, чем несопряженные [342]. Например, диины типа $\text{CH}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{CH}$ или $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ гидратируются очень легко по обоим тройным связям, в то время как диацетилен и его гомологи для гидратации требуют более длительного времени. По сравнению с ацетиленом диацетилен реагирует с водой также в более жестких условиях [113, 125].

К диацетилену может присоединиться одна или две молекулы воды и в зависимости от этого продуктами реакции могут быть ацетилацетилен или диацетил соответственно [50, 113, 125, 387, 720]:



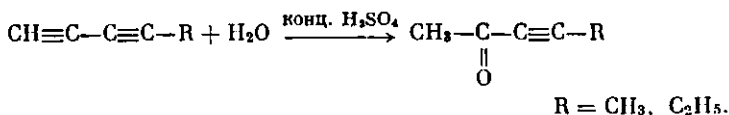
Избирательная гидратация диацетилена наблюдалась при очистке в кислой среде пиролизного ацетилена от его гомологов. Образующийся при этом ацетилацетилен быстро полимеризуется, что приводит к закупорке промышленной аппаратуры [50]. Диацетил образуется также при пропускании газовой смеси, содержащей диацетилен, через кислый водный раствор сернокислой ртути при 70–100° С [721].

Полная гидратация жидкого диацетилена происходит в кислой среде в присутствии солей ртути и приводит к образованию диацетила [113, 387].

Гидратация газообразного диацетилена была изучена на твердом промышленном кадмий-кальцийфосфатном катализаторе (Горн и Горин [720]). При молярном отношении в катализаторе $(\text{CaO} + \text{CdO})/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,90$ в температурных пределах от 340 до 400° С вода присоединяется к диацетилену по приведенной выше схеме и основным продуктом является диацетил. На образование промежуточного ацетилацетилена указывало отложение полимерных продуктов на катализаторе. Глубина превращения диацетилена в этих условиях 37–55%; она зависит от температуры и от степени разбавления диацетилена водой и практически не зависит от разбавления его ацетиленом. Лучшие результаты были получены при пропускании над катализатором 8%-ной смеси диацетилена с азотом при разбавлении ее водой (1 : 12) в течение 20–25 мин. с объемной скоростью по диацетилену около 140 час⁻¹ при 400–410° С.

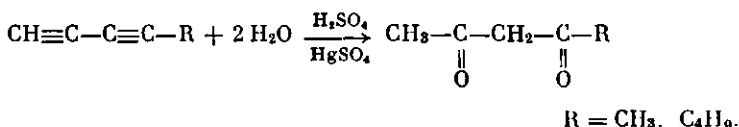
Монозамещенные гомологи диацетилена также способны присоединять воду в кислой среде. В зависимости от условий реакции при этом присоединяется одна или две молекулы воды и образуются ацетиленовые кетоны или β-дикетоны. В присутствии концентрированной серной кислоты вода присоединяется избирательно по конечной тройной связи и в качестве единственных продуктов

реакции образуются сопряженные метилалкилкетоны (Соколов и Петров [722]):



Так, из метил- и этилдиацетиленов образуются пентин-3-он-2 и гексин-3-он-2 соответственно.

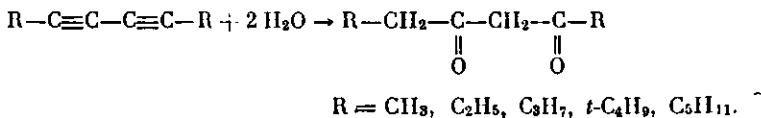
В водно-спиртовом растворе серной кислоты при кипячении в присутствии сернокислой ртути гидратация моноалкилдиацетиленов происходит по обоим тройным связям и приводит к образованию β -дикетонов, выделяемых с хорошим выходом (Назарова, Гусев, Кучеров [723]):



Из метил- и бутилдиацетиленов получены ацетилацетон и октандион-2,4 соответственно.

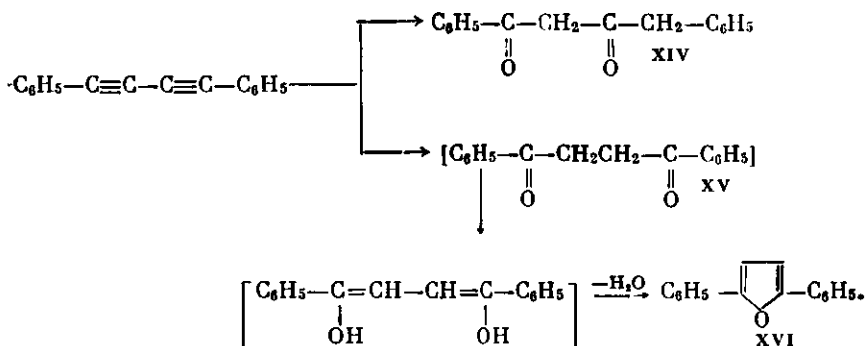
Гидратация дизамещенных гомологов диацетилена (симметричных и несимметричных) изучена более подробно [113, 172, 231, 245, 342, 538, 724—727]. Вода к дизамещенным диацетиленам легко присоединяется под влиянием серной кислоты и солей ртути. В зависимости от концентрации кислоты, температуры и времени реакции может присоединиться одна или две молекулы воды. На направление присоединения первой молекулы воды решающее влияние оказывает природа заместителей.

Гидратация симметричных диалкилзамещенных диацетиленов происходит при нагревании в присутствии серной кислоты или в смеси с уксусной или под влиянием хлорной ртути в спирте [113, 172, 231, 245, 724]. Диалкилдиацетилены в этих условиях претерпевают главным образом, полную гидратацию, присоединяя две молекулы воды и образуя β -дикетоны:



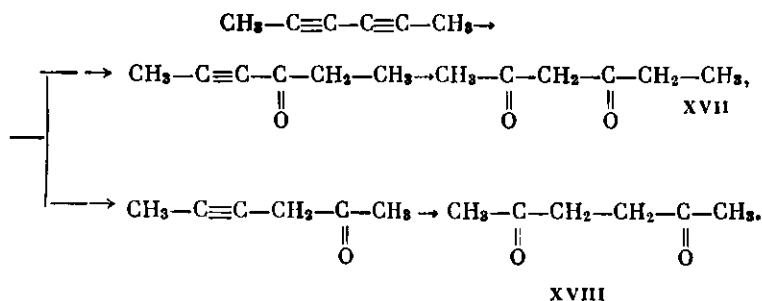
Детальное исследование условий гидратации дизамещенных диацетиленов позволило выяснить промежуточные фазы этой реакции. Обнаружено (Мкрян и Папазян [725]), что в присутствии уксуснохлорной или сернохлорной ртути и конц. H_2SO_4 вода может

присоединяться к дифенилдиацетилену по двум направлениям:



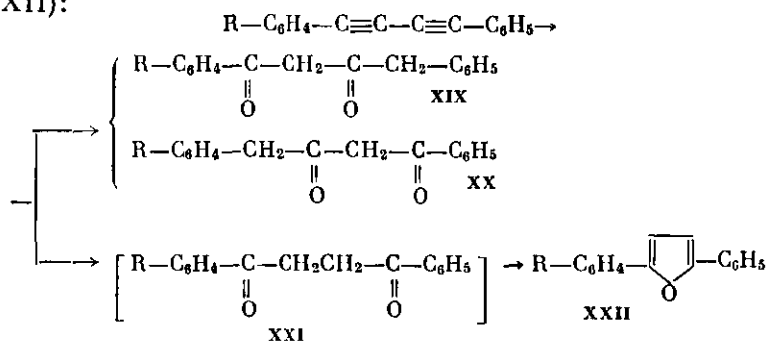
Конечными продуктами реакции оказались β-дикетон (фенацетил-ацетофенон) (XIV), выделенный с выходом 29%, и 2,5-дифенил-фуран (XVI) — 55,8%. Дифенилфуран является вторичным продуктом и образуется в результате циклизации γ-дикетона (XV). Подобным образом (в условиях, описанных выше [172, 724, 726]) ведет себя диметилдиацетилен, при гидратации которого получается смесь гександиона-2,4 (XVII) (81,5%) и гександиона-2,5 (XVIII) (18,5%) [113].

Предполагается (Больман с сотр. [113]), что предшественниками этих соединений являются продукты избирательной гидратации исходных диацетиленов и что реакция протекает ступенчато:



Интересно ведут себя при гидратации несимметрично дизамещенные диацетилены типа $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ с заместителями в *п*-положении ароматического кольца (Йен Во-Ганг [342]). Наличие таких заместителей при гидратации делает возможным образование трех изомерных дикетонов: двух β-дикетонов XIX, XX и γ-дикетона XXI, который в условиях реакции может

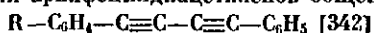
претерпевать циклизацию и превращаться в 2-арил-5-фенилфуран (XXII):



Природа заместителя в *n*-положении ароматического ядра существенно влияет на направление присоединения воды [724], а соотношение образующихся продуктов зависит от продолжительности реакции. Если заместитель в *n*-положении оказывается электронодонором, то это благоприятствует образованию фуранов XXII; например, при $\text{R}=\text{OCH}_3$ практически получается только фуран (см. табл. 7).

Таблица 7

Гидратация арилфенилдиациленов общей формулы



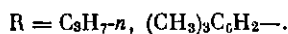
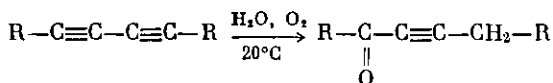
R	β-Дикетон			Фуран	
	изомер	выход, %	т. пл., °C	выход, %	т. пл., °C
CH ₃ O	См.*	—	—	78	126
Br	XX	9	72	74	127
H	—	26	54	64	91
NO ₂	XX	40	90	42	132

β-Дикетон не выделен (разлагается).

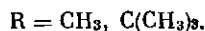
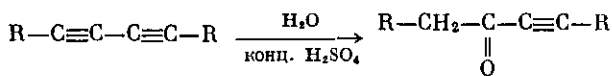
Гидратация дифенилдиацилена в присутствии сернистой ртути полностью заканчивается в течение 24 час. и приводит к максимальному образованию в этих условиях γ-дикетона XV и дифенилфурана XVI. В противоположность диарил-γ-дикетонам XV и XXI, γ-дикетоны с алкильными радикалами XVIII являются устойчивыми соединениями и не вступают в реакцию циклизации в этих условиях [726].

Большое значение имеет возможность проведения гидратации дизамещенных диациленов избирательно по одной определенной тройной связи. Такая гидратация может быть осуществлена в присутствии серной кислоты при комнатной или при более низких

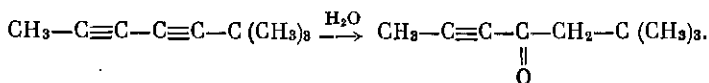
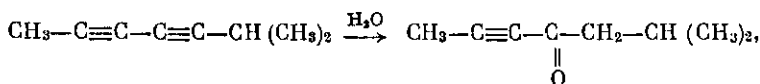
температурах [172, 231, 727, 728], а также в водно-метанольном растворе, в смеси серной и уксусной кислот, в присутствии сернокислой ртути при 60° С [724] — способ гидратации, применявшийся Назаровым и Зарецкой [729, 730] для винилацетиленов. Избирательная гидратация дипропил- и ди-*м*-ксилилдиацетиленов происходит в присутствии разбавленной серной кислоты в водно-спиртовом растворе при комнатной температуре (Гриньяр и Чпофаки [231, 728]). Благоприятное влияние на реакцию оказывает кислород. Предполагается, что присоединение молекулы воды при этом происходит в положение 1,4, в результате чего получаются бутин-2-оны-1:



Аналогично происходит реакция в присутствии концентрированной серной кислоты при —20° С. С помощью газо-жидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также с помощью химических превращений убедительно доказано, что гидратация симметричных диацетиленов в выбранных условиях происходит избирательно по тройной связи так, что во всех случаях образуются кетоны с сопряженной системой тройной связи и карбонильной группы (Турбанова, Порфирьева и Петров [727]):



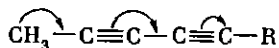
В случае несимметричных дизамещенных диацетиленов более реакционноспособной оказывается тройная связь, соседняя с вторичным и особенно третичным радикалами. Так, из метилизопропилдиацетилена образуется преимущественно изобутилпропинилкетон, а из метил-*трет*-бутилдацетилена — почти исключительно неопентилпропинилкетон:



Как и в случае полной гидратации несимметричных дизамещенных диацетиленов [342], так и при избирательной гидратации их природа заместителя оказывает значительное влияние на направление присоединения молекул воды.

Направление избирательной гидратации моно- и дизамещенных диацетиленов определяется поляризацией сопряженной системы

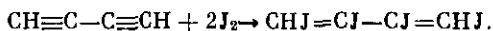
под влиянием заместителя. Эта поляризация передается по цепи сопряжения и в случае монозамещенных диацетиленов приводит к появлению отрицательного заряда у конечного атома углерода, а в случае дизамещенных диацетиленов ее направление зависит от гиперконъюгационного эффекта радикалов, который падает в ряду $\text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$ [722, 727]:



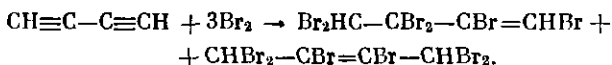
Галогенирование диацетиленов

Как большинство реакций присоединения к диацетиленам, реакции галогенирования не останавливаются на стадии присоединения одной молекулы реагента. В случае галогенирования диацетилена можно получить продукты присоединения четырех и шести атомов галогена, а в случае моно- и дизамещенных гомологов диацетилена — соединения, содержащие два и четыре атома галогена.

Первые исследования реакции галогенирования диацетилена (Штраус, Коллек и др. [13, 152]) показали, что иод и бром могут присоединяться к диацетилену в растворе хлороформа при комнатной температуре. В этих условиях диацетилен присоединяет две молекулы иода, образуя кристаллический тетраиодбутадиев [13]:

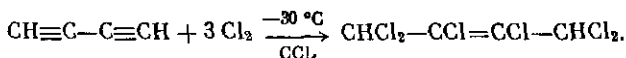


Присоединение брома в этих условиях приводит к получению двух изомерных кристаллических гексабромидов неизвестной структуры:

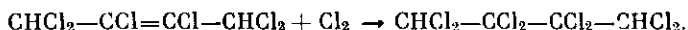


Известно лишь, что высокоплавкий гексабромид при восстановлении в ацетоне омедненной цинковой пылью образует винилацетилен [152, 731].

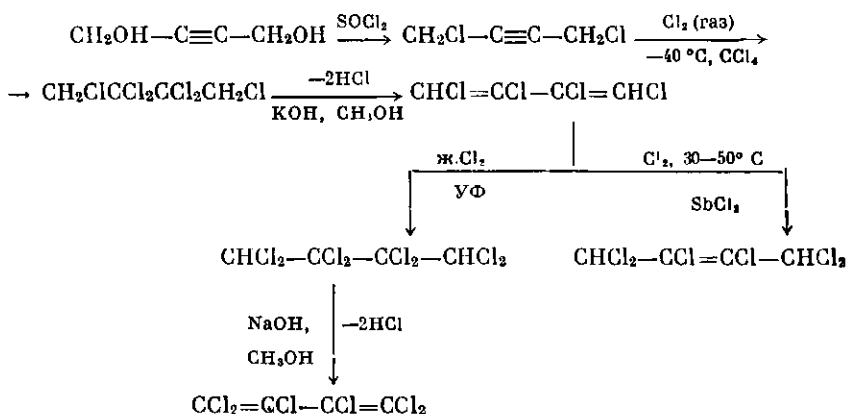
Подробное исследование условий присоединения хлора к диацетилену (Шостаковский, Шапиро и Шмонина [535]) показало, что присоединение газообразного хлора к диацетилену гладко протекает в среде четыреххлористого углерода при $-30 \div -25^\circ \text{C}$ и приводит к образованию двух геометрических изомеров 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2: кристаллического (выход до 63%) и жидкого (выход до 25%):



Выделенные изомеры гексахлорбутена в описанных условиях не присоединяют хлора; их хлорирование удается осуществить в запаянных ампулах в избытке жидкого хлора при облучении УФ-светом. В этих условиях из обоих изомеров был получен с хорошим выходом кристаллический октахлорбутан:

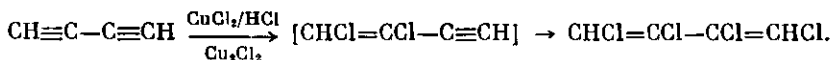


Октахлорбутан является ценным исходным продуктом для получения гексахлорбутадиена, нашедшего широкое применение в качестве прекрасного растворителя для многих органических веществ [732]. Октахлорбутан может быть получен также из бутиндиола по схеме [732]:



Интересно, что при хлорировании 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена в зависимости от условий реакции могут быть получены как 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутен-2, так и октахлорбутан. Для получения гексахлорбутадиена из октахлорбутана существуют различные способы дегидрохлорирования последнего [733, 734]. Наиболее рационально проводить реакцию в водно-спиртовой щелочи при температуре не выше 30° С.

Большой практический интерес представляет возможность проведения селективного хлорирования диацетилена. Подобно ацетилену, винил- и фенилацетиленам оно может быть проведено путем взаимодействия диацетилена с хлорной медью в солянокислом растворе в присутствии полухлористой меди в качестве катализатора [532]. В этих условиях диацетилен присоединяет четыре атома хлора и превращается в 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3:

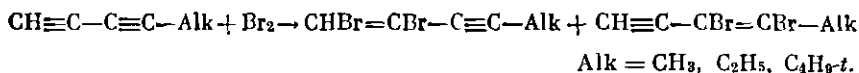


Предполагается, что реакция протекает ступенчато через образование 1,2-дихлорбутен-1-ина-3, присоединяющего молекулу хло-

ра и превращающегося в *транс,транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутадиев.

Присоединение галогенов к гомологам диацетиленов изучено на примерах бромирования моно- и дизамещенных гомологов диацетиленов и некоторых кремнийсодержащих монозамещенных диацетиленов [151, 172, 574, 673, 735, 736].

При изучении направления присоединения брома к монозамещенным гомологам диацетиленов (Порфирьева, Петров и Соколов [673]) наблюдалось, что уже при 0° С эта реакция сопровождается значительным осмолением. Однако при проведении реакции в двойном избытке диацетиленов в растворе хлороформа при -40° С удается получить дибромиды и тетрабромиды. При присоединении первой молекулы брома образуются замещенные 1,2-дибромбутен-1-ин-3 и 3,4-дибромбутен-3-ин-1:

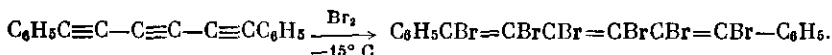


Количественное соотношение образующихся изомеров зависит от строения заместителя. В случае *трет*-бутилдацетиленов первый изомер является единственным продуктом реакции. Это свидетельствует о том, что направление присоединения брома в данном случае определяется стерическим фактором. Вторая молекула брома присоединяется в положение 1,4, в результате чего образуется замещенный 1,1,2,4-тетрабромбутадиев-1,3.

1,4-Дизамещенные диацетилены, симметричные и несимметричные, присоединяют одну и две молекулы брома, образуя ди- и тетрабромиды. Так, диметилдиацетилен присоединяет две молекулы брома, превращаясь в тетрабромид [172]; дифенилдацетилен реагирует с бромом в растворе хлороформа или сероуглерода и образует 1,4-дифенил-1,2,3,4-тетрабромбутадиев-1,3 [735]. Если реакцию проводить при температуре -15 ÷ -20° С в сероуглероде, то кроме основного продукта в небольшом количестве получается 1,4-дифенил-1,4-дибромбутатриен кумуленовой структуры [736]:

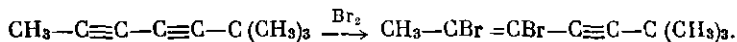


К дифенилтриацетилену бром гладко присоединяется в растворе хлороформа; при -35° С удается выделить в незначительном количестве продукт присоединения двух молекул брома, а при -15° С с хорошим выходом получается 1,6-дифенилгексабромгексатриен-1,3,5:

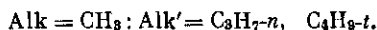
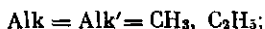
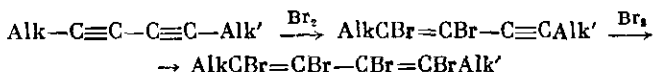


Диалкилдацетилены присоединяют бром в тех же условиях, что и моноалкилдацетилены, образуя ди- и тетрабромиды [151].

Первая молекула брома при этом присоединяется по одной из тройных связей, а не в положении 1,4, как это было в случае дифенилдиацетилена [736]. И только в случае несимметрично дизамещенных диацетиленов бром частично присоединяется в положении 1,4. При наличии изоалкильного заместителя, по-видимому, имеет место влияние стерического фактора: первая молекула брома направляется к тройной связи, стоящей рядом с метильной, а не с третичной бутильной группой [151]:



Вторая молекула брома присоединяется к тройной связи дибромидом, образуя дизамещенный 1,2,3,4-тетрабромбутадие-1,3:



К диметилтетраацетилену бром легко присоединяется в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида, на основании чего предполагается возможность нуклеофильного механизма реакции (Болман с сотр. [533]).

Роданирование диацетиленов

Родан $(\text{CNS})_2$ присоединяется к тройной связи ацетиленов, причем скорость реакции зависит от характера заместителей. Легче всего присоединяют родан к тройной связи монозамещенные ацетилены, медленнее дизамещенные ацетилены и с трудом присоединяют родан диацетиленовые углероды (Меснард с сотр. [737]).

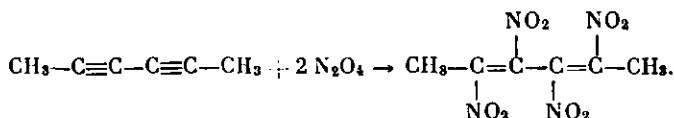
Например, дифенилдиацетилен очень медленно присоединяет менее двух молей родана. Скорость реакции мало зависит от концентрации родана в реакционной смеси.

Реакция диацетиленов с двуокисью азота

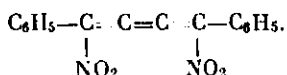
Диацетилен и его гомологи присоединяют двуокись азота при $-20 \div -25^\circ \text{C}$. Продукты присоединения двуокиси азота к диацетилену чрезвычайно неустойчивы и разлагаются со взрывом в момент образования; из реакционной массы при этом выделяется щавелевая кислота с выходом 70% от теорет. [738]. Моно- и дизамещенные гомологи диацетилена в зависимости от строения заместителей присоединяют одну или две молекулы двуокиси азота, превращаясь в устойчивые кристаллические вещества [738, 739].

1,4-Диметилдиацетилен присоединяет две молекулы двуокиси

азота, образуя бесцветные кристаллы 1,2,3,4-тетранитрогексана-1,3:



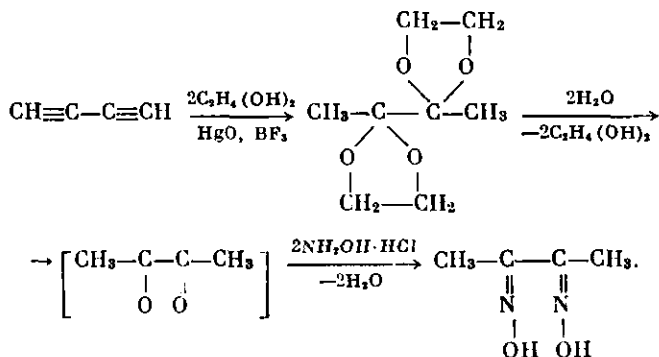
1,4-Дифенилдиацетилен подобно дифенилацетилену (толану) [739] присоединяет в эфирном растворе только одну молекулу двуокиси азота, превращаясь в 1,4-динитро-1,4-дифенилбутатриен-1,2,3 с кумулированной системой двойных связей:



Это кристаллическое вещество красного цвета, мало реакционно-способное [738].

Присоединение этиленгликоля к диацетилену

Диацетилен реагирует с этиленгликолем в присутствии окиси ртути и фтористого бора в растворе трихлоруксусной кислоты и хлоральгидрата, образуя циклический *бис*-ацеталь, который после гидролиза при действии солянокислого гидроксилamina переходит в диметилглиоксим, осаждаемый в виде никелевой соли [387].

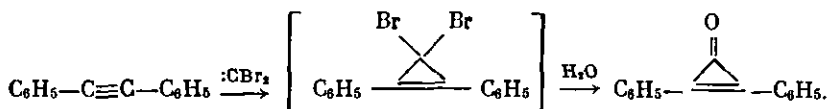


На этой реакции основан широко применяющийся на практике количественный метод определения диацетилена в смесях.

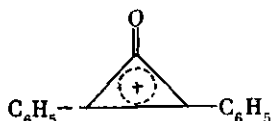
Взаимодействие диацетиленов с дигалогенкарбенами

Дизамещенные диацетилены, подобно дизамещенным ацетиленам реагируют с дигалогенкарбенами, образующимися из хлороформа или бромороформа в присутствии *трет*-бутилата калия. Взаимодействие дихлор- или дибромкарбенов с дизамещенными

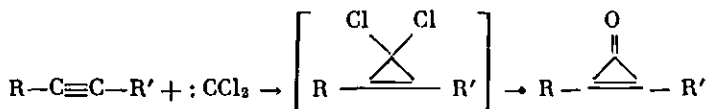
ацетиленами приводит к образованию трехчленного непредельного кетона (Курсанов, Вольпин и Корешков [537]):



Так, из дифенилацетилена (толана) при действии на него смеси *трет*-бутилата калия и бромформа с последующим гидролизом был получен с выходом 28% дифенилциклопропенон — трехчленный аналог тропона. Реакция протекает в растворе петролейного эфира или бензола в атмосфере азота при охлаждении льдом. В качестве промежуточного соединения образуется дибромциклопропен. Несмотря на значительное угловое напряжение в цикле, дифенилциклопропенон является стабильным веществом, что в совокупности с его химическими свойствами объясняется тенденцией циклопропенового кольца к образованию устойчивой системы циклопропенилия [537]:



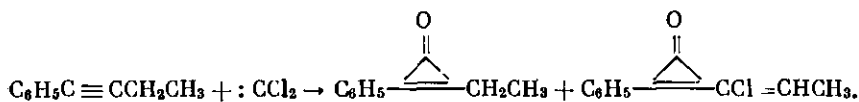
Подобным образом протекает реакция дихлоркарбена с фенилбензилацетиленом (Костиков и Дьяконов [740]) и другими дизамещенными ацетиленами: алкоксиметил- и алкоксифенилацетиленами, а также с дифенилбутенином и некоторыми другими дизамещенными ацетиленами и бутенинами [534, 741]:



R и R' = Alk, Ar, OAlk, SAr и др.

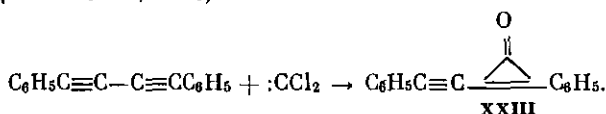
При реакции дигалогенкарбенов с ацетиленом и монозамещенными ацетиленами происходит осмоление, и образующиеся циклопропеноны выделить не удастся ввиду их чрезвычайной неустойчивости [537]. С помощью ИК-спектроскопии удалось лишь зафиксировать образование в незначительных количествах производных циклопропенона, полученных из фенил- и *n*-метоксифенилацетиленов [534, 741]. Взаимодействие дизамещенных ацетиленов с дигалогенкарбенами в некоторых случаях сопровождается побочной реакцией, заключающейся в том, что вторая молекула дигалогенкарбена как бы внедряется в C—C-связь между циклом и алкильной группой и наряду с основным продуктом моноприсоединения получается хлорид с олефиновой структурой. Так, из фенилбутина-1

с дихлоркарбеном этилфенилциклопропенон получен лишь в незначительном количестве; главным же продуктом оказался 1-(1-хлорпропен-1-ил)-2-фенилциклопропенон [534]:

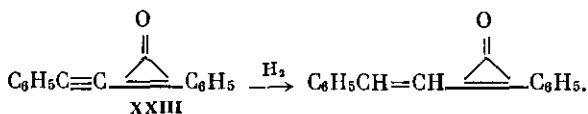


Соответственно из фенилбензилацетилена был получен 1-фенил-2-(β-хлорстирил)циклопропенон в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

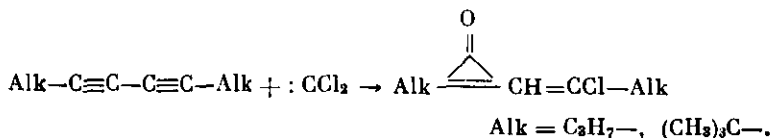
Дизамещенные диацетилены также способны реагировать с дигалогенкарбенами. Дифенилдиацетилен вступает в реакцию с дихлоркарбеном, образуя 2-фенил-3-фенилэтинилциклопропенон (XXIII) (Демлов [534, 741]):



Реакция протекает в растворе петролейного эфира или бензола в присутствии 10-кратного избытка *трет*-бутилата калия в атмосфере азота. Выход продукта, однако, не превышает 6%; 60% исходного диацетилена остается неизменным. Фенил-фенилэтинилциклопропенон (XXIII) представляет собой кристаллический продукт (иглы с т. пл. 92° С), при плавлении разлагающийся (с декарбонилированием). При попытке сублимации его при 120° С (0,1 мм) с хорошим выходом получен исходный дифенилдиацетилен. Гидрирование XXIII над катализатором Линдлара в растворе петролейного эфира приводит к образованию кристаллического 1-фенил-2-*цис*-стирилциклопропенона (23%):



Иначе ведут себя в реакции с дигалогенкарбенами диалкилдиацетилены, например дипропил- и ди-*трет*-бутилдацетилены. В тех же условиях реакции не удалось выделить аддуктов нормального присоединения дихлоркарбена; вместо них образуются продукты формального присоединения к ним молекулы хлористого водорода, в результате чего получается смесь *цис*- и *транс*-изомеров (в отношении 5 : 2) [534, 741]:



Так, из динитрилдиацетиленов получены *цис*- и *транс*-изомеры 2-пропил-3-(2-хлорпентен-1-ил)циклопропенона. Выход этих продуктов составляет 8—12%, структура их подтверждена ИК- и ЯМР-спектрами, а также аналитическими данными. Специальными опытами доказано, что образование их не может быть результатом гидрохлорирования возникающего моноаддукта, например, 2-пропил-3-(пентин-1-ил)циклопропенона. Предполагается, что значительную роль в реакции играет степень основности циклопропенонов, зависящая от природы заместителей [534].

Дизамещенные три- и тетраацетилены (ароматические и алифатические) в реакцию с дигалогенкарбенами не вступают.

Механизм взаимодействия ацетиленов с дигалогенкарбенами пока неясен. Установлено, что эта реакция в значительной степени зависит от структуры ацетиленового соединения. Электроноакцепторные заместители должны препятствовать присоединению электрофильного реагента. Это хорошо согласуется с тем фактом, что диины и еины реагируют с дигалогенкарбенами, в то время как реакция с триинами не идет. Высказанные точки зрения на механизм взаимодействия дизамещенных ацетиленов типа $R-C\equiv C-CH_2-R$ с дигалогенкарбенами предусматривают не только пути образования моноаддукта из промежуточного дихлорциклопропена, но и другие возможные превращения последнего. Известно, например, что под влиянием тетраэтиламмоний-бромиды в присутствии окиси этилена дихлорциклопропены, полученные из моно- и дизамещенных ацетиленов, могут реагировать одновременно в различных направлениях [742].

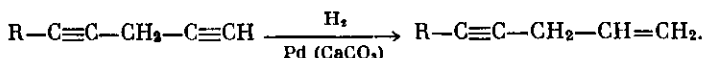
Другие реакции диацетиленов с участием тройных связей

Гидрирование и химическое восстановление тройных связей в диацетиленах

Диацетиленовые и полиацетиленовые углеводороды и их функциональные производные под влиянием катализаторов гидрирования присоединяют водород, превращаясь в предельные соединения [11, 155, 156]. Фенилдиацетилен гидрируется над двуокисью платины в метаноле, превращаясь в фенилбутан [156]; дифенилтриацетилен в тех же условиях образует дифенилгексан, а диметилтетраацетилен в растворе этилацетата гидрируется до *n*-декана [155]. Недавно показана возможность применения реакций исчерпывающего ионного гидрирования (при действии трифторуксусной кислоты и триэтилсилана) к ацетиленовым соединениям, содержащим концевую тройную связь, активированную бензольным ядром [742а]. Однако при использовании диацетиленовых соединений в качестве исходных продуктов в различных синтезах больший интерес представляет частичное и избирательное их гидрирование. Например, для наращивания углеродного скелета или

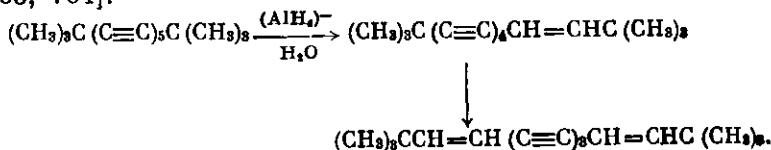
для введения функциональных групп в диацетиленовые производные большое значение имеет возможность частичного или полного гидрирования дизамещенной тройной связи без затрагивания конечной этинильной группы. В других случаях, наоборот, возникает необходимость гидрирования только конечной ацетиленовой связи. Возможность частичного и избирательного гидрирования в ряду моноацетиленов или несопряженных диацетиленов установлена давно. Так, просоединение водорода к несопряженным диацетиленовым углеводородам, ацетальм и кислотам над палладием в растворе этилацетата при 14° С приводит к получению с хорошим выходом соответствующих диеновых соединений [743, 744]. Кроме обычных катализаторов гидрирования, известны специальные катализаторы частичного и избирательного гидрирования тройной связи: катализатор Линдлара [745], палладий на углекислом кальции в пиридине [746] или хиолине [747], LiAlH_4 в эфире или тетрагидрофуране [472, 748], а также восстановление с помощью натрия в жидком аммиаке [749, 750].

В некоторых случаях Pd/CaCO_3 действует как катализатор не только частичного, но и избирательного гидрирования. Например, монозамещенные диацетилены с метиленразделенными ацетиленовыми группами удается гидрировать избирательно по конечной однозамещенной тройной связи [751]:

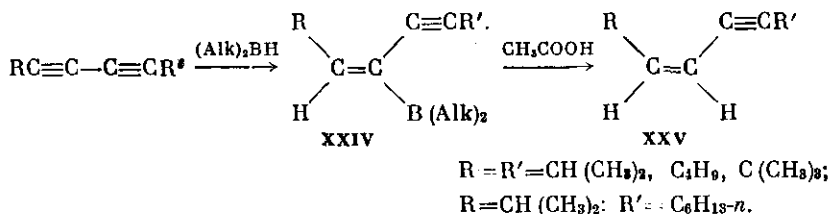


Хорошим селективным и стереоспецифическим катализатором гидрирования дизамещенных моноацетиленов может быть литий-алюминийгидрид, однако активность его сильно зависит от условий реакции [752]. Предполагается, что стереоспецифичность этого катализатора в тетрагидрофуране при 190° С связана с тем, что LiAlH_4 разлагается с образованием твердого продукта (с выходом 25%), действующего как гетерогенный катализатор, что доказано специальными опытами. В ряду сопряженных диацетиленов частичное гидрирование было осуществлено под влиянием омедненной цинковой пыли в спирте; таким образом, из дифенилдиациетилена был получен 1,4-дифенилбутадиен-1,3 [753].

Во многих случаях хорошо протекает частичное гидрирование в присутствии катализатора Линдлара [745], под влиянием которого диацетиленовая система в углеводородах и их производных восстанавливается до *цис*, *цис*-диеновой системы, а пентаиновая цепочка превращается сначала в тетраиновую, а затем диентрииновую цепочку углеродных атомов [157, 531, 533, 538, 565, 753, 754]:

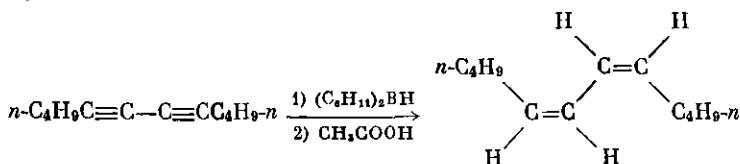


Частичное и избирательное стереоспецифическое восстановление диацетиленов с помощью ди- и триалкилборанов. В литературе неоднократно отмечалось, что частичное гидрирование в присутствии катализатора Линдлара [745, 755—757] или с помощью диизобутилалюминийгидрида [757] не всегда протекает удовлетворительно. Особенно это относится к диацетиленам. Хорошие результаты дает метод химического восстановления ацетиленов [755, 757, 757a] и диацетиленов с помощью ди- и триалкилборанов. Метод основан на способности ацетиленов необратимо реагировать с ди- и триалкилборанами. Особенно легко происходит реакция диацетиленов с диалкилборанами (реакция гидроборирования). С помощью этой реакции из 1,4-диалкилдиацетиленов с хорошим выходом получают соответствующие ениновые или диеновые углеводороды [757a]. Для получения ениновых соединений из 1,4-диалкилдиацетиленов последние подвергают моногидроборированию с помощью *бис*-(3-метилбутил-2)борана, что приводит к присоединению диалкилбора преимущественно в положение 2 диеновой системы и образованию промежуточных органоборанов (XXIV). Эти последние с помощью реакции протонолиза в присутствии уксусной кислоты превращаются в *цис*-енины (XXV):



Моногидроборирование проводят в растворе тетрагидрофурана при $-5-0^\circ\text{C}$.

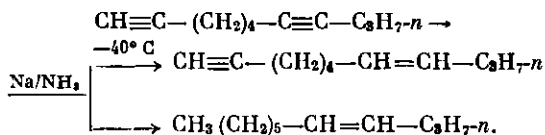
Для получения диеновых соединений 1,4-диалкилдиацетилены подвергают дигидроборированию с помощью дидецилогексилборана при $0-5^\circ\text{C}$. Протонолиз промежуточных органоборанов приводит к соответствующим *цис,цис*-диенам, например из 1,4-дибутилдиацетилена получают с выходом 79% 1,4-дибутилбутадиен-1,3:



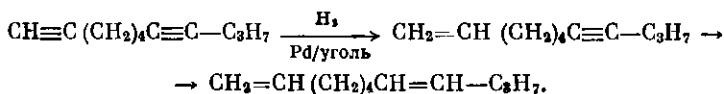
1,4-Ди-*трет*-бутилдиацетилен восстанавливается в *цис,цис*-диен ступенчато. Вначале получается *цис*-енин, который с помощью последовательных реакций гидроборирования и протонолиза превращается в *цис,цис*-диен [752a].

Химия органоборанов, получающихся из диацетиленов, в настоящее время мало исследована. Однако высокая реакционная способность этих соединений открывает пути разнообразных синтезов на основе диацетилена (см. стр. 165).

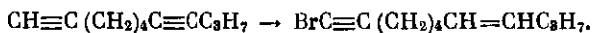
Каталитическое избирательное гидрирование диацетиленов. Возможность избирательного гидрирования диацетиленов впервые была доказана на примере несопряженных диенов (Добсон, Эглинтон с сотр. [749, 758] и другие авторы [750]). С помощью амида натрия в жидком аммиаке при -40°C в молекуле ундекадиена-1,7 гидрируется только замещенная тройная связь без затрагивания конечной этинильной группы. При повышенной температуре, наоборот, в первую стадию сполна гидрируется конечная этинильная группа, а замещенная тройная связь восстанавливается только до двойной [749, 750]:



Гидрирование того же диена над палладием можно проводить ступенчато: сначала частично гидрировать конечную этинильную группу, а затем — замещенную тройную связь [758]:

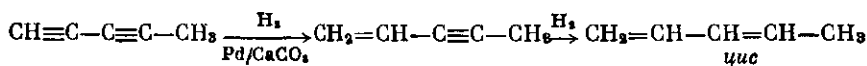


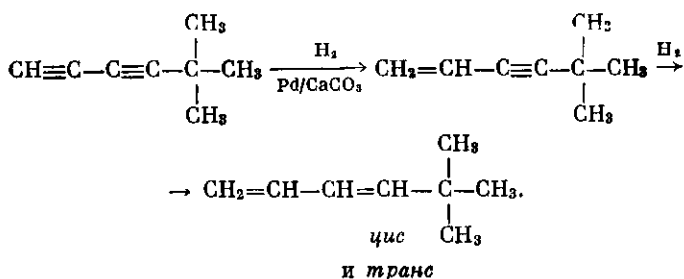
Для защиты конечной этинильной группы в процессе каталитического гидрирования несопряженных диенов эффективным оказалось замещение ацетиленового водорода на бром, т. е. превращение исходного диена в 1-бромацетилен, что делает конечную тройную связь инертной [758]:



Так удалось осуществить избирательное гидрирование в ряду несопряженных диенов и выделить почти все возможные промежуточные продукты.

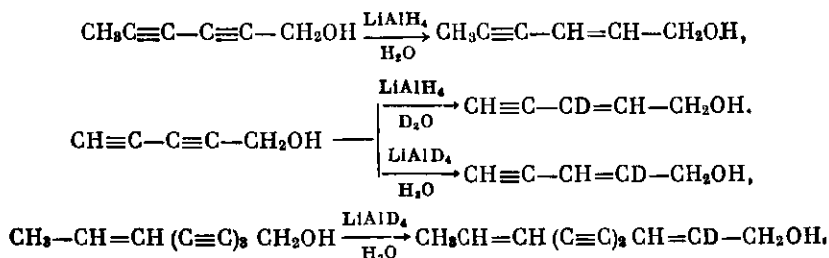
Условия избирательного гидрирования сопряженных диацетиленов были найдены при изучении направления присоединения одной и двух молекул водорода к монозамещенным гомологам диацетилена (Петров с сотр. [759, 760]). При этом гидрирование метил- и трет-бутилдиацетиленов над палладием протекает достаточно избирательно; в первую стадию гидрируется конечная этинильная группа, а затем дизамещенная тройная связь:





Методом газо-жидкостной хроматографии было установлено, что первая молекула водорода в обоих случаях направляется исключительно к однопозамещенной тройной связи. Вторая молекула водорода присоединяется так, что в первом случае образуется *цис*-пентадиен-1,3, а во втором — 5,5-диметилгексадиен-1,3 и довольно значительное количество 5,5-диметилгексина-3. При этом наблюдалась меньшая скорость гидрирования винил-*трет*-бутилдиацетиленов вследствие экранирования тройной связи третичной бутильной группой, создающей затруднения при адсорбции углеводорода на твердом катализаторе. Об этом же свидетельствует и возрастание доли *транс*-изомера 5,5-диметилгексадиена-1,3 при дальнейшем гидрировании *трет*-бутилдиацетиленов. 1-Алкил-4-триалкилгерманийдиацетилены очень медленно гидрируются по удаленной от атома германия тройной связи [760].

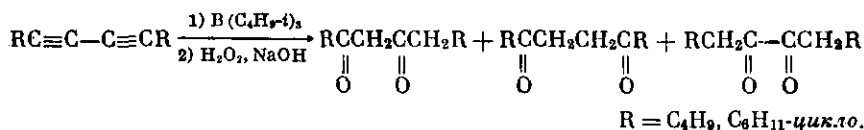
Таким образом, при гидрировании над палладием монозамещенных диацетиленовых углеводородов эффект сопряжения, по-видимому, мало влияет на направление присоединения водорода [759]. Указание на возможность избирательного гидрирования в ряду диацетиленовых спиртов под влиянием литийалюминийгидрида, восстанавливающего только ту тройную связь, которая находится по соседству с гидроксильной группой [472, 748], неоднократно подтверждено экспериментально и используется в препаративных целях для синтеза ениновых и диендиновых спиртов и их дейтерированных аналогов (Гольман с сотр. [505, 506]):



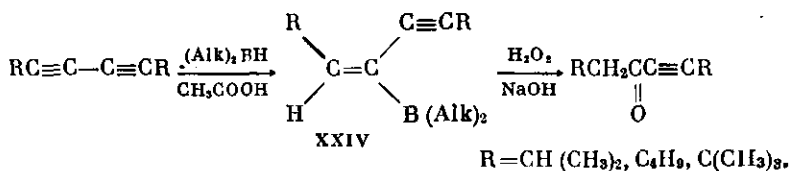
Гидратация диацетиленов с помощью ди- и триалкилборанов

Описанные выше (см. стр. 162) органобораны, получающиеся взаимодействием 1,4-диалкилзамещенных диацетиленов с ди- или триалкилборанами, при окислении щелочным раствором перекиси водорода превращаются в предельные дикетоны или α,β -ацетиленовые кетоны [755, 757, 757a].

Если органобораны получены из 1,4-дизамещенных диацетиленов при нагревании с избытком триалкилборана, то образующиеся *бис*-(триалкадиенилбораны) при окислении превращаются в смесь изомерных дикетонов [757]:

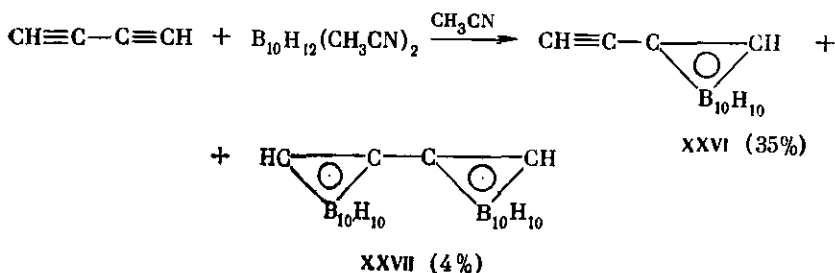


Более четко проходит окисление продуктов моногидроборирования диацетиленов XXIV, получающихся взаимодействием диацетиленов с диалкилборанами при $-5 - 0^\circ \text{C}$. Окисление этих продуктов щелочной перекисью водорода приводит к образованию α,β -ацетиленовых кетонов, выделяемых с хорошим выходом [757a]:



Присоединение диацетонитрилдекаборана к диацетилену

Диацетилен взаимодействует с диацетонитрилдекабораном при кипячении в растворе ацетонитрила, превращаясь в *С*-этинилкарборан (XXVI) и *бис*-карборан (XXVII) [761];

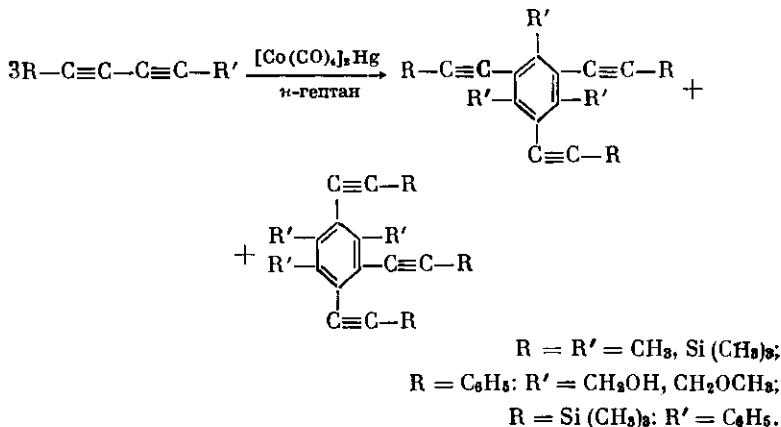


Реакция протекает при кипячении в течение 5 час.; при этом образуется главным образом *С*-этинилкарборан — кристаллическое вещество с т. пл. $75-78^\circ \text{C}$.

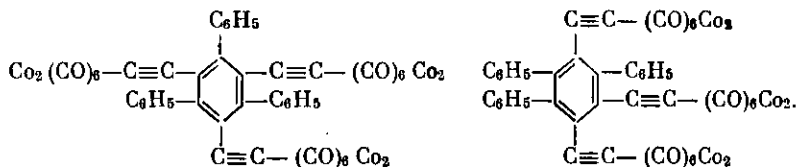
бис-Карборан (т. пл. 309—310° С) может быть получен с выходом 60% и из С-этинилкарборана при кипячении с диацетонитрил-декабораном в растворе ацетонитрила в течение 16 час.

Циклизация диацетиленов

Дизамещенные диацетилены при нагревании в присутствии карбониллов металлов, в особенности с карбонилами кобальта, претерпевают циклическую тримеризацию, превращаясь в симметричные и несимметричные *трис*-(алкинил-1)-бензолы [366]:



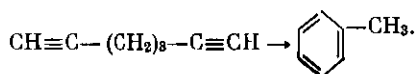
Реакция протекает при кипячении реагентов в атмосфере азота и иногда сопровождается образованием комплексов исходных диацетиленов с карбонилами кобальта, а также обоих изомерных *трис*-(дикоальтгексакарбонилэтинил)бензолов, например:



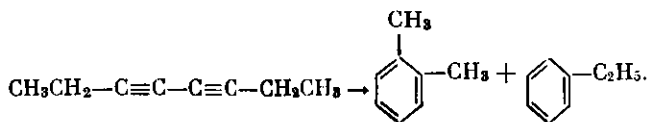
Диацетилен и 1-фенилдиациетилен в описанных условиях образуют только полимерные продукты.

Очень интересная и неожиданная перегруппировка наблюдалась при ароматизации молекулы диэтилдиациетилена (Эглинтон и сотр. [762, 763]). Предварительно было обнаружено, что несопряженные α, ω -диацетилены типа $HC\equiv C-(CH_2)_n-C\equiv CH$ ($n = 3, 4, 5, 10$) при кипячении с 1%-ным раствором *трет*-бутилата калия в 2,2'-диметоксидиэтил. эфире образуют аромати-

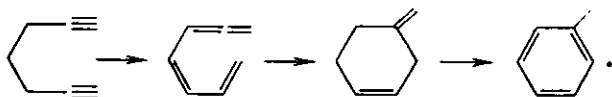
ческие соединения, выделяемые с выходом 65%. Например, гептадин-1,6 ароматизируется главным образом в толуол:



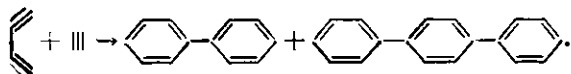
В этих же условиях происходит ароматизация и диалкилзамещенных сопряженных диацетиленов. При этом образуются *о*-дизамещенные (главный продукт) и монозамещенные бензолы [763]:



Эта реакция, по мнению авторов, протекает через прототропную перегруппировку под влиянием щелочного катализатора (начальная стадия), в результате чего возникает сопряженная аллен-диеновая система, которая затем циклизуется в результате внутримолекулярно протекающей реакции Дильса — Альдера — конечное ароматическое соединение. На примере гептадина-1,6 это выглядит следующим образом:



Заслуживает внимания реакция циклизации диацетилена под влиянием катализаторов, представляющих собой смесь пятихлористого тантала (TaCl_5) и пятихлористого ниобия (NbCl_5), суспензированных в сухом бензоле [764, 765]. Вначале через суспензию (в атмосфере азота при охлаждении) пропускают ацетилен, а затем прибавляют раствор диацетилена в бензоле. После удаления катализаторов и промывки реакционной смеси ее хроматографируют и получают главным образом бифенил, немного трифенила (без нафталина!) и смесь высших полифенилов, не содержащих антрацена:

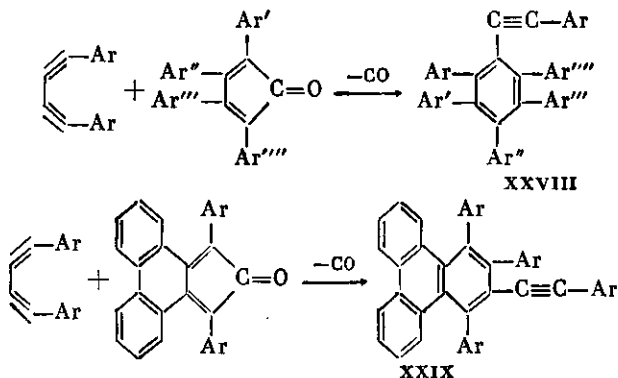


По-видимому, в первую стадию реакции происходит циклизация диацетилена с ацетиленом в ароматические радикалы, которые затем соединяются друг с другом через $\text{C}-\text{C}$ -связи без образования конденсированных ароматических систем.

О реакциях присоединения к диацетиленам различных реагентов, сопровождающихся циклизацией см. также соответствующие разделы, где описаны эти реакции.

Диеновый синтез с участием диацетиленов

Дизамещенные диацетилены способны вступать в реакцию диенового синтеза, участвуя в ней в качестве диенофильной компоненты. Так, дифенилдиацетилен реагирует с тетрафенил- и дифенилдифениленциклопентадиеноном, образуя производные толана XXVIII и XXIX [766]:

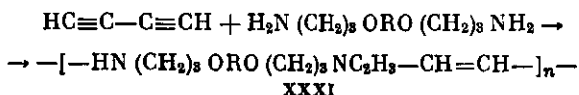
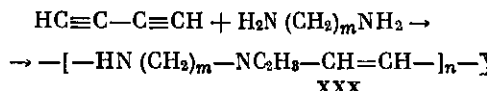


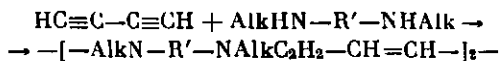
Реакция гладко протекает при медленном нагревании до кипения, иногда в растворе β-декалола. Полученные производные толана представляют собой кристаллические вещества и выделяются с хорошим выходом.

Полимеризация и сополимеризация диацетиленов

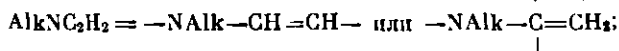
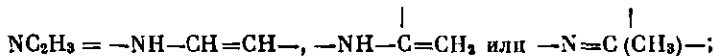
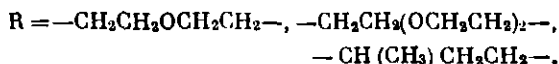
Полимеризация газообразного и жидкого диацетилена и свойства образующихся полимеров подробно рассмотрены в главе I при описании взрывоопасных свойств диацетилена. В этом разделе будет рассмотрена сополимеризация диацетилена с аминами, а также полимеризация гомологов и функциональных производных диацетилена.

Известно, что диацетилен легко реагирует с алкиламинами и алкилендиаминными и направление этой реакции определяется соотношением исходных реагентов [548, 650]. Если реакция ведется в избытке амина, то главными продуктами являются мономерные продукты присоединения. В эквимолекулярных соотношениях диацетилен с диаминами образует гетероцепные полиамины, содержащие диенаминовые группировки (Чекулаева, Пономаренко, Быстрова, Толыпина и Кондратьева [657, 658]):





XXXII



$m = 2, 4, 6.$

Реакция экзотермическая и может протекать в блоке или в растворе бензола при 20° С в атмосфере азота. Выходы полимеров хорошие.

Описанное взаимодействие представляет собой новый пример реакции миграционной полимеризации, в ней могут участвовать диамины самого разнообразного строения: предельные и непредельные, алифатические и циклические, первичные и вторичные. Многие амины для этой сополимеризации могут быть получены на основе диацетиленов [656, 656a], например, некоторые гетероциклические соединения и их гидрированные аналоги.

Сополимеры типа XXX и XXXI представляют собой каучукоподобные продукты, мало растворимые в органических растворителях. Сополимеры типа XXXII — аморфные порошки черного цвета, нерастворимые в органических растворителях, разлагаются при 200—400° С. Растворимыми в концентрированной уксусной кислоте являются только полимеры, полученные на основе алифатических диаминов. Так, полимер, полученный из 1,4-диаминобутана, имеет мол. вес 7000 (метод Ван-Слайка).

Описанные полимерные продукты могут обладать практически ценными свойствами и быть использованы как эластомеры, ионообменные смолы и физиологически активные вещества.

Диацетилен вступает в сополимеризацию не только с алифатическими и циклическими аминами, но и, вообще, с некоторыми гетероциклическими соединениями (пиридин, тетрагидрофуран, тиофен) [766a]. Взаимодействие происходит при комнатной температуре в отсутствие катализатора. Особенностью этих реакций является то, что они протекают с раскрытием кольца исходного гетероциклического соединения и приводят к образованию непредельных гетероцепных сополимеров. Сополимеры диацетиленов с пиридином, тетрагидрофураном и тиофеном представляют собой окрашенные порошки, нерастворимые в органических растворителях, включая диметилформамид, диметилсульфоксид и гексаметапол. Нерастворимость этих сополимеров в концентрированной серной кислоте свидетельствует об отсутствии в них гомополимеров взятых в реакцию гетероциклических соединений. Предпо-

лагается, что указанные сополимеры могут найти применение в качестве ионообменных смол.

Практический интерес также представляют полимеры гомологов и функциональных производных диацетиленов благодаря тому, что некоторые из таких полимеров обладают свойствами полупроводников. В настоящее время многие из диацетиленовых соединений являются вполне доступными и могут быть использованы в качестве мономеров. Природа заместителей в исходных диацетиленов оказывает существенное влияние на свойства получающихся полимеров, поэтому варьирование заместителей в молекулах мономеров открывает широкие возможности для получения полимеров с заданными свойствами.

Первые попытки получения полимеров из замещенных диацетиленов заключались в подборе активных катализаторов. Использование для этой цели дикарбонил-бис-(трифенилфосфин)никеля привело к положительным результатам лишь в случае несопряженных диацетиленов, содержащих свободные ацетиленовые группы [767—770]. Кипячение в инертном растворителе дизамещенных сопряженных диацетиленов в присутствии этого катализатора не вызывало их полимеризации [771].

В английском патенте [772] описано получение полимерных продуктов с мол. весом 620—2300, содержащих диацетиленовые группировки, нагреванием гексадин-2,4-диола-1,6 в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или безводного FeCl_3 в растворе толуола или бензола. Исследование условий полимеризации дизамещенных гомологов диацетиленов показало, что активными катализаторами, вызывающими полимеризацию их, являются катализаторы Циглера. Ни катализаторы типа радикального (азонитрил изомасляной кислоты), ни катализаторы анионного типа (бифенил-натрий) не дали положительных результатов. Так, дифенилдиациетилен полимеризуется в вакууме при охлаждении под влиянием триизобутилалюминийхлорида и тетрахлорида титана $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al} - \text{TiCl}_4$ при отношении $\text{Al} : \text{Ti}$, равном 2,7 [773]. Большое значение для реакции имеет тщательность изоляции реакционной смеси от внешней среды. Полученные полимеры растворяются в обычных органических растворителях, образуя окрашенные растворы. Температура размягчения полимеров (в пределах 185—260° С) зависит от их молекулярного веса, который не превышает 1250. После термической или химической обработки выделенные полимеры приобретают ценные свойства. Так, после нагревания полимера при 250° С в течение 6 час. в атмосфере аргона он превращается в нерастворимый продукт, размягчающийся лишь при 480° С и обладающий низкой электропроводностью и повышенной фотопроводимостью. Появление новых свойств у полимеров связано со структурными изменениями, происходящими под влиянием термообработки, при которой в линейных полимерах могут возникать циклические звенья. Циглеровская полимеризация проведена также с диметил- и дефинилдиацитенами

на системе $(i-C_4H_9)_3Al - TiCl_4$ при $60^\circ C$ в растворе бензол + гептан при соотношении $Al : Ti = 1 \div 15$ [774]. Молекулярный вес полимеров 806. Термическая полимеризация этих диацетиленов проводилась в блоке и растворах при $100-200^\circ C$. Изучено молекулярно-весовое распределение и исследованы продукты термической обработки в инертной атмосфере при $2000-2900^\circ C$ полимеров дифенилдиацетилена, полученных при термическом инициировании полимеризации.

Термическая полимеризация дифенилдиацетилена в значительной степени зависит от температуры и продолжительности реакции. Так, при повышении температуры от 150 до $400^\circ C$ выход фракции, растворимой в бензоле, увеличивается от 32 до 93%. Дальнейшее повышение температуры приводит к частичной внутримолекулярной циклизации и уменьшению растворимости полимеров. Предполагается при этом, что на первой стадии реакции полимеризация происходит по одной тройной связи с последующей внутримолекулярной сшивкой [774, 775].

Полимеры диметил- и дифенилдиацетиленов, а также продукты их гидрирования, галогенирования и нитрования исследованы физическими методами, что позволило сделать некоторые выводы относительно их структуры и механизма процессов деструкции. Показана возможность использования этих полимеров в качестве фотопроводящих материалов [774].

Описано получение некоторых полимерных продуктов из гексадиена-2,4 и гексадиена-1,3 путем обработки их амидом натрия в жидком аммиаке с последующим гидролизом, в результате которого образуются спонтанно полимеризующиеся соединения [776]. Полимеры получаются в виде блоков, они нерастворимы в органических растворителях. Изучена электропроводность выделенных полимеров и вычислена энергия активации пяти полимерных продуктов, полученных из гексадиена-2,4, представляющих собой линейные молекулы.

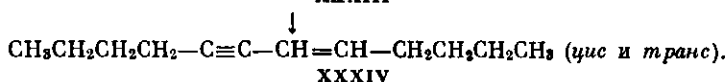
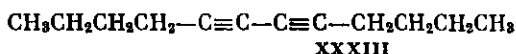
Полимеры, содержащие диацетиленовые группировки, могут быть получены методом окислительной поликонденсации из сопряженных диацетиленов, в которых свободные этинильные группы разделены группировками, содержащими ароматические циклы и гетероатомы [215, 217, 219, 220, 222, 628, 628а, 777, 778] (см. стр. 110).

Исследование полимеров показало, что они имеют линейную структуру и высокую степень кристалличности [777].

Фотохимические превращения диацетиленов

Новым направлением в химии диацетилена является изучение фотохимии растворов сопряженных диацетиленов. Сравнительно недавно [779] было показано, что облучение в паровой фазе диацетилена в смеси с пропиленом в различных соотношениях светом с длиной волны $2537 \text{ \AA}$ приводит к образованию, главным образом,

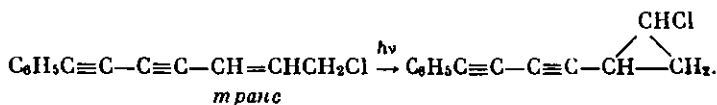
газообразных продуктов: ацетилена 20%, 1,3,5-гексатриина 2%, толуола 3% и полимеров 75%. Результаты исследования показали, что при облучении возбуждаемая молекула диацетилена обладает изогнутой структурой. Дальнейшие исследования [780] обнаружили, что сопряженные диацетилены в протон-донорных растворителях действуют, как акцепторы. Так, облучение додекадиена-5,7 (XXXIII) в растворе пентана ртутнокварцевой иммерсионной лампой низкого давления (2537 Å) в течение 4 час. привело к образованию смеси, содержащей изомерные деканы (13%), *цис*- (44%) и *транс*- (26%) додецен-5-ины-7 (XXXIV) и два продукта присоединения молекулы пентана к тройной связи исходного додекадиена (10%):



Были изучены и другие протон-донорные растворители, такие как циклогексан, метиленхлорид, метанол и изопропанол. Полученные результаты были аналогичны описанным для пентана с той разницей, что количества выделенных *цис*- и *транс*-форм додецен-5-ина-7 находились в иных соотношениях.

Что касается фотохимических превращений чистых полиинов, то известно, что тетраины, например, под влиянием УФ-облучения через несколько секунд превращаются в нерастворимые полимерные продукты темного цвета [531], а диацетиленовые соединения, содержащие *транс*-этиленовую группировку, путем фотоизомеризации превращаются в диацетиленовые производные с *цис*-конфигурацией относительно этиленовой связи [781].

Недавно [781a] в ряду винилдиацетиленовых и винилтриацетиленовых хлоридов обнаружена изомеризация, протекающая под влиянием УФ-облучения. В результате этой изомеризации происходит фотосинтез производных циклопропана, конфигурация которых изучена методом ЯМР на примере фенилзамещенных винилдиацетиленовых хлоридов:



ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Функциональные производные диацетиленовых соединений составляют большую группу природных полиинов, играющих значительную роль в жизнедеятельности растительных организмов. Известно [361], что первым найденным в природе полиином был диацетиленовый эфир («лахнофиллум-эфир»), вслед за которым были открыты другие соединения, в большинстве случаев представляющие собой несимметричные молекулы, содержащие функциональные группы: ω -ацетиленовые кислоты, спирты, гликоли, кетоны и др. [138, 142]. В настоящее время установлено, что именно функциональные производные являются первичными продуктами, из которых образуются полииновые углеводороды (например, декарбоксилированием ω -кислот [138, 274, 314]).

Изучение химии функциональных производных диацетилена имеет большое значение в исследованиях биогенеза природных полиинов, а также представляет и самостоятельный интерес. Благодаря высокой реакционной способности эти соединения являются удобными исходными веществами в синтезах практически полезных продуктов и полупродуктов. Для этого могут быть использованы, например, диацетиленовые гликоли, из которых различными методами получают полиины или их производные. Особенно удобен для этих целей метод Джонса [106] (см. стр. 34), позволяющий применять в качестве исходных симметричные и несимметричные (первичные, вторичные и третичные) диацетиленовые гликоли алифатического и ароматического рядов.

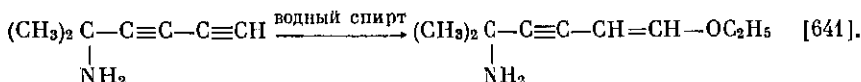
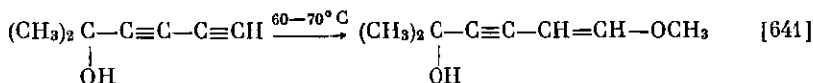
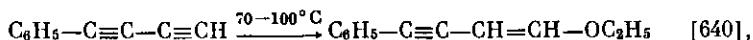
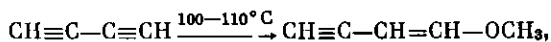
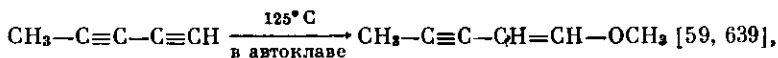
Весьма доступными в настоящее время стали азот- и серусодержащие непредельные, в том числе и гетероциклические соединения, многие из которых обладают физиологической активностью. Эти соединения получают с помощью распространенного метода, основанного на реакции нуклеофильного присоединения аминов или сероводорода к диацетиленовым спиртам и гликолям.

Предельные и ненасыщенные моно- и дикарбоновые кислоты до сих пор остаются дефицитными промышленными продуктами и часто получают малоэффективными способами [782]. Удобными

исходными соединениями для синтеза, например, энантовой и себадиновой кислот и их ненасыщенных аналогов и производных могут служить нитрил гептадиин-4,6-овой [598, 599] и динитрил декадиин-4,6-диовой-1,10 кислот [597], получающиеся на основе диацетиленов и акрилонитрила. Нитрил акриловой кислоты [783] в настоящее время является многотоннажным промышленным продуктом, а условия его конденсации с диацетиленом позволяют использовать технический диацетилен.

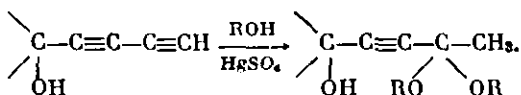
Большое значение в последние годы придается элементоорганическим соединениям, содержащим полиацетиленовые группировки. Эти соединения находят применение в качестве фармакологических препаратов, ингибиторов коррозии стали в кислой среде, а также как мономеры при получении полупроводниковых материалов.

Значительную роль в химии функциональных производных диацетиленов играет изучение закономерностей присоединения к ним нуклеофильных и электрофильных реагентов в зависимости от природы функциональной группы. При рассмотрении реакционной способности гомологов диацетиленов отмечалось, что их активность в реакциях нуклеофильного присоединения зависит от природы заместителей, соседних с тройными связями. В еще большей мере это относится к функциональным производным диацетиленов, в которых эффект функциональной группы определяет условия протекания нуклеофильного присоединения. Показательно в этом отношении сравнение условий присоединения к различного типа диацетиленам низших спиртов в присутствии щелочи:



Во всех случаях молекула спирта присоединяется к монозамещенной ацетиленовой группе против правила Марковникова, т. е. направление и порядок присоединения соответствуют нуклеофильному присоединению. Однако условия присоединения различны и свидетельствуют о различной активности исходных диацетиленов, которая в этой реакции возрастает в ряду: диацетиленовые углеводороды < спирты < амины. В последнем случае реакция происходит даже в водно-спиртовой среде.

Присоединение спиртов к диацетиленовым карбинолам в условиях электрофильной реакции происходит также по монозамещенной ацетиленовой связи, но в ином направлении, чем при нуклеофильном взаимодействии: алкоксигруппа направляется ко второму атому конечной ацетиленовой связи (по правилу Марковникова) и реакция не останавливается на присоединении одной молекулы спирта [641]:



Изучение закономерностей электрофильного и нуклеофильного присоединения к функциональным производным диацетилена имеет большое значение для выяснения механизма этих реакций, однако в настоящее время эти закономерности еще недостаточно обнаружены, что отчасти объясняется большим разнообразием функциональных групп, электронная природа которых еще недостаточно ясна.

Наличие функциональной группы или гетероатома по соседству с кратными связями в молекулах производных диацетиленов существенно отражается не только на химических, но и на физических свойствах диацетиленовой системы. Например, отмечено наличие экзальтации величины магнитного вращения в ряду третичных алкилдиацетиленовых спиртов [225, 226]. Существенные изменения наблюдаются и в спектральных характеристиках функциональных производных по сравнению с диацетиленовыми углеводородами. Все это свидетельствует о наличии внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп и кратных связей в этих соединениях.

При изучении электронных спектров кислородсодержащих диацетиленовых соединений нафталинового ряда наблюдалось отклонение в интенсивностях колебаний, что объяснено конформационными особенностями молекул этих соединений [784].

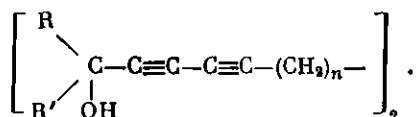
При исследовании функциональных производных диацетиленов методом ЯМР обнаружено дальнейшее спин-спиновое взаимодействие между ацетиленовым протоном и функциональной группой или с одной из двух тройных связей по цепи сопряжения [490, 491, 498, 599]. Это взаимодействие проявляется в молекулах монозамещенных гомологов диацетилена, моногалогендиацетиленов, первичных, вторичных и третичных диацетиленовых спиртов, аминов, ацеталей, простых эфиров, а также в молекуле гептадин-4,6-овой кислоты и ее производных. На основании полученных значений химического сдвига и констант спин-спинового взаимодействия для молекул перечисленных соединений сделан вывод о передаче влияния гетероатома через сопряженные тройные связи. Величина этой передачи оценена по значению константы взаимодействия. Сопоставление значений химического сдвига, полученных в различных раствори-

тотых при бесконечном разбавлении, дало возможность судить о кислотности ацетиленового протона в молекулах некоторых исследованных соединений.

Дальнее спин-спиновое взаимодействие достаточно четко проявляется и в ряду ацетиленовых и диацетиленовых фосфонатов, фосфинов, их оксидов и сульфидов [475, 490, 492, 493]. Для некоторых из перечисленных соединений определены константы спин-спинового взаимодействия между ядрами атомов водорода и фосфора (J_{HP}), а также зависимость его от числа тройных связей. Установлено, что для фосфорорганических соединений диацетиленового ряда закономерность в изменении величин и знаков этих констант очень сложная по сравнению с насыщенными и этиленовыми фосфинами [493].

Были сняты также спектры ЯМР высокого разрешения дейтерированных первичных и вторичных спиртов и альдегидов диацетиленового ряда, а также их масс-спектры [505, 506]. С помощью последних был исследован механизм фрагментации диендириновых и диентририновых первичных и вторичных дейтерированных спиртов.

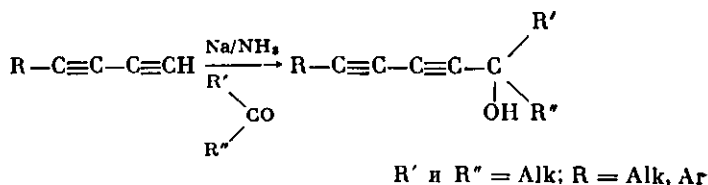
Известно, что определение конфигурации, и особенно абсолютной конфигурации, является важной проблемой органической химии. Тем не менее в настоящее время это осуществимо не только для молекул, у которых центры асимметрии находятся близко друг от друга, но и для соединений, содержащих алифатическую цепочку с удаленными центрами асимметрии (с четырьмя и более метиленовыми группами) [340], например:



Метод заключается в синтезе по Ходкевичу—Кадио полииновых производных из моноацетиленов, содержащих асимметрический атом с известной относительной или абсолютной конфигурацией, и последующем сравнении с ними продуктов озонлиза исследуемого диацетиленового производного. Метод проверен на диацетиленовых и полииновых спиртах и гликолях. Определена абсолютная конфигурация и некоторых природных полииновых соединений [785].

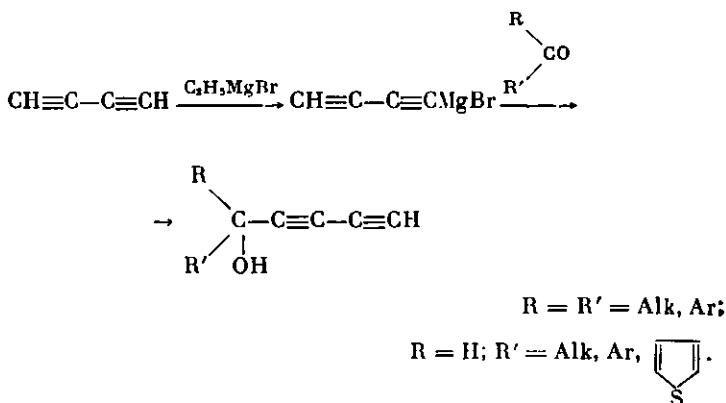
148]. Для этого получение третичных диацетиленовых спиртов проводят в присутствии амида натрия или лития с двойным избытком дихлорбутина (по отношению к кетону), а синтез дитретичных гликолей — с эквимолекулярными количествами исходных реагентов при -40°C в эфирном растворе.

Аналогично можно получить замещенные диацетиленовые спирты, применяя для этого монозамещенные алкил- или арил-диацетилены. В этом случае требуется более высокая температура (около 0°C) и более длительное время контакта; из растворителей чаще всего применяют эфир или бензол:



Магнийорганический синтез

Диацетиленовые спирты и гликоли гладко образуются при конденсации моно- или димагнийбромпроизводных диацетилена или его монозамещенных homologов с альдегидами или кетонами [11, 106, 148, 152, 164, 565, 568]. Для получения мономагнийбромпроизводного диацетилена реакцию проводят с избытком диацетилена в растворе тетрагидрофурана при охлаждении [557]:



Мягкие условия реакции позволяют проводить ее с кетонами и альдегидами разнообразного строения, в том числе алифатическими альдегидами, которые обычно не выдерживают более жестких условий, требуемых другими методами. Гладко протекает также конденсация homologов диацетилена, например алкилдиацетиленов, с бензальдегидом, что было использовано при синтезе

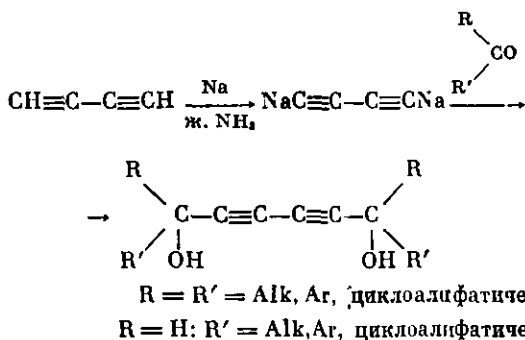
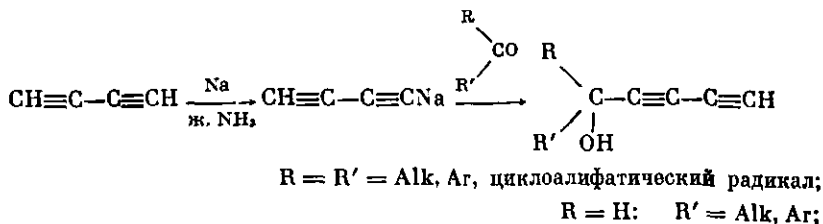
ДИАЦЕТИЛЕНОВЫЕ СПИРТЫ И ГЛИКОЛИ

Методы получения диацетиленовых спиртов и гликолей

Получение из диацетилена и его производных

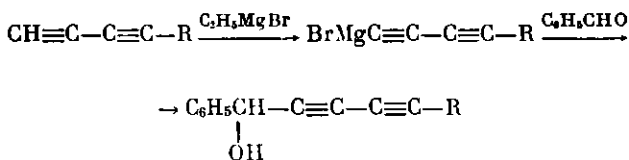
Конденсация натрийпроизводных диацетиленов с карбонильными соединениями

Первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты и гликоли образуются при взаимодействии в жидком аммиаке моно- или динатриевых и дилитиевых производных диацетилена с альдегидами или кетонами [59, 106—108, 119, 148, 286, 368, 564, 596]:



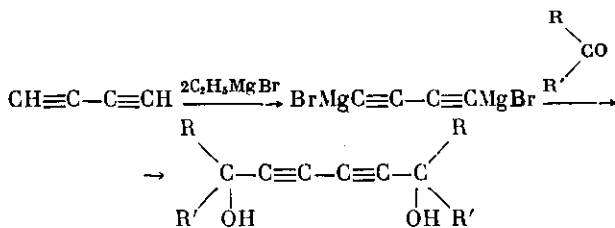
Обычно реакцию с диацетиленом проводят в присутствии амида натрия или лития в жидком аммиаке в растворе эфира или тетрагидрофурана при $-35 \div -70^\circ \text{C}$. Быстрее и более гладко реакция протекает с кетонами, из которых могут быть использованы разнообразные представители алифатического и ароматического рядов. Для алифатических кетонов требуется более длительный контакт реагентов. Ароматические кетоны гладко конденсируются в смеси эфира с жидким аммиаком. При синтезе диацетиленовых спиртов рекомендуется проводить реакцию в избытке диацетилена, что обеспечивает наличие в реакционной среде преимущественно мононатрийдиацетилена [107]. В случае отсутствия технического диацетилена или в том случае, когда диацетилен получают из дихлорбутина, синтез можно упростить применением дихлорбутина [106, 119,

некоторых антибиотиков растительного происхождения [164, 786]:



R = Alk, функциональная группа.

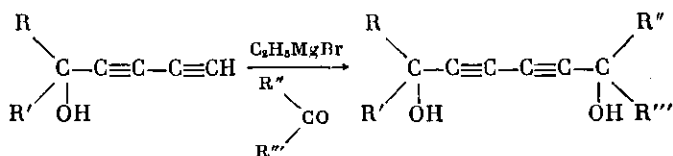
Для синтеза симметричных диацетиленовых гликолей к диматнийбромдиацетилену в абсолютном эфире медленно прибавляют раствор альдегида или кетона [106, 148, 152, 565, 787]:



R = R' = Alk, Ar, циклоалифатический радикал;

R = H: R' = Alk, Ar, циклоалифатический радикал.

Несимметричные диацетиленовые гликоли получают аналогично из магнийбромпроизводных первичных или третичных диацетиленовых спиртов с альдегидами, кетонами или оксидом этилена [205, 367, 786, 788]:



R = R' = H, CH₃;

R'' = R''' = Alk, циклоалифатический радикал;

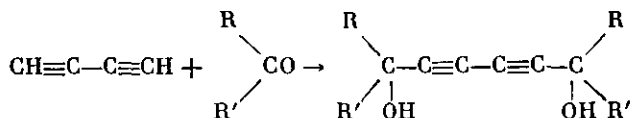
R'' = H: R''' = Alk, C₆H₅.

Реакцию проводят при -10° С в абсолютном эфире.

Щелочная конденсация диацетиленов с карбонильными соединениями по Фаворскому

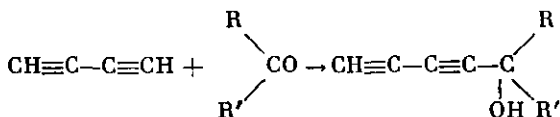
В основе метода лежит открытая Фаворским реакция ацетиленов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали [197, 209, 579—581]. В обычных условиях реакции диацетилен реагирует с двумя молекулами карбонильного соединения и обра-

зует диацетиленовые гликоли [50, 556, 586—588, 590, 789]:



R и R' = H, Alk, Ar, циклоалифатический, гетероциклический радикалы.

Общий метод синтеза диацетиленовых спиртов, содержащих свободную этинильную группу (так называемых «истинных диацетиленовых спиртов») на основе реакции Фаворского был разработан Ходкевичем и Кадио [146, 204, 336, 347, 591]:



R = R' = Alk, Ar, циклоалифатический радикал;

R = H; R' = Alk, Ar, циклоалифатический радикал.

Реакция протекает в присутствии твердого едкого кали при низких температурах (от -80 до -30°C) в избытке диацетилена, растворенного в тетрагидрофуране или эфире, и сильно зависит от природы карбонильного соединения. Выход диацетиленовых спиртов составляет 70—90%; низкий выход наблюдался для непредельных альдегидов, например кротонового (33%).

О распространении метода на разнообразные карбонильные соединения, о некоторых модификациях этого метода, а также о синтезе алкил- и арилдиацетиленовых спиртов см. [50, 59, 144, 204, 216, 568, 592—595], а также стр. 98—103.

Синтез первичных, вторичных и третичных диацетиленовых спиртов [592, 594]. К суспензии 15 г порошкообразного КОН в 30 мл абсолютного эфира, охлажденной до -30°C , при перемешивании прибавляют 7,5 г диацетилена, растворенного в 25 мл абсолютного эфира. При -70°C в смесь вносят в течение 30 мин. 6,4 г ацетона и перемешивают в течение 2,5 часа при той же температуре и затем постепенно доводят ее до комнатной. После промывки от КОН (водой, 5%-ной уксусной кислотой и снова водой) смесь высушивают над MgSO_4 и отгоняют эфир. Разгонкой получают 9,5 г (80%) 2-метилгексадин-3,5-ола-2: т. кип. $45-47^\circ\text{C}$ (1,5 мм), n_D^{20} 1,4935. Подобным образом получают и другие диацетиленовые спирты;

а) из 11 г диацетилена и щелочного раствора 6,7 г параформальдегида в 22 мл метанола получают 13,5 г (77%) пентадин-1,3-ола-5: т. кип. $37,5-40^\circ\text{C}$ (0,2 мм), n_D^{26} 1,5215;

б) из 5,5 г диацетилена в 40 мл тетрагидрофурана и 4,4 г ацетальдегида получают 4,3 г (46%) гексадин-3,5-ола-2: т. кип. $40-45^\circ\text{C}$ (0,5 мм), n_D^{20} 1,5005;

в) из 9,7 г диацетилена в 50 мл тетрагидрофурана и 12,2 г масляного альдегида получают 12,8 г (62%) октадин-1,3-ола-5: т. кип. $56-60^\circ\text{C}$ (1,5 мм), n_D^{20} 1,4858.

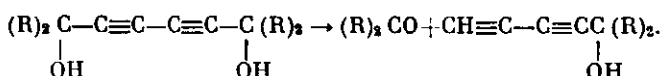
Синтез дипервичных, дивторичных и дитретичных диацетиленовых гликолей [592, 593]. К суспензии 15 г КОН в 30 мл тетрагидрофурана при -30°C

прибавляют раствор 10 г диацетиленов в 30 мл тетрагидрофурана и затем при той же температуре в течение 30 мин. по каплям вносят 40 г метилциклогексанона. Перемешивают 2—3 часа, постепенно доводя температуру до +10° С, разбавляют 200 мл эфира и обрабатывают, как указано выше. Выделяют 1,4-(2-метилциклогексил)гексадин-2,4-диол-1,4 в количестве 31,9 г (65,7%), т. пл. 175—176° С (из бензола).

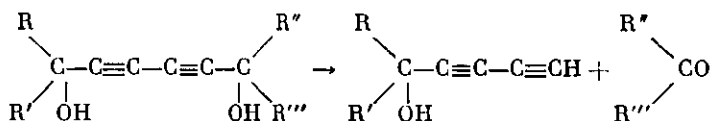
Аналогично диацетиленовые гликоли получают из циклогексанона, циклопентанона, ацетона, формальдегида (в виде параформальдегида) и бензилметилкетона (выходы 43—90%).

Разложение диацетиленовых гликолей в присутствии щелочных агентов

Для получения первичных, вторичных и третичных диацетиленовых спиртов могут быть использованы диацетиленовые гликоли, содержащие хотя бы одну третичную гидроксильную группу. Реакция Фаворского [197] щелочного расщепления третичных α-ацетиленовых спиртов под влиянием щелочи с образованием кетона и ацетиленового углеводорода получила большое распространение в ряду моноацетиленовых карбинолов [198—204, 790]. Она была распространена и на дитретичные диацетиленовые гликоли (Залкинд и Айзикович [7]), в результате чего были получены третичные диацетиленовые спирты:



Реакция протекает в присутствии K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при 70—130° С. Оказалось, что подобным образом ведут себя первично-третичные и вторично-третичные диацетиленовые гликоли, а также замещенные диацетиленовые спирты такого типа $\text{R}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{R}')_2\text{OH}$. В качестве щелочного агента может быть использован метилат натрия; для повышения выхода конечного продукта применялся метод вакуумной отгонки образующегося диацетиленового спирта в процессе его образования [203]. Детальное исследование условий этой реакции привело к разработке общего метода синтеза разнообразных диацетиленовых и производных, в том числе первичных, вторичных и третичных диацетиленовых спиртов (Ходкевич [146]):



$\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{R}''' = \text{Alk}, \text{Ar}$, циклоалифатический радикал
 $\text{R} = \text{H}$: $\text{R}' = \text{H}, \text{Alk}$; R'' и $\text{R}''' = \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_5$.

Сравнительное изучение действия различных факторов на реакцию показало, что температура, при которой происходит отщепление кетона, зависит от щелочного агента и от строения

исходного гликоля. Например, для расщепления тетраметилгексанидиола применение Cr_2CO_3 требует нагревания до 100°C , применение KOH до 105°C , а K_2CO_3 — до $150\text{--}170^\circ\text{C}$. Распад дитретичных диацетиленовых гликолей в присутствии Cr_2CO_3 происходит при 100°C , вторично-третичных — при $120\text{--}125^\circ\text{C}$, а первично-третичных — при 150°C . Однако во всех случаях выход диацетиленовых спиртов остается высоким и составляет $64\text{--}92\%$ [146].

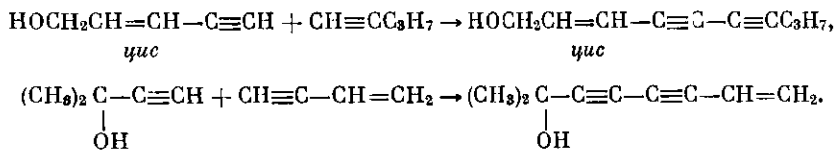
Этот метод получения диацетиленовых спиртов предполагает предварительный синтез исходных диацетиленовых гликолей и потому уступает прямому одностадийному методу синтеза диацетиленовых спиртов из диацетилена и карбонильных соединений, однако в случае отсутствия диацетилена его применение вполне оправдано [205]. Наибольшую ценность описанный метод приобрел для получения из соответствующих третичных спиртов некоторых малодоступных диацетиленовых замещенных и функциональных производных [206, 207, 341, 349, 362, 571, 603, 791].

Получение диацетиленовых спиртов и гликолей из моноацетиленов

Окислительная конденсация α -ацетиленовых спиртов в присутствии солей меди

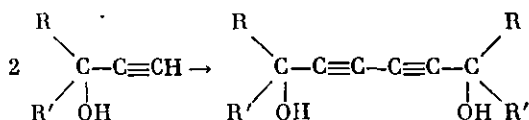
Первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты и гликоли можно получать с помощью окислительной конденсации α -ацетиленовых карбинолов с различными α -ацетиленовыми соединениями, в том числе с α -ацетиленовыми спиртами. В первом случае получают замещенные диацетиленовые спирты; во втором — диацетиленовые гликоли (Залкинд с сотр. [7, 331, 332] и другие исследователи [132, 133, 275, 308, 359, 367, 613, 707, 792—795]).

Первичные непредельные спирты в обычных условиях этой реакции сохраняют начальную геометрическую конфигурацию, образуя с хорошим выходом диацетиленовые спирты той же конфигурации [250, 261]:



В последнем случае [795] реакция протекает в эфире в присутствии CuCl , NH_4Cl и воды при пропускании через смесь кислорода в течение 3 час. при 50°C и приводит к 2-метилоктен-7-диин-3,5-олу-2 с выходом до 55% .

Первичные, вторичные и третичные диацетиленовые гликоли получают окислительной конденсацией α -ацетиленовых спиртов [7, 214, 257, 262, 263, 307, 331, 332, 595, 707, 795—797a]:



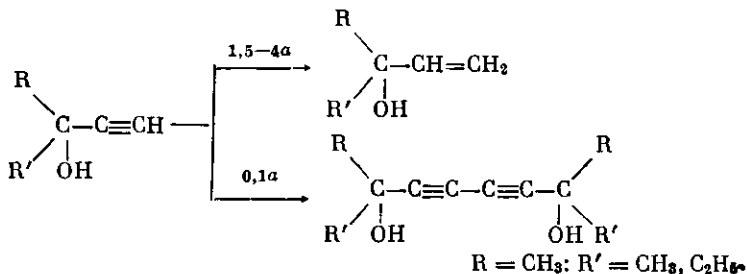
R и R' = Alk, Ar, циклоалифатический или гетероциклический радикал;

R = H: R' = H, Alk, Ar, циклоалифатический радикал.

Хороший выход гликолей получают, если проводят реакцию в водно-спиртовом растворе в присутствии полухлористой меди и хлористого аммония при охлаждении в атмосфере воздуха или кислорода (Залкинц и Гвердцителли [332]). В этих условиях, например, пропаргиловый спирт количественно окисляется в гексадин-2,4-диол-1,6. Реакция ускоряется при прибавлении небольших количеств ацетата двухвалентной меди. В одном из вариантов этой реакции ее проводят в присутствии хлоридов одновалентной и двухвалентной меди и хлористого аммония в воде при температуре от 0—5° C [262, 263]. Более поздние исследования показали, что если реакцию вести в атмосфере кислорода или в присутствии перекиси водорода [359, 729], то количество полухлористой меди можно снизить до незначительного каталитического количества, продолжительность реакции при этом сокращается, а выход первичных, вторичных или третичных гликолей достигает 85—90%. Различные видоизменения в основной метод вносят также и в связи с особенностями строения исходных ацетиленовых спиртов [796]. Третичные диацетиленовые гликоли (симметричные и несимметричные) могут быть получены с выходом до 85% в присутствии полубромистой меди [259, 260] или медного купороса и едкого натра [290], а также в присутствии N,N,N,N'-тетраметилэтилендиамина [307].

Известен широкий круг реакций органических соединений на электродах, из которых большое значение для синтеза приобрела реакция, открытая Кольбе в 1849 г. [798], происходящая при электролизе растворов карбоновых кислот и в конечном счете приводящая к конденсации двух радикалов молекул этих кислот и образованию соответствующих углеводородов. Вюрц [799] применил ее для электролиза смесей двух различных жирных кислот, что открыло возможность электролитического синтеза разнообразных несимметричных соединений [800, 801]. Фаворский и Лебедева [802—804] при изучении электролитического гидрирования третичных ацетиленовых спиртов обнаружили, что при плотности тока у анода в 1,5—4 а/дм² протекает ожидаемое частичное гидрирование спиртов, а при низкой плотности тока (0,1 а/дм²)

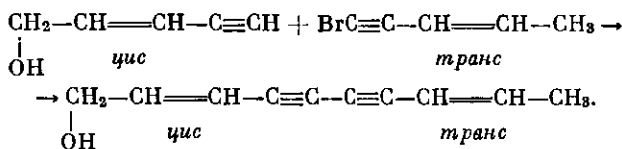
вместо этого происходит образование диацетиленовых гликолей, выделяемых с выходом до 20—30%:



Образование диацетиленовых гликолей было объяснено окислением медных производных ацетиленовых спиртов, возникающих на медных электродах или в присутствии солей меди. Эти медные производные были выделены и окислены по способу Фаворского [37] до диацетиленовых гликолей, чем и было подтверждено высказанное предположение (см. также стр. 38—46).

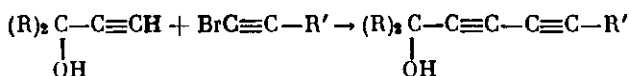
Конденсация моноацетиленовых спиртов по Ходкевичу — Радио

Замещенные первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты можно получать из ацетиленовых карбинолов и 1-бромацетиленовых углеводородов по методу Ходкевича — Радио [336]. В качестве бромпроизводной компоненты можно также использовать различные функциональные производные, например гидроксильированные 1-бромалкины или бромацетиленовые амины и др., и таким образом получать диацетиленовые спирты, содержащие различные функциональные группы, а также диацетиленовые гликоли [337, 339, 608]. Ввиду того, что описываемый метод широко применяется в синтезах природных соединений [133], очень важным обстоятельством является возможность сохранения при реакции геометрической конфигурации [251] и конформации исходных компонентов [805]. Например, из *транс*-1-бромпентен-3-ина-1 и *цис*-пентен-2-ин-4-ола-1 с выходом 75% получается декадиен-*цис*-2-*транс*-8-диин-4,6-ол-1 [251]:



Замещенные третичные диацетиленовые спирты гладко образуются в присутствии стехиометрических количеств полухлористой меди (для обеспечения образования ацетиленида меди) и восстанавливающего агента (например, этиламина с избытком хлористого

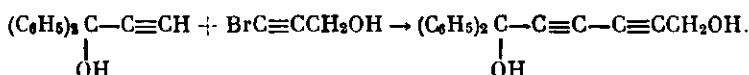
аммония) в растворителе (вода и спирт или диметилформамид) при 20° С [339]:



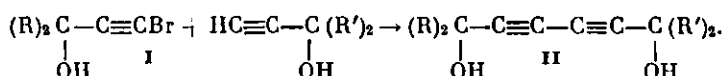
R = CH₃, C₆H₅; R' = CH₃, C₆H₅, функциональная группа.

Хорошие результаты при синтезе диацетиленовых спиртов дает проведение реакции в среде N-метилпирролидона [806]. В очень мягких условиях были получены первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты, в том числе капиллинол, а также капиллин и родственные диины.

Аналогично получают дитретичные и первично-третичные диацетиленовые гликоли, например [339]:



При этом третичные ацетиленовые карбинолы могут участвовать в реакции и в качестве бромпроизводной компоненты:

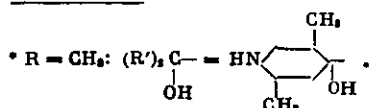


Например, конденсацией диметилбромэтинилкарбинола (I, R = CH₃) с β- и γ-изомерами ацетиленового *трет*-пиперида были получены соответственно β- и γ-изомеры несимметричного диацетиленового гликоля II* [805]. Эта реакция широко используется для синтеза третичных диацетиленовых спиртов, содержащих пирразольное кольцо [207], а также разнообразных первично-третичных и вторично-третичных диацетиленовых гликолей алифатического и циклоалифатического рядов [806а] (см. также стр. 46).

Свойства диацетиленовых спиртов и гликолей

Физические свойства

Незамещенные диацетиленовые спирты — малоустойчивые соединения, краснеют на свету и разлагаются при нагревании [591]. Однако низшие представители удается перегонять при атмосферном давлении [203]. При длительном хранении в условиях комнатной температуры они превращаются в твердые продукты, бурно разлагающиеся при нагревании [11, 205]. Диацетиленовые спирты циклоалифатического ряда — жидкости, кристаллизующиеся при охлаждении. Все спирты хорошо сохраняются в эфирном растворе



при 0—5° С или в кристаллическом состоянии (в твердой CO_2). Диацетиленовые спирты реагируют с раствором Несслера, образуя кристаллические ртутные производные, из которых они могут быть регенерированы при помощи сероводорода [591]. Большинство известных представителей диацетиленовых гликолей — кристаллические продукты, устойчивые при хранении в обычных условиях. Дивторичные и некоторые дитретичные гликоли могут быть разделены на мезо- и рацемическую формы [152, 331, 332, 565, 568].

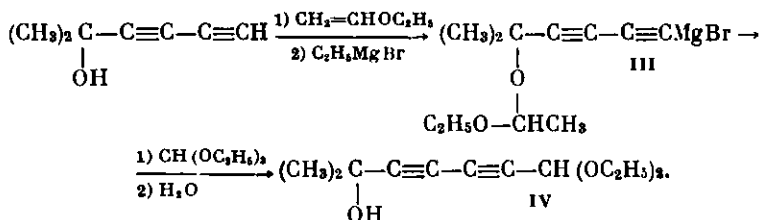
Строение диацетиленовых гликолей алифатического ряда может быть установлено путем их количественного озонирования, скорость которого не меняется до поглощения одного моля озона [807], кроме того, они имеют весьма характерные УФ-спектры.

Некоторые диацетиленовые спирты и гликоли обладают физиологической активностью. Среди них найдены бактерициды, фунгициды, гербициды и стимуляторы роста растений [138, 363, 808].

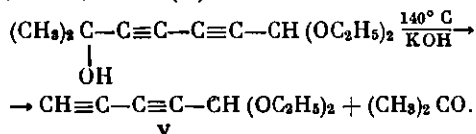
Превращения диацетиленовых спиртов по ацетиленовому водороду

Магнийорганический синтез

Диацетиленовые спирты образуют магнийорганические производные, которые являются удобными промежуточными продуктами для синтеза различных соединений диацетиленового ряда со смешанными функциями [367]. Так, магнийбромпроизводное защищенного по гидроксилу [809] 2-метилгексадин-3,5-ола-2 (III) реагирует с ортомуравьиным эфиром, образуя диэтиловый ацеталь 6-метил-6-оксигептадин-2,4-оля (IV) [786]:

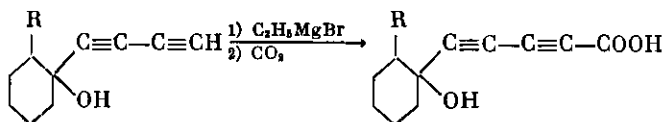


Оксиацеталь IV при нагревании в вакууме в присутствии едкого кали отщепляет молекулу ацетона, превращаясь в диэтиловый ацеталь пентадин-2,4-оля (V) [571]:



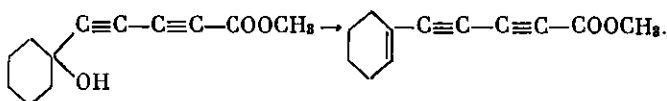
Подобным образом из алкилдиацетиленов получают гомологи ацетала V.

С помощью магнийорганического синтеза легко осуществляется карбоксилирование диацетиленовых спиртов алициклического ряда, получаемых из диацетилена и кетонов и без выделения переводимых в магнийбромпроизводные (Шостаковский, Волков и сотр. [810]):

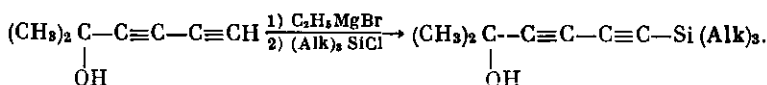


R=H, CH₃.

Полученные оксипутадинкарбоновые кислоты гидрируются, образуя соответствующие предельные производные, а дегидратацией они могут быть превращены в диацетиленовые кислоты циклогексенового ряда (в виде эфиров):

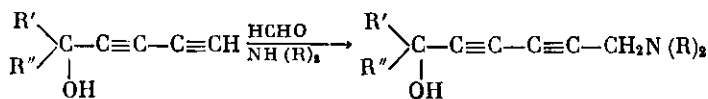


Комплексы Ионича диацетиленовых карбинолов реагируют с триалкилхлорсиланами, образуя кристаллические кремнийсодержащие спирты диацетиленового ряда, выделяемые с хорошим выходом [811]:



Диацетиленовые спирты в реакции Манниха

Подобно ацетиленовым карбинолам [602], диацетиленовые спирты алифатического и циклоалифатического рядов легко вступают в реакцию Манниха, образуя со вторичными аминами диалкиламинопентадиеновые спирты алифатического и циклоалифатического рядов [594, 603, 604, 786]:



R'=R''=Alk;

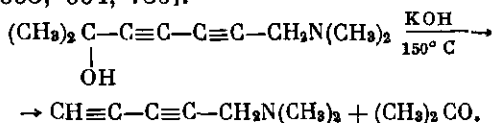
R'-R''=-(CH₂)₆-, -CH(CH₃)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-;

N(R)₂=N(Alk)₂, N  O, N .

VI

Реакцию проводят при нагревании в присутствии уксуснокислой меди в растворе диоксана или при смешении водно-метанольного раствора диацетиленового спирта с раствором амина в диоксане. Диацетиленовые аминоспирты VI представляют собой жидкие или

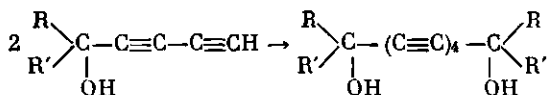
кристаллические вещества. При нагревании с едким кали они отщепляют молекулу кетона и превращаются в диацетиленовые амины [341, 603, 604, 786]:



Реакцию проводят в вакууме с отгонкой образующегося диацетиленового амина, выход которого достигает 60%.

Окислительная конденсация диацетиленовых спиртов

Незамещенные первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты алифатического, циклоалифатического и ароматического рядов вступают в реакцию окислительной димеризации, образуя полиацетиленовые гликоли, выделяемые с хорошими выходами, например [148, 205]:



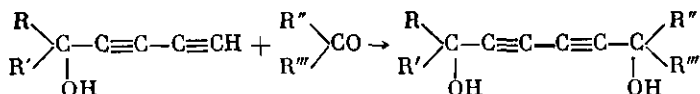
Реакция протекает в обычных условиях (Cu_2Cl_2 , NH_4Cl , O_2) в водно-спиртовом солянокислом растворе или в присутствии ацетата меди в водном растворе пиридина и метанола [132, 275].

При конденсации диацетиленовых спиртов с моноацетиленовыми бромидомиды получают триацетиленовые спирты [812]:



Щелочная конденсация диацетиленовых спиртов с альдегидами и кетонами

Незамещенные третичные диацетиленовые спирты конденсируются с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали в эфире, образуя симметричные или несимметричные диацетиленовые гликоли [146, 205, 336, 347, 591, 805]:



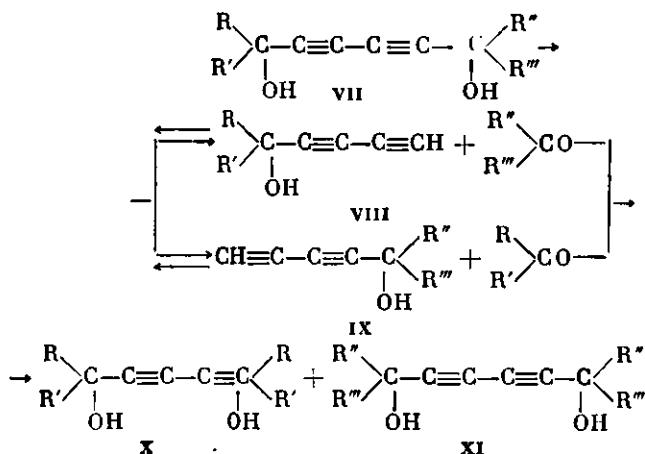
$\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}''' = \text{Alk}, \text{Ar}$, циклоалифатический радикал;

R и $\text{R}' = \text{Alk}, \text{Ar}$; $\text{R}'', \text{R}''' = \text{H}, \text{Alk}$, гетероциклический радикал;

$\text{R}'' = \text{H}$; $\text{R}''' = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Реакции протекают под влиянием KOH в эфире при $0-2^\circ \text{C}$ и приводят к гликолям, содержащим алифатические, циклоалифатические [205] и гетероциклические радикалы [805], с хорошими выходами. Однако при этом необходимо иметь в виду так называемую

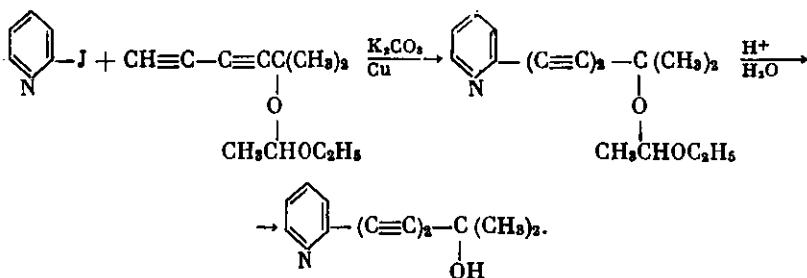
реакцию пермутации диацетиленовых гликолей (Ходкевич, Кадно [146, 204]), суть которой сводится к тому, что под влиянием щелочного агента несимметричный гликоль VII может диссоциировать на диацетиленовый спирт и кетон по двум направлениям, в результате чего в реакционной смеси возможно наличие двух спиртов (VIII и IX) и двух кетонов, рекомбинация которых может привести к образованию двух симметричных гликолей (X и XI):



Несимметричные диацетиленовые гликоли, содержащие гетероциклические радикалы, получают из 1,1-диметилпентадин-2,4-ола-1 и гетероциклических кетонов, например 2,5-диметилпиперидона-4 или *транс*-2,5-диметилтетрагидротиопирана [805].

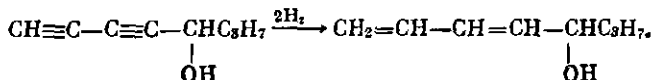
Гетероарилрование диацетиленовых спиртов

Ацетальные производные третичных диацетиленовых спиртов, содержащих свободную ацетиленовую группу, вступают в конденсацию с α -иодпиридином в присутствии безводного углекислого калия и порошкообразной меди [578a]. Реакция происходит в кипящем пиридине и приводит к образованию ацетальных производных 1- α -пиридилдиацетиленовых спиртов, которые легко могут быть превращены в 1- α -пиридилдиацетиленовые карбинолы:



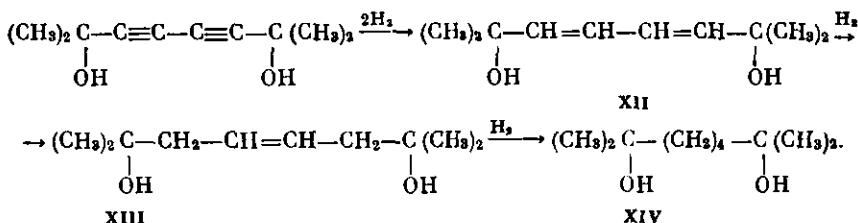
Гидрирование

Первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты алифатического и циклоалифатического рядов присоединяют в присутствии катализаторов гидрирования 2 или 4 моля водорода, превращаясь соответственно в диеновые или предельные спирты. Так, октадин-1,3-ол-5 над катализатором Линдлара в метаноле присоединяет 2 моля водорода, образуя октадин-1,3-ол-5, выделяемый с хорошим выходом [592]:



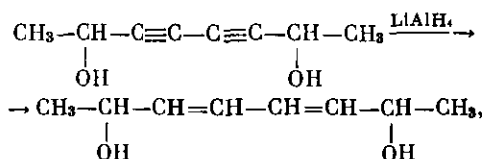
Гидрирование диацетиленовых спиртов гладко протекает над 5%-ным Pd/CaCO₃ в метаноле или этилацетате, а также над смешанным катализатором (Pd и Pt на угле) в метаноле [205, 591, 594]. Изучение кинетики гидрирования 2-метилгексадин-3,5-ола-2, проведенное на различных катализаторах (Pt-чернь, Pd/CaCO₃, скелетный никель), при разных температурах и в различных средах показало, что наибольшая скорость гидрирования достигается в растворе 96%-ного этанола [162]. Отмечено, что гидрирование в нейтральной среде происходит при недостаточном заполнении поверхности катализатора, в то время как в щелочном растворе 50%-ного этанола оно протекает при значительном заполнении водородом поверхности скелетного никеля или платиновой черни.

Диацетиленовые гликоли в зависимости от катализатора гидрирования могут присоединять 2, 3 или 4 моля водорода, превращаясь в диеновые, этиленовые или предельные гликоли [11, 114, 331, 332, 533, 565, 592, 793, 805, 813—817]. Например, из 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7 получены все промежуточные продукты гидрирования:



Для этого были использованы различные катализаторы: коллоидальная платина и платиновая чернь, Pd/BaSO₄, Pd/CaCO₃, Ni-Реней и Pd (по Линдлару). При гидрировании над никелем предельный гликоль XIV образуется с количественным выходом [793]; в результате гидрирования над Pd/BaSO₄ получены изомеры 2,7-диметилпентен-4-диола-2,7 (XIII) (*транс*- (20%) и *цис*- (70%)).

Гидрирование по Линдлару [745] приводит к очень небольшому выходу (18%) 2,7-диметилоктадиен-3,5-диола-2,7 (XII) — *транс*, *транс*-изомер [793, 818]. Наряду с указанными образуются в незначительных количествах продукты вторичного превращения. Однако отмечено [593], что частичное гидрирование 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 над катализатором Линдлара в метаноле с хорошим выходом приводит к диеновым гликолям, преимущественно *цис*, *цис*-конфигурации. Неполное гидрирование дивторичных и дитретичных диацетиленовых гликолей алициклического и ароматического рядов можно осуществлять на палладиевом катализаторе [157, 565]. Хорошие результаты дает неполное восстановление при помощи литийалюминийгидрида [506, 754, 819]. Так были прогидрированы гексадиинол и пентадиинол до соответствующих ениновых спиртов [506], а октадиин-3,5-диол-2,7 — до *цис*, *цис*-октадиен-3,5-диола-2,7 (74%):

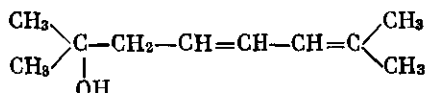


Кинетические исследования механизма восстановления при помощи LiAlH_4 непредельных (в том числе и замещенных диацетиленовых) спиртов показали [819], что скорость реакции определяется стадией нуклеофильного присоединения гидрид-иона к α -углеродному атому. Она возрастает с ростом числа тройных и двойных связей в молекуле. Восстановление спиртов с гидроксильной группой, находящейся не в аллильном положении, протекает медленно.

Исчерпывающее гидрирование над Pd/CaCO_3 или никелем проходит гладко для большинства дивторичных и дитретичных гликолей, в том числе циклоалифатического [568, 593] и гетероциклического [805] рядов. Предельные дивторичные гликоли циклоалифатического ряда могут быть разделены на индивидуальные стереоизомеры (*мезо*-форма и *рацемат*), идентичные гидрированным изомерам исходного диацетиленового гликоля [568]. Изучение скорости гидрирования симметричных диацетиленовых гликолей алифатического ряда над скелетным никелем показало, что она пропорциональна количеству катализатора и уменьшается в ряду растворителей: 96%-ный этанол > 47%-ный этанол > > этилацетат > 70%-ный диоксан > *n*-бутанол. Скорость гидрирования увеличивается с повышением температуры от 20 до 60° С и падает с возрастанием молекулярного веса гликоля [820].

Изучена также кинетика гидрирования 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 с палладиевым и родиевым катализаторами на различных носителях [821]. При помощи гидрирования сорбированным водородом исследована сорбционная способность этого гликоля. Диацетиленовые гликоли могут быть гидрированы элект-

троллитически с применением никелевого или платинированного никелевого анода [804, 822]. В результате электролитической гидрогенизации 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 в качестве главного продукта был выделен 2,7-диметилоктадиен-4,6-ол-2:

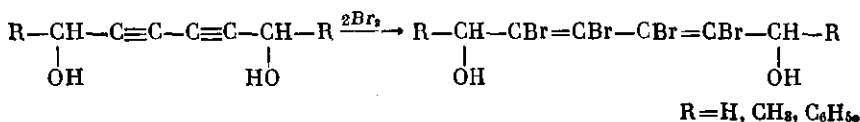


Диеновые гликоли — кристаллические (*транс, транс*-изомеры) или жидкие (*цис, цис*-изомеры) вещества, обладающие приятным запахом. Они служат исходными веществами в синтезах полиенов и β -каротиноидных соединений [157, 565, 823].

Сполна гидрированные диацетиленовые гликоли являются удобной системой для синтеза лактонов. Например, гексилен-гликоль-1,6, полученный исчерпывающим гидрированием над никелем Ренея дигервичного гексадиин-2,4-диола-1,6, в присутствии специального катализатора при 210—220° С, циклизуется в ϵ -капролактон. Катализатор для этой реакции готовят из азотно-кислых солей цинка, меди и хромовокислого аммония [824].

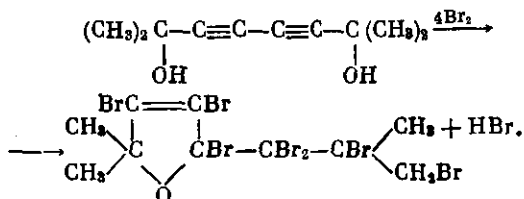
Присоединение галогенов к диацетиленовым гликолям

Дигервичные и дивторичные диацетиленовые гликоли реагируют с бромом в растворе эфира или хлороформа, присоединяя 2 моля брома с образованием тетрабромидов [736, 813, 825]:

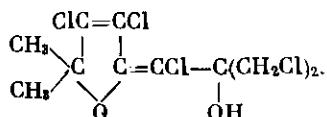


Реакция гладко протекает при температурах от —10 до —15° С и приводит к удовлетворительным выходам кристаллических бромированных гликолей диенового ряда.

Дитретичные диацетиленовые гликоли при бромировании в различных условиях (под действием паров брома или его растворов, при разных температурах и концентрациях) образуют сложную смесь продуктов. Так, при действии 4 молей брома на 1 моль 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 был получен гептабромид следующей предполагаемой структуры [814]:

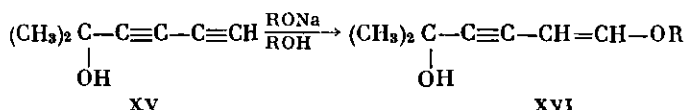


Подобным образом при действии избытка хлора на тот же гликоль выделен пентахлорид возможного строения:

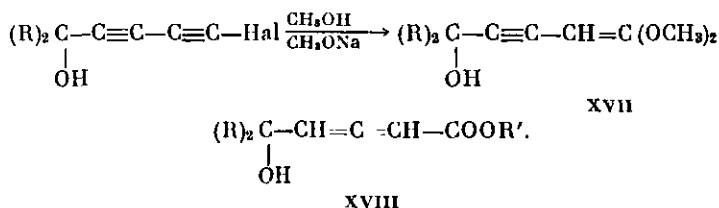


Присоединение спиртов к диацетиленовым карбинолам и гликолям

Незамещенные диацетиленовые карбинолы реагируют со спиртами как в кислой, так и в щелочной среде, присоединяя одну или две молекулы спирта к незамещенной тройной связи. В условиях нуклеофильной реакции присоединяется одна молекула спирта (против правила Марковникова) и главным продуктом реакции являются алкоксиениновые карбинолы. Например, при кипячении 5-метилгексадин-1,3-ола-5 с алкогелятом натрия или едким кали в спирте образуется 1-алкокси-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5. [826, 827]:



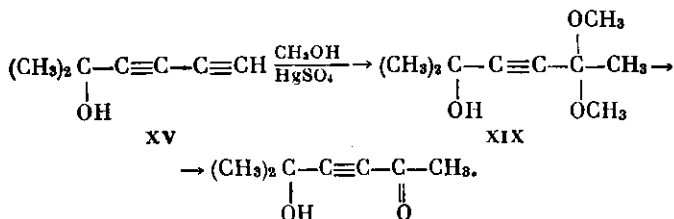
В присутствии едкого кали, а также при более продолжительном нагревании смеси выход карбинола XVI невелик. Для повышения выхода лучше использовать ацетальное производное исходного карбинола XV (для защиты гидроксильной группы) [809]. По-видимому, по этому же типу происходит взаимодействие галогенидов третичных диацетиленовых спиртов с метилатом натрия в метанольном растворе [641]:



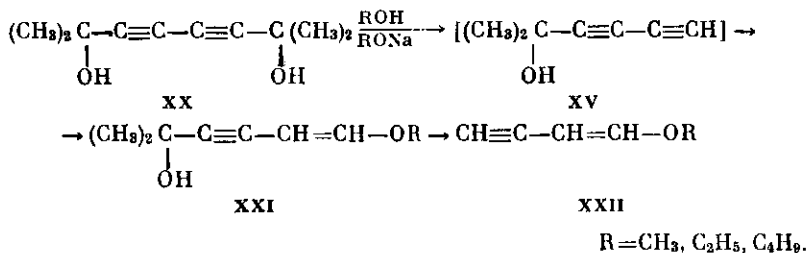
Ацетали кетенов XVII, выделенные с хорошим выходом, при кислотном омылении образуют эфиры алленкарбоновых кислот (XVIII).

В условиях электрофильного присоединения к диацетиленовым карбинолам присоединяется две молекулы спирта в соответствии

с правилом Марковникова и образуются кетали. Так, при нагревании метилгексадинола (XV) с абсолютным метанолом в присутствии HgSO_4 получается 2,2-диметокси-5-метилгексин-3-ол-5 (XIX) [827]:



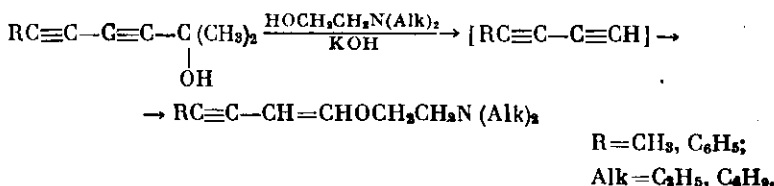
Третичные диацетиленовые гликоли (XX) при нагревании со спиртами в присутствии щелочных агентов претерпевают превращения, в результате которых образуются этинилвиниловые эфиры (XXII), содержащие алкильную группу исходного спирта [826, 827]:



Первой стадией этого превращения является отщепление от гликола XX молекулы ацетона и образование диацетиленового карбинола XV с незамененной тройной связью, по которой присоединяется взятый в реакцию спирт, что приводит к 1-алкокси-5-метилгексен-1-ин-3-олу-5 (XXI) (вторая стадия). От этого карбинола отщепляется вторая молекула ацетона и образуется конечный продукт превращения исходного гликола — этинилвиниловый эфир XXII. Такой ход превращения подтверждается тем, что наряду с этинилвиниловым эфиром (XXII) образуется XXI, который был получен также из диацетиленового карбинола XV в описанных условиях [827]. Подтверждением этому служит и взаимодействие замещенных третичных диацетиленовых карбинолов с аминоспиртами, которые, как известно [638], реагируют с диацетиленом без катализатора своей гидроксильной группой.

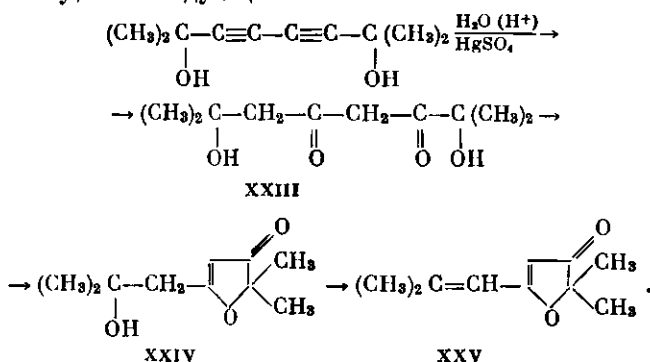
В этих условиях аминоспирты не присоединяются к замещенным третичным диацетиленовым карбинолам; в присутствии едкого кали взаимодействие происходит по вышеприведенной схеме с отщеплением молекулы ацетона и последующим присоединением

аминоспирта к конечной ацетиленовой связи образующегося замещенного диацетилен [640]:



Гидратация диацетиленовых гликолей

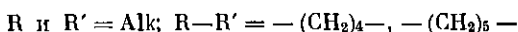
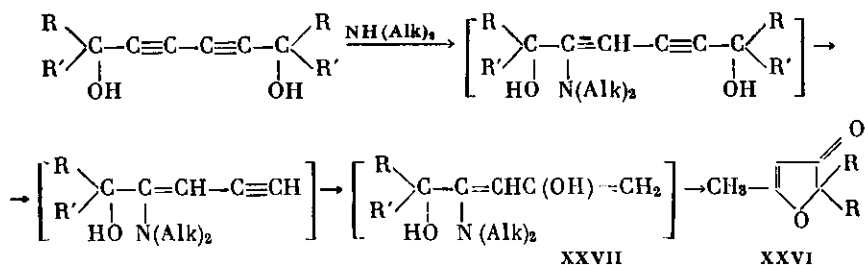
Дитретичные диацетиленовые гликоли алифатического и циклоалифатического рядов в условиях гидратации диацетиленов претерпевают превращения, конечными продуктами которых являются соединения, содержащие цикл дигидрофуранона [345, 793, 828, 829]. При нагревании 2,7-диметиллоктадин-3,5-диола-2,7 в присутствии HgSO₄ в водно-кислой среде он превращается в 2,2-диметил-5-(2-метилпропенил-1)-2,3-дигидрофуранон-3 (XXV), по-видимому, по следующей схеме:



Вначале происходит гидратация исходного гликоля, приводящая к β-дикетону (XXIII) в соответствии с направлением этой реакции для дизамещенных диацетиленов в кислой среде [113]. Дикетон XXIII, имеющий третичные гидроксильные группы и склонные к енолизации кетогруппы, в условиях реакции легко превращается в дигидрофуранон (XXIV), от которого отщепляется вторая гидроксильная группа и образуется ненасыщенный кетон XXV — конечный продукт превращения диацетиленового гликоля в условиях кислотной гидратации.

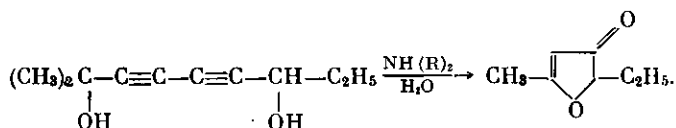
Нагревание тех же гликолей в присутствии водного раствора поташа, аммиака или третичных аминов не приводило к образованию каких-либо продуктов их превращения (гликоли возвращались без изменения либо осмолялись). В то же время при нагревании с 30%-ным водным раствором вторичных аминов они

превращались в замещенные дигидрофураноны XXVI по схеме, включающей, по предположению авторов [757, 828], присоединение амина по одной из тройных связей гликоля (первая стадия) и отщепление молекулы ацетона (вторая стадия). Далее возможна гидратация винилацетиленового производного и образование продукта XXVII, который и циклизуется в конечный дигидрофуранон (XXVI) [828]:



Однако ни один из промежуточных продуктов не был выделен.

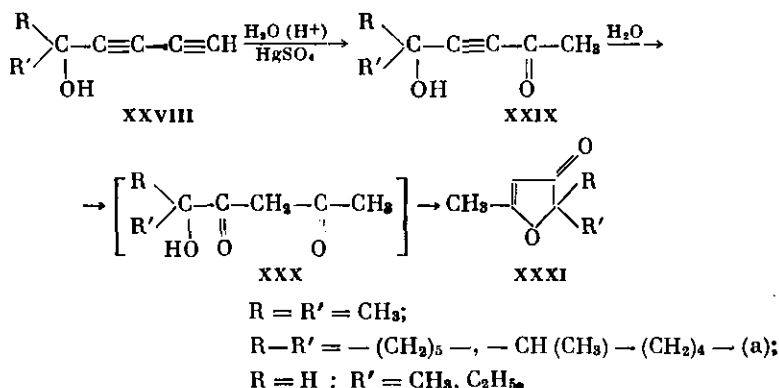
Аналогичные превращения протерпевают в присутствии водных растворов аминов и вторично-третичные диацетиленовые гликоли, причем в более мягких условиях [829]:



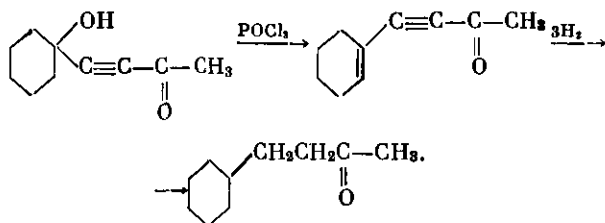
Гидратация диацетиленовых спиртов

Вторичные и третичные незамещенные диацетиленовые спирты алифатического и циклоалифатического рядов XXVIII при нагревании в присутствии HgSO_4 в кислом водно-метанольном растворе присоединяют молекулу воды по незамещенной тройной связи, образуя ацетиленовые γ -кетолы XXIX. Найденные условия селективного проведения реакции гидратации диацетиленовых спиртов открывают новый путь синтеза ацетиленовых кетонов различного строения (Волков, Богданова, Кугатова-Шемякина [594]). Так, при гидратации 2-метил-1-(бутадин-1,3-ил)-циклогексанола-1 (XXVIIIa) с выходом до 85% был выделен 2-метил-1-(бутин-1-он-3-ил)-циклогексанол-1 (XXIXa). Реакция не останавливается на присоединении одной молекулы воды и при более продолжительном нагревании в реакционной смеси присутствуют кроме кетонов XXIX вторичные продукты их превращения, представляющие собой замещенные дигидрофураноны XXXI. Эти последние получают в результате циклизации β -дикето-

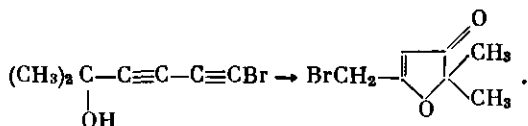
нов XXX, образующихся в результате присоединения второй молекулы воды [594, 723]:



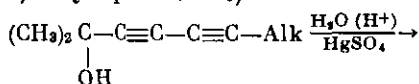
Кетоны циклогексанового ряда могут быть использованы для получения кетонов циклогексенового ряда дегидратацией в присутствии POCl_3 в пиридине [594], например:

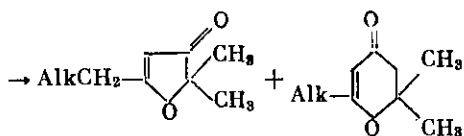


В описанных выше условиях происходит гидратация и галогензамещенных диацетиленовых спиртов. Конечными продуктами полной их гидратации являются замещенные дегидрофураноны с аллильным атомом галогена в боковой цепи [830], например:



2,2-Диметил-5-бромметил-2,3-дигидрофуранон-3 оказался удобным исходным продуктом для синтеза природных соединений фуранового ряда, родственных алкалоиду мускарину. Кислотная гидратация алкилдиацетиленовых спиртов приводит к образованию смеси замещенных дигидрофуранона и дигидропиранона (Назарова, Гусев, Кучеров [723]):

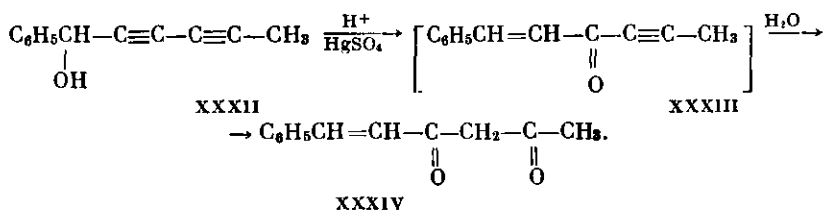




Alk = CH₃, C₄H₉.

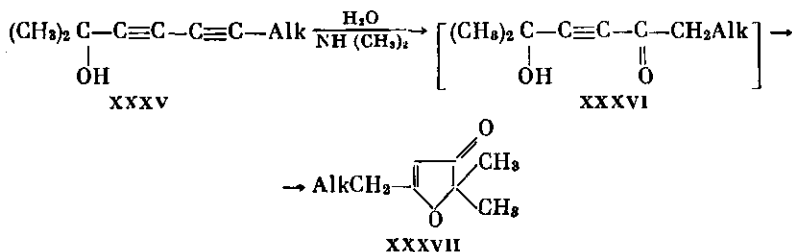
Возможным промежуточным продуктом реакции при этом, кроме β-дикетона, является γ-дикетон, в результате циклизации которого и образуется дигидропиранон.

Гидратация вторичных алкилдиациетиленовых спиртов в описанных выше условиях сопровождается изомеризацией, в результате чего с хорошим выходом образуются непредельные β-дикетоны [723]. Так из 6-фенилгексадин-2,4-ола-6 (XXXII) получен β-дикетон XXXIV:



Предполагается, что вначале происходит изомеризация, аналогично тому, как это имеет место при гидратации бутин-2-диола-1,4 в тех же условиях [831], чем и объясняется отсутствие циклических продуктов реакции.

В условиях щелочной гидратации третичные алкилдиациетиленовые спирты XXXV, присоединяя воду, претерпевают превращения, по-видимому, аналогичные превращениям в условиях кислотной гидратации диациетиленовых спиртов. Так, при нагревании 2-метилоктадин-3,5-ола-2 (XXXVa) с водным раствором диметиламина в качестве конечного продукта реакции выделен 2,2-диметил-5-пропил-2,3-дигидрофуранон-3 (XXXVIIa) [828]:



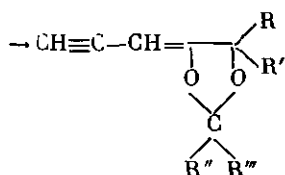
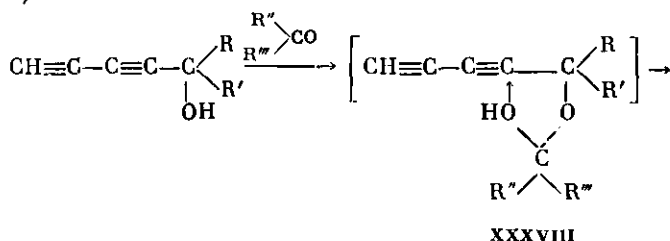
Alk = CH₃, C₂H₅ (a), n-C₄H₉.

Предположение о том, что при этом гидратация включает стадию присоединения амина [828], по-видимому, маловероятно, так как ни в одном случае не было выделено про-

межучточных продуктов. В то же время в пользу приведенной схемы свидетельствуют данные ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии, а также некоторые превращения синтезированного кетала XXXVIa. Например, при гидратации 2-метилоктин-3-ол-2-она-5 (XXXVIa) получен 2,2-диметил-5-пропил-2,3-дигидрофуранон-3 (XXXVIIa) [828].

**Взаимодействие диацетиленовых спиртов и гликолей
с альдегидами и кетонами**

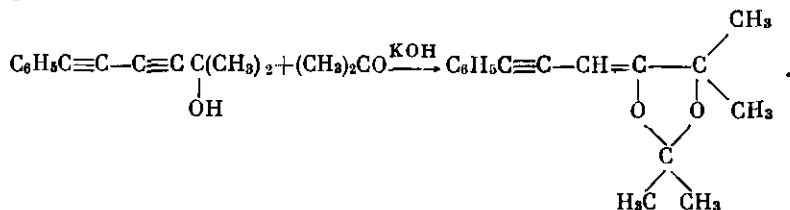
Третичные диацетиленовые спирты в щелочной среде взаимодействуют с альдегидами и кетонами, превращаясь в диоксоланы (XXXIX) [832]:



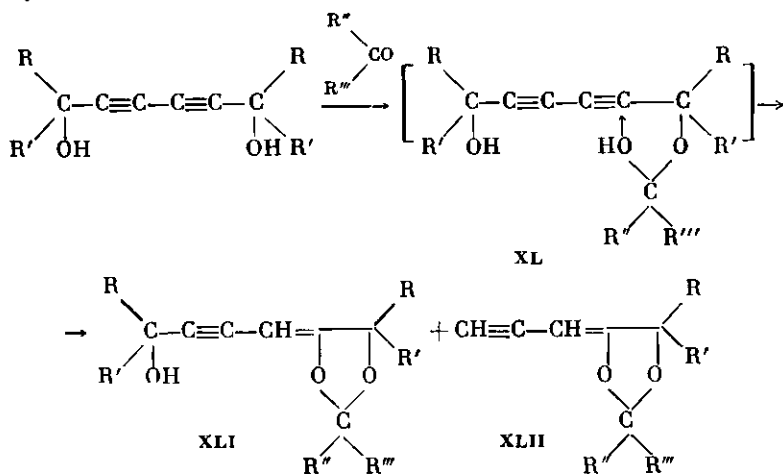
XXXIX

R, R', R'', R''' = Alk;
R, R' = Alk; R'', R''' = H.

Первичными продуктами, вероятно, являются полуацетали XXXVIII, образующиеся в результате присоединения гидроксила к карбонильной группе. Реакция происходит при нагревании до 50° С в метаноле или тетрагидрофуране в присутствии гидрохинона. Лучше реакция протекает с кетонами (альдегиды очень чувствительны к щелочам). В аналогичных условиях с ацетоном реагируют замещенные третичные диацетиленовые спирты, например [640]:



Подобным образом с кетонами и альдегидами реагируют дипервичные, дивторичные и дитретичные диацетиленовые гликоли [832]:



R и $R'=H, Alk$, циклоалифатический радикал;

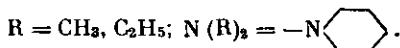
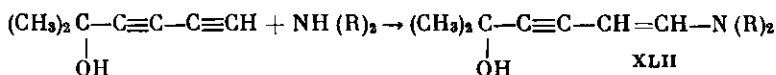
$$R=H: R'=CH_3.$$

Для полноты прохождения реакции с гликолями берут избыток кетона (до 4 молей), часть которого расходуется на самоконденсацию. Ни в одном случае не наблюдалось присоединения второй молекулы кетона к гликолям, в то же время в случае дитретичных гликолей в реакционной смеси всегда присутствует продукт XLII, получающийся в результате отщепления в условиях реакции молекулы кетона от промежуточного полуацетала XL. Дипервичные и дивторичные гликоли образуют диоксоланы, выделяемые с выходами 75—95%. Диоксоланы XXXIX и XLI — жидкие или кристаллические (низкоплавкие) продукты, перегонку которых во избежание взрыва следует вести в присутствии лишь незначительных количеств исходного гликоля.

Присоединение аминов и аммиака к диацетиленовым спиртам и гликолям

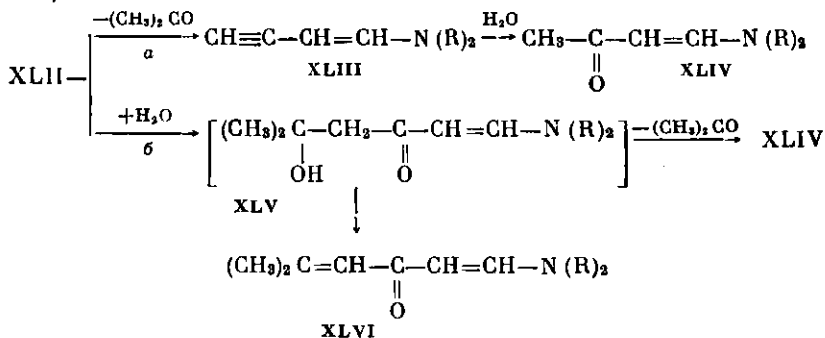
Третичные диацетиленовые спирты реагируют с первичными и вторичными аминами, образуя непредельные продукты присоединения, которые в условиях реакции могут подвергаться дальнейшим превращениям [642, 666, 833—835]. При проведении реакции в безводном бензоле (при 60° С) или в водной среде, но при комнатной температуре третичные диацетиленовые спирты присоединяют вторичные амины, образуя с хорошими выходами

диалкиламиновинилацетиленовые карбинолы (XLII) [642, 834]:

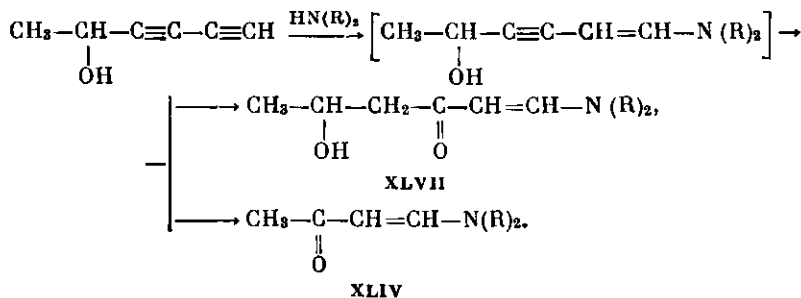


Если реакцию проводить в 50%-ном водном растворе амина при нагревании, то аминоспирт обнаруживается в незначительном количестве; основным продуктом реакции является метил-β-диалкиламиновинилкетон (XLIV) [642, 833], образующийся в результате последовательных превращений аминоспирта XLII: отщепления от него молекулы ацетона и гидратации образующегося этилвинилового амина XLIII (направление *a*).

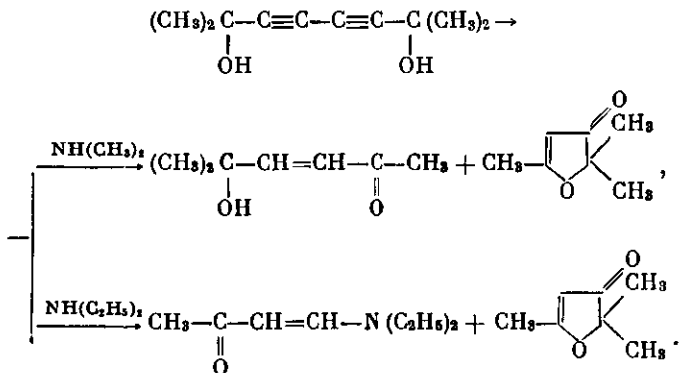
При проведении реакции с ацетальным производным ди-ацетиленового спирта оказалось возможным выделить еще одного продукта реакции — дивинилкетона XLVI, образование которого допускается путем гидратации аминоспирта XLII с последующим элиминированием молекулы воды от кетона XLV (направление б) [666]:



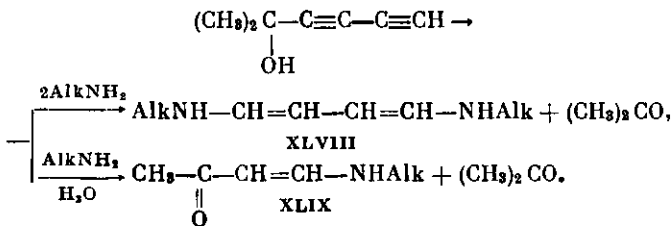
Взаимодействие вторичных диациетиленовых спиртов с теми же аминами в водной среде происходит, по-видимому, по схеме б. При комнатной температуре реакция приводит к образованию аминovinилкетона XLIV и вторичного кетоспирта XLVII [666]:



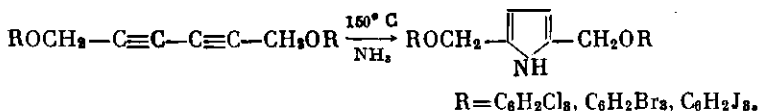
Взаимодействие диацетиленовых гликолей со вторичными аминами в водной среде приводит, главным образом, к замещенным дигидрофуранонам, однако в данном случае механизм реакции, вероятно, зависит от природы амина [642, 835]:



Присоединение первичных аминов к диацетиленовым спиртам изучено на примере реакции с 2-метилгексадин-3,5-олом-2 [642, 835]. Этот диацетиленовый карбинол, реагируя с первичными аминами в безводной среде, образует 1,4-диалкилдиаминобутадиен-1,4 (XLVIII), в то время как в водной среде получается метил-β-алкиламинovinилкетон (XLIX):



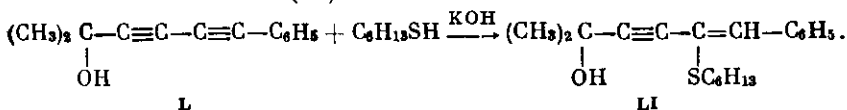
Известно, что диацетилен реагирует с аммиаком, образуя пиррол [659]. Производные пиррола могут быть получены в тех же условиях на основе простых эфиров диацетиленовых гликолей [835a]:



Реакция протекает при нагревании в автоклаве.

Реакция диацетиленовых спиртов с меркаптанами

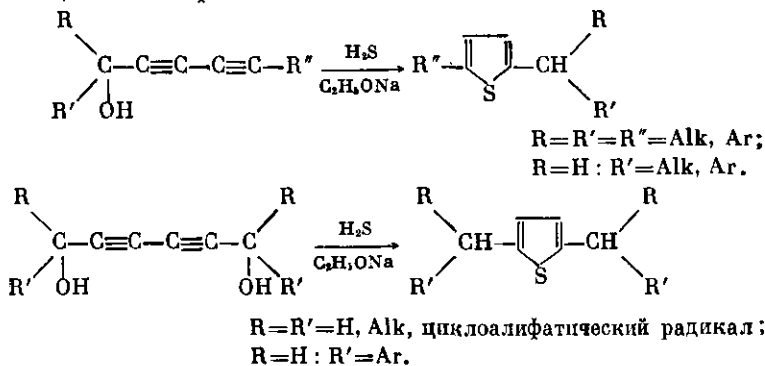
Третичные фенилдиацетиленовые спирты в щелочной среде реагируют с меркаптанами, образуя тиаалкилзамещенные спирты енинового ряда [640]. Так, из 2-метил-6-фенилгексадин-3,5-ола-2 (L) с гексилмеркаптаном был получен 2-метил-6-фенил-5-гексилтиогексен-5-ин-3-ол-2 (LI):



Реакция протекает в присутствии каталитических количеств едкого кали при 60°С в спирте и приводит к соединению LI (до 76 %). При этом в небольшом количестве был выделен 1-гексилтио-4-фенилбутен-1-ин-3, что свидетельствует о частичной реакции отщепления молекулы ацетона от исходного карбинола и присоединении меркаптана по незамещенной тройной связи образующегося фенилдиацетилена.

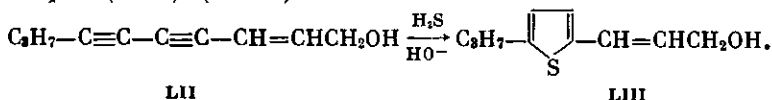
Взаимодействие диацетиленовых спиртов и гликолей с сероводородом

Диацетиленовые спирты и гликоли в присутствии сероводорода в щелочной среде способны циклизироваться, превращаясь в 2,5-дизамещенные тиофены [708]:

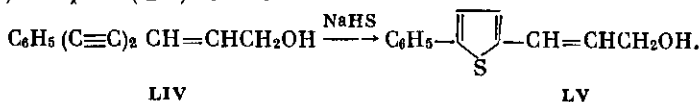


Реакция происходит при пропускании газообразного сероводорода в спиртовой раствор исходного карбинола или гликоля в присутствии этилата натрия. Для полноты прохождения реакции смесь затем кипятят, что обеспечивает выход производных тиофена до 80%. Так реагируют первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты и дипервичные, дивторичные и дитретичные диацетиленовые гликоли. Реакция используется для синтеза аналогов природных соединений тиофенового ряда [138, 707, 708]. Например, из *транс*-лактофиллола (LII) (при 80°С) был по-

лучен с выходом 69% *транс*-2-пропил-5-(3'-оксипропен-1'-ил-1')-тиофен (LIII) (масло):



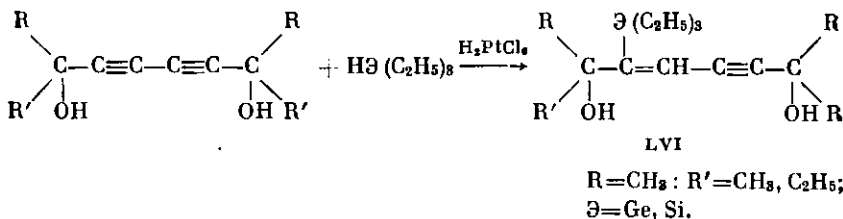
Аналогично из винилдиацетиленового спирта (LIV), также найденного в природе, получен *транс*-2-фенил-5-(3'-оксипропен-1'-ил-1')-тиофен (LV) [708]:



В аналогичных условиях реагируют с сероводородом некоторые простые эфиры диацетиленовых гликолей, образуя 2,5-дизамещенные тиофены, содержащие эфирные группировки [708a].

Реакция диацетиленовых гликолей с триэтилкремний- и триэтилгерманийгидридами

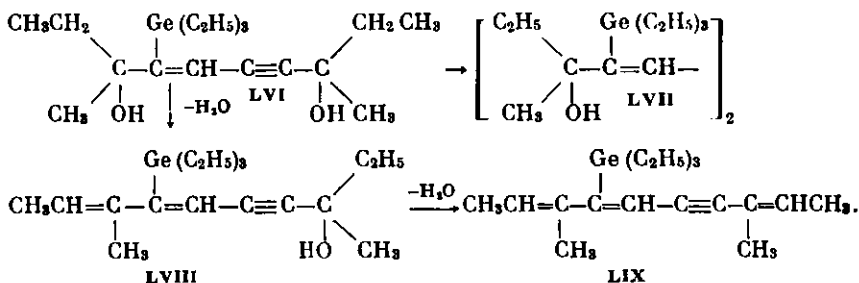
Дитретичные диацетиленовые гликоли под влиянием катализатора Спайера (0,1*M* раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) присоединяют по тройной связи молекулу гидроида, образуя триэтилкремний- и триэтилгерманийорганические гликоли енинового ряда LVI [797, 836, 837]:



Реакцию проводят в изопропанолe; с триэтилгерманийгидридом она протекает более активно, чем с триэтилкремнийгидридом — в первом случае требуется вдвое меньше катализатора, а выходы при этом более высокие [836].

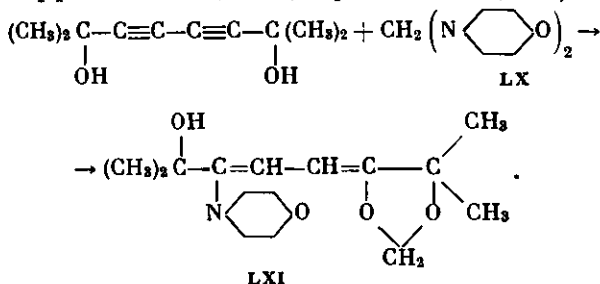
Кремний и германийсодержащие этилвиниловые гликоли LVI — сравнительно стойкие соединения, хорошо перегоняются и могут длительное время храниться в обычных условиях. Кремнийорганические гликоли при реакции с триэтилхлорсиланом образуют моно- и дикремниевые эфиры [837].

Германийорганические ениновые гликоли LVI с трудом присоединяют вторую молекулу триэтилгерманийгидрида, превращаясь в диеновые гликоли LVII [797]. В присутствии KHSO_4 или POCl_3 в растворе пиридина гликоли LVI теряют одну или две молекулы воды и образуют неопределенные элементоорганические соединения LVIII и LIX, например:



Взаимодействие диациетиленовых гликолей с диморфолинометаном

1,1,6,6-Тетраметилгексадин-2,4-диол-1,6 реагирует с диморфолинометаном (LX), образуя 5,6-метиленовый эфир 1,1,6,6-тетраметил-2-морфолиногексадиен-2,4-триола-1,5,6 (LXI) [838]:

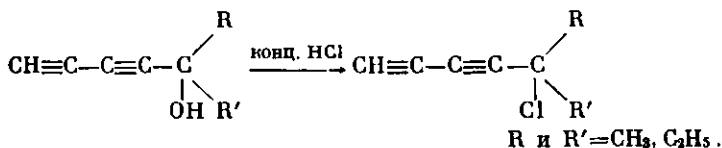


Реакцию проводят при 70°C, медленно прибавляя гликоль к реакционной смеси, в которой полностью закончился процесс образования диморфолинометана из исходных морфолина и формалина. Вместо морфолина в реакцию могут быть взяты диморфолинометан или N-оксиметилморфоллин. Так же реагируют и другие представители дитретичных диациетиленовых гликолей алифатического ряда. Эфиры типа LXI — кристаллические вещества, являющиеся полупродуктами в синтезах фармакологических препаратов.

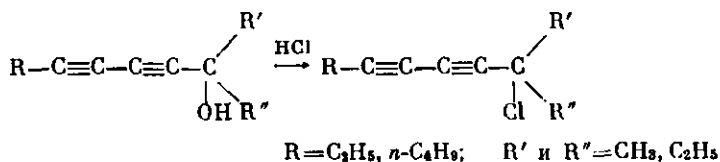
Преобразования диациетиленовых спиртов и гликолей по гидроксильным группам

Обмен гидроксила на атом галогена

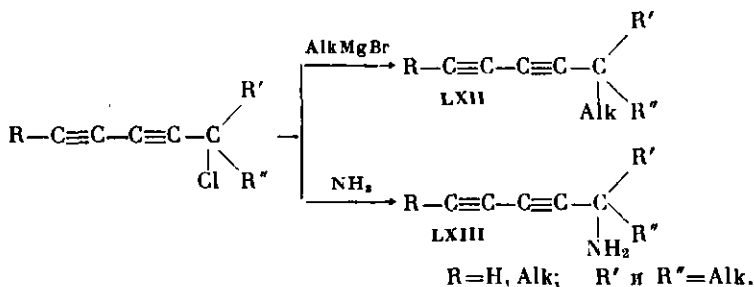
Третичные диацетиленовые спирты при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой в присутствии гидрохинона [839] обменивают гидроксил на атом хлора, образуя диацетиленовые хлориды, выделяемые с хорошим выходом [167, 840]:



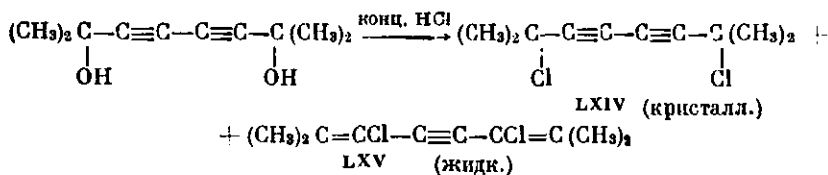
В некоторых случаях реакция более эффективно проходит в присутствии полухлористой меди и при более длительном контакте реагентов. Подобным образом реагируют замещенные диацетиленовые спирты:



Диацетиленовые хлориды, очень реакционноспособные соединения, используются для синтеза различных производных диацетиленового ряда, получение которых другими путями затруднено. Например, при помощи магнийорганического синтеза из них можно получать замещенные триалкилдиацилены LXII, а при взаимодействии с амидом натрия в жидком аммиаке [841] — первичные амины LXIII:



Амины LXIII — устойчивые соединения, также используются в различных синтезах. Обмен гидроксильных групп на атом галогена в диацетиленовых гликолях может происходить при взаимодействии последних с галогеноводородами, трехбромистым фосфором или тионилхлоридом. Дитретичные диацетиленовые гликоли при действии на них конц. HCl обменивают гидроксильную группу на атом хлора, образуя изомерные дихлориды LXIV и LXV [842]:

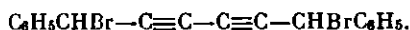


При 40—50°C в присутствии полухлористой меди главным продуктом реакции является кристаллический дихлорид LXIV; при более высокой температуре (70°C) образуется преимущественно жидкий

дихлорид LXV (по-видимому, в результате изомеризации кристаллического дихлорида).

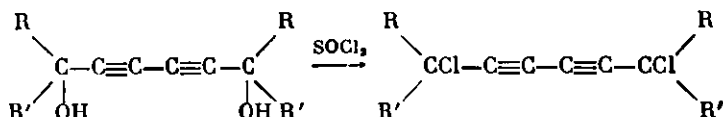
Попытки проведения реакции с конц. HBr в различных условиях привели к получению неустойчивых бромидов, из которых был выделен монобромид неизвестного строения.

Вторичный 1,6-дифенилгексадин-2,4-диол-1,6 реагирует с бромистым водородом (насыщенный раствор в уксусной кислоте) и образует 1,6-дифенил-1,6-дибромгексадин-2,4 выделенный в виде двух кристаллических стереоизомеров [214]:



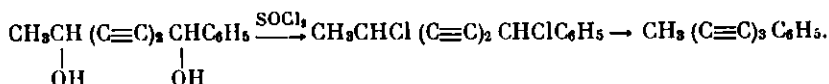
Диацетиленовые бромпроизводные могут быть получены из первичных и третичных диацетиленовых гликолей обработкой последних трехбромистым фосфором. Эту реакцию используют в синтезах ди- и тетракарбоновых кислот диацетиленового ряда [362].

Дипервичные, дивторичные и дитретичные диацетиленовые гликоли при реакции с тионилхлоридом превращаются в 1,6-дихлоргексадины-2,4 [11, 106, 148, 227, 707]:



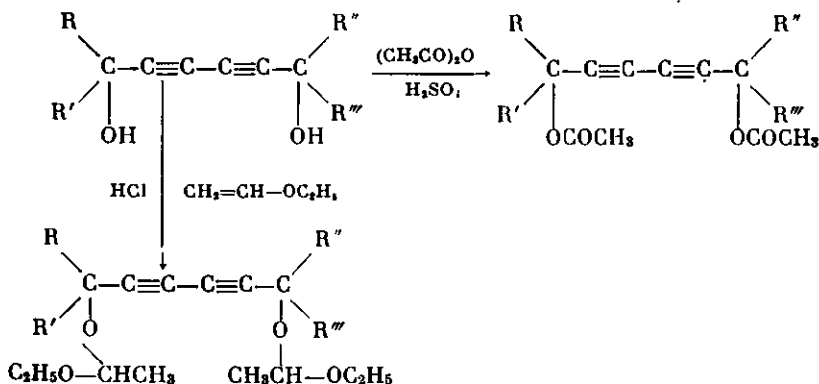
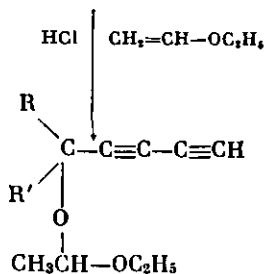
R и R' = H, Alk, Ar.

Дихлоргексадины — маслообразные жидкости, кристаллизующиеся при охлаждении. При обработке их едким натром при охлаждении или амидом натрия в жидком аммиаке происходит полное дегидрохлорирование с образованием триацетиленов [148]. Эту реакцию используют для синтеза функциональных производных триацетиленового ряда без выделения самих триацетиленовых углеводородов (метод Джонса) [106]. В качестве исходных могут быть взяты несимметричные гликоли, как это было сделано для синтеза метилфенилтриацетилена [227]:

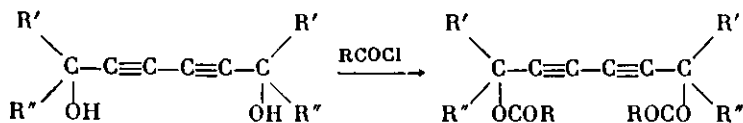


Получение производных по гидроксильным группам

Первичные, вторичные и третичные диацетиленовые спирты и гликоли легко образуют различные производные по гидроксильным группам. При взаимодействии с уксусным ангидридом в присутствии следов концентрированной серной или фосфорной кислоты образуются ацетаты, а при реакции с винилалкиловыми эфирами в присутствии концентрированной соляной кислоты — ацетальные производные [592, 786, 809, 843] например:



Для этерификации диацетиленовых спиртов можно использовать хлорангидриды карбоновых кислот, в том числе хлоруксусных, арилуксусных и арилкарбаминовых кислот [844, 845]:



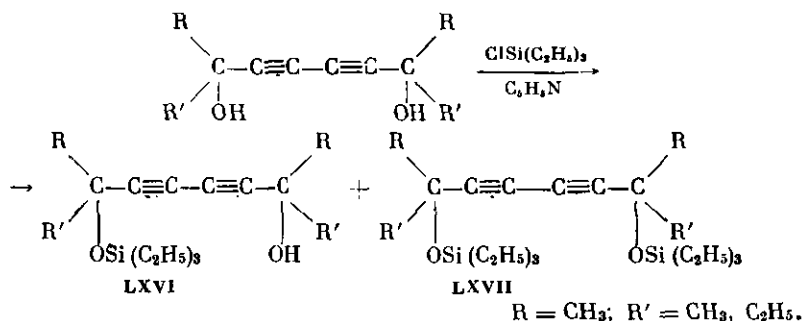
R' и $R'' = \text{Alk}$, циклоаллифатический радикал.

Ацетатные и ацетальные производные диацетиленовых спиртов значительно устойчивее самих исходных спиртов. Их используют при необходимости экранирования гидроксильной группы в некоторых превращениях, происходящих по подвижному водороду или тройным связям [786].

С этой же целью защиты гидроксильной группы моноацетиленовые спирты и гликоли превращают в аминотетраэтиленовые [846] и дианоэтиленовые [847, 848] производные или алкоколаты лития, натрия и калия [849].

Ацетатные и ацетальные производные могут быть прогидрированы, подобно исходным диацетиленовым спиртам и гликолям до соответствующих диеновых или предельных соединений.

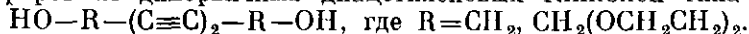
Симметричные диацетиленовые гликоли реагируют с триэтилхлорсиланом в растворе пиридина, образуя простые моно- и ди-кремнийэфиры LXVI и LXVII [836]:



Так, из 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 были получены 2,7-диметил-2-триэтилсилоксиоктадиин-3,5-ол-7 и 2,7-диметил-2,7-бис-(триэтилсилокси)октадиин-3,5.

Несимметричные диацетиленовые гликоли пиперидинового ряда гладко образуют ряд N-замещенных производных, содержащих атомы O, P, S, Cl и N. Это — ацетиленовые, диалкилфосфоновые, β-цианоэтиленовые и другие производные [805].

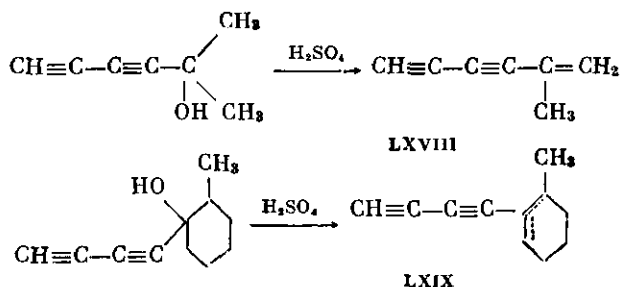
Недавно [849a] найдены условия синтеза полиуретанов и полиэфиров из дивервичных диацетиленовых гликолей типа



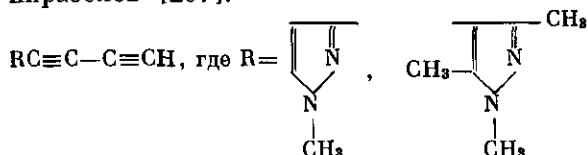
У полученных полимеров, содержащих две сопряженные тройные связи, установлена способность кристаллизоваться и обнаружены некоторые интересные физико-химические свойства.

Дегидратация диацетиленовых спиртов и гликолей

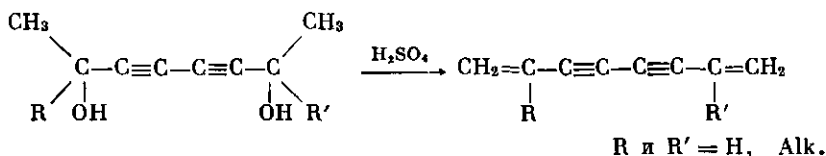
Третичные диацетиленовые спирты алифатического и циклоалифатического рядов при нагревании с разбавленной серной кислотой отщепляют молекулу воды, превращаясь в винилди-ацетиленовые углеводороды LXVIII и LXIX [212, 594]:



При комнатной температуре или осторожном нагревании в вакууме в присутствии едкого кали диацетиленовые спирты, содержащие пиразольное кольцо, распадаются с образованием 4-бутадиинилпиразолов [207]:

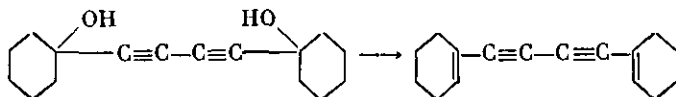


Дипервичные и дитретичные диацетиленовые гликоли алифатического и циклоалифатического рядов при нагревании в присутствии различных водоотнимающих агентов легко отщепляют две молекулы воды, образуя соответствующие диендиацетиленовые углеводороды. Дегидратацию дипервичных и дитретичных диацетиленовых гликолей алифатического ряда проводят в присутствии бисульфата калия, разбавленной фосфорной или серной кислотой в токе углекислоты, отгоняя образующийся углеводород по мере его образования [148, 565, 850], или под влиянием различных катионитов при нагревании в растворе бензола или толуола [851]:



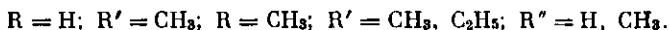
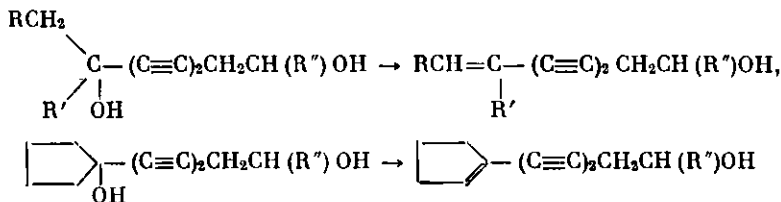
Диендиинные углеводороды, выделяемые с выходом до 70%, — нестойкие вещества, хорошо сохраняющиеся в запаянных ампулах в присутствии 1% β-нафтиламина [850].

Гликоли циклогексанового ряда в результате дегидратации, например, с помощью бисульфата калия или катионита КЖ-1 превращаются в углеводороды циклогексенового ряда [302, 565, 851]:



Недавно исследована дегидратация несимметричных диацети-

леновых гликолей. Первично-третичные и вторично-третичные гликоли алифатического и циклоалифатического рядов под влиянием концентрированной серной кислоты, *n*-толуолсульфокислоты или бисульфата калия отщепляют третичную гидроксильную группу и образуют ендиновые спирты [806а], например:



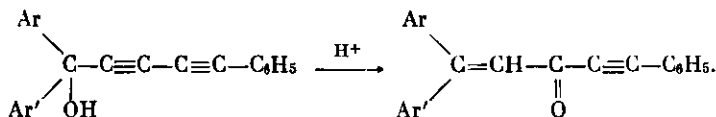
Гликоли циклоалифатического ряда дегидратируются труднее, чем алифатические, и лучше при перегонке в вакууме с бисульфатом калия. Отсутствие в продуктах реакции заметных количеств диендиновых углеводородов свидетельствует о значительной избирательности этой реакции, объясняющейся малой подвижностью гидроксильной группы, находящейся в β -положении к тройной связи. Ендиновые спирты представляют собой подвижные жидкости с резким запахом, легко темнеющие и полимеризующиеся при комнатной температуре. Хорошо сохраняются в растворах на холоде.

Хорошие результаты дает отщепление воды от вторичных и третичных (предельных) спиртов с помощью нагревания в диметилсульфоксиде [852].

Дегидратация диацетиленовых гликолей широко применяется при всевозможных синтезах, в том числе при получении производных диацетиленового ряда с неопредельной функциональной группой [853].

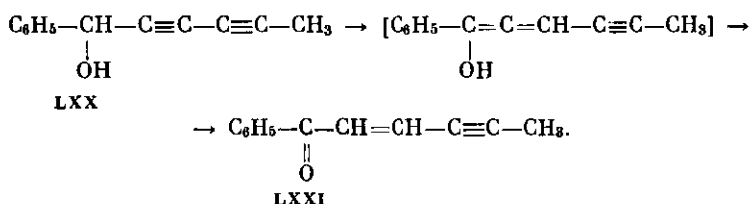
Изомерные превращения диацетиленовых спиртов и гликолей

Третичные диацетиленовые спирты ароматического ряда в условиях реакции Мейера — Шустера претерпевают аниотропную перегруппировку, превращаясь в винилацетиленовые кетоны ароматического ряда. Эта реакция используется для синтеза таких кетонов, выделяемых во многих случаях с хорошими выходами [853а]:

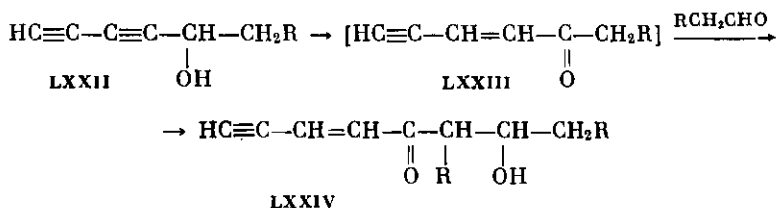


Вторичные диацетиленовые спирты в щелочной среде претерпевают превращения по схеме ацетилен-алленовой изомеризации.

Так, при щелочном омылении ацетата 1-фенилгексадин-2,4-ола-1 (LXX) происходит изомеризация последнего в 1-фенилгексен-2-ин-4-он-1 (LXXI) [132]:

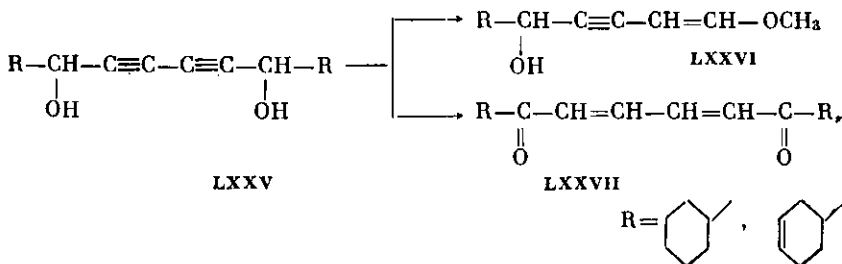


По-видимому, аналогично изомеризуются вторичные спирты с незамещенной ацетиленовой группой, однако продукты изомеризации в этом случае вступают в дальнейшие превращения. Так, при кипячении в водно-метанольном щелочном растворе диацетиленовых спиртов алифатического ряда LXXII была получена сложная смесь продуктов, из которой выделены только винилацетиленовые кетоспирты LXXIV, образующиеся в результате альдольной конденсации альдегида, получающегося в результате щелочного распада исходного спирта LXXII с винилацетиленовым кетоном LXXIII [854]:



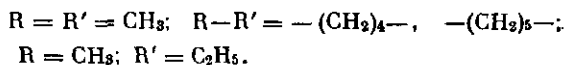
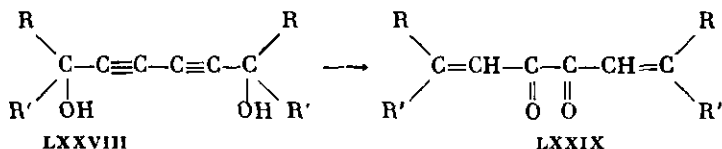
R = H, CH₃.

Что касается дивторичных гликолей диацетиленового ряда LXXV, то обработка их спиртовой щелочью в различных условиях не привела к изомерным превращениям последних. Основным продуктом реакции был алкоксиениновый спирт LXXVI и только при проведении реакции в водном тетрагидрофуране в незначительном количестве был выделен диеновый дикетон строения LXXVII [568]:



Дитретичные диацетиленовые гликоли алифатического и циклоалифатического рядов LXXVIII под влиянием окиси ртути в

присутствии эфира BF_3 [580, 593, 855] не изомеризуются. Изомеризация их происходит в условиях кислотной гидратации [793, 856], а также в абсолютном метаноле в присутствии сернистой ртути [212, 593] по схеме:

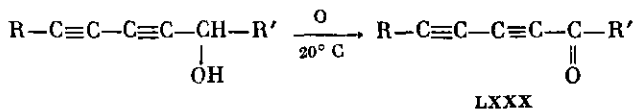


Дикетоны LXXIX — подвижные или вязкие жидкости, устойчивые при хранении в обычных условиях. В пользу приписываемого им строения свидетельствуют ИК- и УФ-спектры, а также их химические превращения, проведенные на образцах, индивидуальность которых контролировалась газо-жидкостной хроматографией. Дикетоны LXXIX с трудом образуют гидразоны; каталитическое гидрирование их приводит к присоединению одного моля водорода и получению дикетонов (до 89%), содержащих одну двойную связь, которые образуют гидразоны по одной кетогруппе [593].

Аналогично происходит в описанных условиях изомеризация дитретичных диацетиленовых гликолей, содержащих гетероциклические радикалы [857].

Окисление диацетиленовых спиртов и гликолей

Вторичные диацетиленовые спирты под влиянием окислителей гладко превращаются в диацетиленовые кетоны LXXX, часто выделяемые с хорошими выходами [132, 858—859a]:

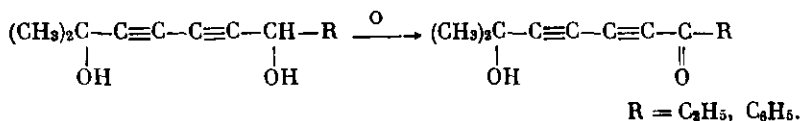


Окисление происходит в растворе эфира, ацетона или хлороформа в присутствии перекиси марганца или хромового ангидрида в водно-сернистой среде при комнатной температуре или слабом нагревании. Таким образом был получен капиллин (LXXX, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) и некоторые его аналоги [131, 132, 164, 356, 568a].

Предложен хороший метод [860] окисления первичных и вторичных спиртов и гликолей в альдегиды и кетоны с помощью уксусноокислого четырехвалентного свинца в пиридине. Окисление происходит при продолжительном стоянии реакционной смеси при 20°C и приводит с хорошим выходом к карбонильным соединениям.

Метод испытан на большом числе разнообразных предельных и непредельных спиртов и гликолей.

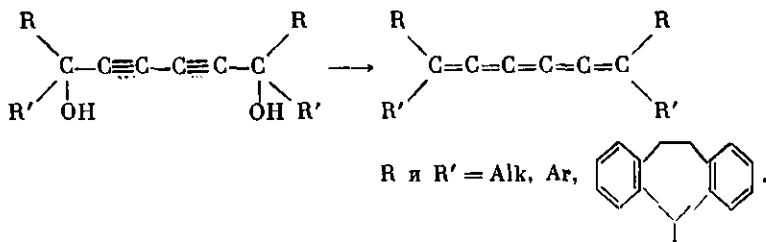
Найдены условия селективного окисления вторично-третичных диацетиленовых гликолей в соответствующие кетоны [861]:



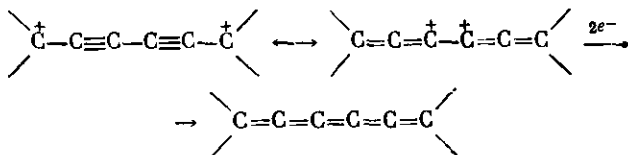
В качестве окисляющего агента использованы активная двуокись марганца [861a], перекись никеля, хромовопиридиновый комплекс и хромовый ангидрид в серной кислоте. Лучшие результаты получены с активной двуокисью марганца при комнатной температуре. Диацетиленовые кетоны — вязкие жидкости, малоустойчивые в чистом виде.

**Реакция моновалентного восстановления
симметричных гликолей диацетиленового ряда**

Дитретичные диацетиленовые гликоли в присутствии диоксида фосфора (P_2J_4) или трехбромистого фосфора или хлористого хрома и олова в концентрированной соляной кислоте отщепляют гидроксильные группы, образуя кумуленовые соединения — замещенные гексапентаены, выделяемые с очень хорошими выходами [565, 796, 862—866]:



Реакцию проводят в пиридине, диоксане или хлороформе, а также в суспензии хлоридов ванадия или хрома в абсолютном эфире с конц. HCl при 20°C . В последнем случае выход кумуленов очень высокий. Возможно, что переходным соединением при реакции является дикарбониевый ион, скорость образования которого и определяет полноту протекания реакции [867]:

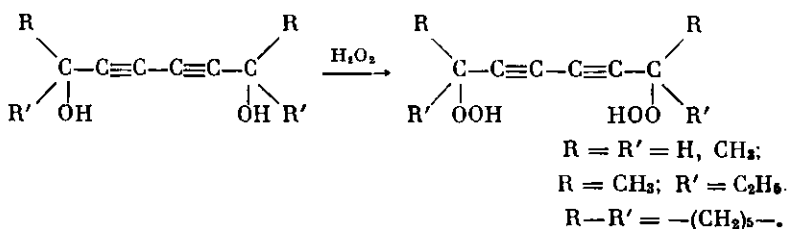


Подобным образом ведут себя три- и тетраацетиленовые гликоли. Замещенные гексапентаены представляют собой труднорастворимые в органических растворителях окрашенные кристаллические вещества с высокой температурой плавления.

Попытки получения кумуленов из несимметричных диацетиленовых гликолей в описанных условиях не удалась [868].

Образование дигидроперекисей из диацетиленовых гликолей

Дипервичные и дитретичные диацетиленовые гликоли образуют дигидроперекиси диацетиленового ряда. Реакция происходит в присутствии перекиси водорода и серной кислоты при $0 \pm 5^\circ\text{C}$ [869] и приводит с хорошими выходами к дигидроперекисям [792]:



Выделенные дигидроперекиси относительно стабильные при комнатной температуре вещества, но при нагревании или детонации сильно взрывают.

ДИАЦЕТИЛЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Среди природных кислородсодержащих полиацетиленовых соединений наиболее значительную группу составляют карбоновые кислоты и их производные. Молекулы природных полиацетиленовых кислот представляют собой неразветвленную цепочку четного числа углеродных атомов, в которой карбоксильная группа находится по соседству с полииновой или винилполииновой группировкой или отделена от них различным количеством метиленовых звеньев [133, 251, 362, 517, 613, 870, 871].

Первыми полиацетиленовыми соединениями, найденными в природе, были метиловые эфиры винилдиацетиленовых кислот: $\text{C}_3\text{H}_7\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CCH} = \text{CHCOOCH}_3$ (*цис*) — лихнофиллум-эстер [361] и $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CCH} = \text{CHCOOCH}_3$ — матрикариа-эстер [417, 556]. В настоящее время найден ряд природных диацетиленовых кислот и их производных, продуцируемых различными представителями высших и низших растений [133]. Среди этих соединений, наряду с замещенными, имеются соединения с незамещенной конечной диацетиленовой группировкой (например, ми-

комицин $\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Большинство природных полиацетиленовых кислот — чрезвычайно неустойчивые соединения, обладающие различного рода физиологической активностью [133, 362, 363].

Получение диацетиленовых кислот и их производных

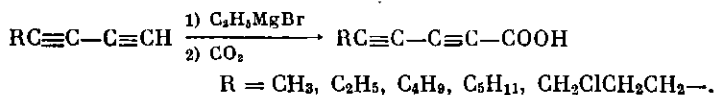
Для получения диацетиленовых кислот и их производных могут быть использованы общие методы синтеза диацетиленовых соединений, и выбор метода определяется доступностью исходных веществ, а также их устойчивостью в условиях реакции. До настоящего времени широкое распространение имели методы, в основе которых лежит создание диацетиленовой цепочки путем окислительной димеризации или несимметричной конденсации моноацетиленовых соединений. В тех случаях, когда исходными являются не моноацетиленовые кислоты, вторая стадия синтеза заключается в преобразовании функциональных заместителей, например осуществляется окисление первичных спиртов, декарбоксилирование α -ацетиленовых дикислот или пиролизическое расщепление третичных диацетиленовых карбинолов и др. Значительную группу методов получения диацетиленовых кислот составляют методы прямого синтеза их из диацетилена, его гомологов и производных.

В настоящее время применение этих методов возрастает в связи с увеличивающейся доступностью исходных диацетиленовых соединений.

Получение кислот из диацетилена и его производных

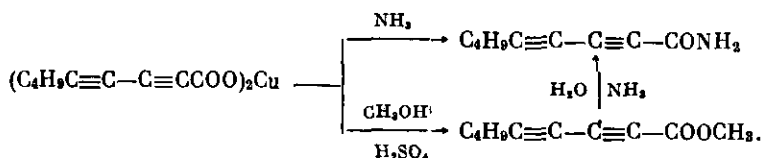
Карбоксилирование гомологов диацетилена

Замещенные диацетиленовые кислоты могут быть получены из гомологов диацетилена карбоксилированием их магниорганических производных [150, 442, 559]:



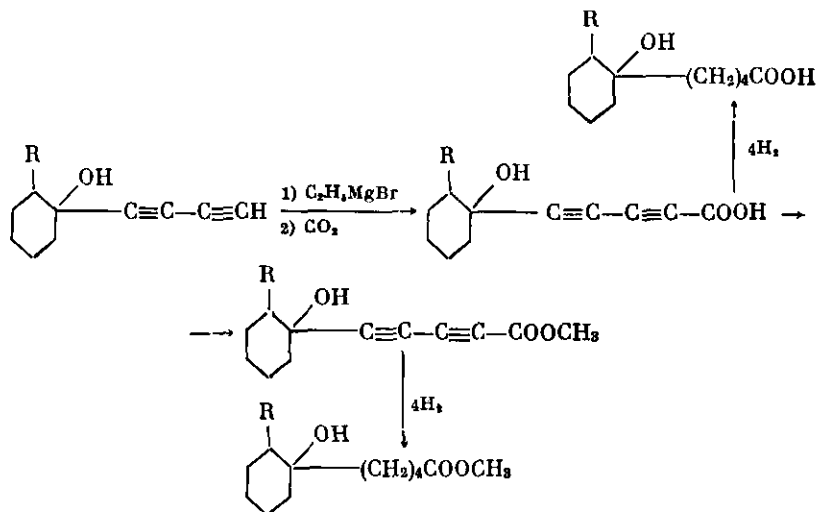
Выходы кислот хорошие. Кислоты можно выделять в виде эфиров или медных солей, которые образуются добавлением к реакционной смеси раствора медного купороса. Медные соли алкилди-ацетиленовых кислот — устойчивые кристаллические вещества, из которых можно получить различные производные этих кислот,

например амиды или эфиры [559]:



Медная соль и изопропиламид октадиинкарбоновой кислоты обладают бактериостатической активностью [559].

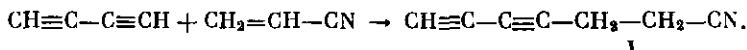
Подобным образом можно получать диацетиленовые оксикислоты [810]:



R = H, CH₃.

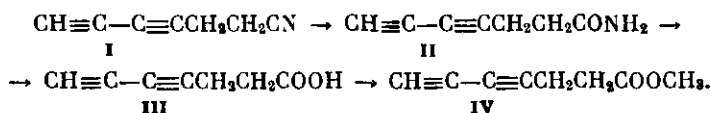
Конденсация диацетилена с акрилонитрилом. Синтез гептадиин-4,6-овой кислоты и ее производных

Диацетилен конденсируется в щелочной среде с акрилонитрилом, образуя гептадиин-4,6-нитрил и декадиин-4,6-динитрил-1,10. Метод, описанный в патенте [597], не дает воспроизводимых результатов и приводит к гексадиин-4,6-нитрилу с низким выходом (27%). Потребовалось детальное изучение этой реакции для определения оптимальных условий ее протекания и повышения выхода гептадиин-4,6-нитрила (I) до 75% (Ушакова, Богданова, Владимирова [598, 599]):

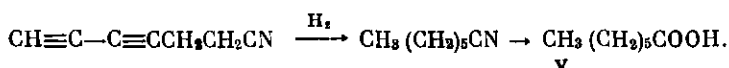


Одним из процессов, затрудняющих основную реакцию, является полимеризация исходного акрилонитрила и осмоление образующе-

гося целевого продукта. Для подавления этих побочных процессов в реакционную среду вводили гидрохинон и конденсацию проводили в токе азота при -45°C . Это позволило значительно увеличить молярное количество щелочи, что необходимо для ускорения реакции. Реакция диацетиленов с акрилонитрилом не останавливается на стадии присоединения одной молекулы реагента, в связи с чем ее необходимо проводить в условиях избытка диацетилена. Избыток диацетилена в реакционной среде обеспечивается постепенным прибавлением акрилонитрила к щелочному раствору диацетилена. Применение этих условий позволило разработать метод синтеза нитрила гептадиин-4,6-овой кислоты, самой гептадиин-4,6-овой кислоты, ее амида и эфиров [351, 598—600]. Для получения амида гептадиин-4,6-овой кислоты (II) был взят в качестве исходного вещества гептадиин-4,6-нитрил (I). Однако обычный способ щелочного омыления нитрилов в данном случае совершенно не приемлем вследствие крайней неустойчивости гептадиин-4,6-нитрила (I) в этих условиях, а омыление в присутствии щелочной перекиси водорода при нагревании [872] или при комнатной температуре, но без разбавления растворителем [873], приводит к получению диацетиленового амида (II) с очень небольшим выходом. Было найдено, что при проведении этой реакции с помощью щелочной по лакмусу 5%-ной перекиси водорода при комнатной температуре в атмосфере азота при разбавлении метанолом амид гептадиин-4,6-овой кислоты (II) образуется с выходом до 80% [351, 599]:



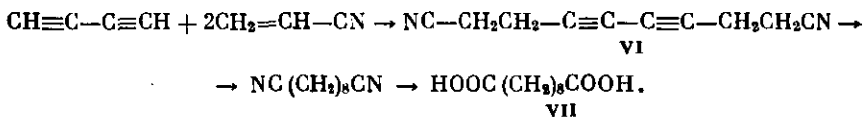
Амид II значительно более устойчив по сравнению с нитрилом I и может служить исходным соединением для синтеза гептадиин-4,6-овой кислоты (III). В обычных условиях щелочного омыления с выходом 44% из него получается гептадиин-4,6-овая кислота (III), при кратковременной обработке которой диазометаном на холоде с выходом 95% образуется ее метиловый эфир (IV). Выбранные условия этой реакции исключают возможность присоединения [531] диазометана к тройной связи, что часто мешает протеканию основного процесса. Гидрированием гептадиин-4,6-нитрила и последующим омылением можно получить энантиомерную кислоту (V) [597]:



Гептадиин-4,6-овая кислота и ее производные (нитрил, амид и метиловый эфир) представляют собой кристаллические продукты. Сама кислота и ее нитрил возгоняются при 40 и 50°C при 1 мм, а

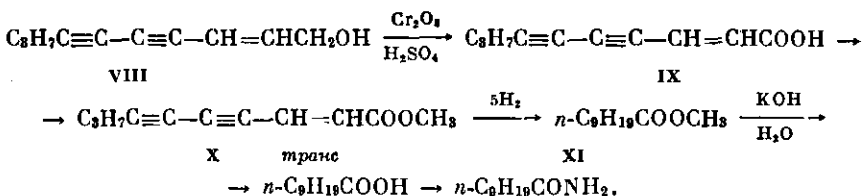
амид и метиловый эфир кристаллизуются из смеси бензола и тетрагидрофурана или из петролейного эфира соответственно.

Что касается присоединения к диацетилену двух молекул акрилонитрила, то, согласно патентной работе [597], оно происходит при 30—50°C. Гидрированием и омылением образующегося декадиин-4,6-динитрила-1,10 (VI) получают себациновую кислоту (VII):



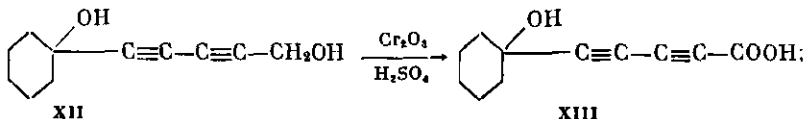
Получение кислот из диацетиленовых спиртов и гликолей

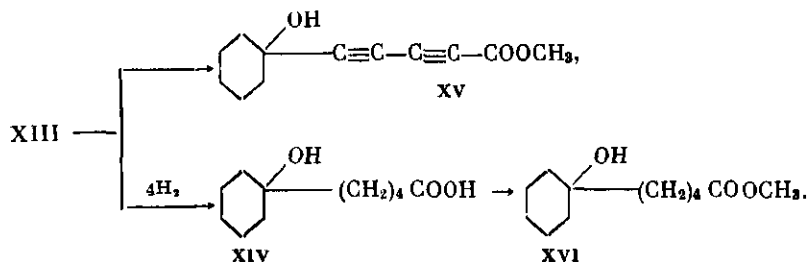
Диацетиленовые кислоты могут быть получены из первичных диацетиленовых спиртов путем их окисления. Так была получена *транс*-лахнофилловая кислота (IX) [613]. Децен-2-диин-4,6-ол-1 (VIII), синтезированный с помощью несимметричной окислительной димеризации пентина-1 и пентен-3-ин-1-ола-5, был окислен трехокисью хрома в серной кислоте в водно-ацетоновом растворе при 20°C [272, 874] в *транс*-*n*-децен-2-диин-4,6-овую кислоту (IX), которая без выделения обработкой диазометаном была переведена в *транс*-метиловый эфир (X) [613]:



Кислота IX неустойчива; ее метиловый эфир X легко гидрируется, превращаясь в эфир каприновой кислоты XI, из которого могут быть получены каприновая кислота и ее амид.

Подобным образом из диацетиленовых гликолей, содержащих одну первичную гидроксильную группу, можно получать оксикислоты диацетиленового ряда. Возможность такого синтеза показана на примере окисления первично-третичного диацетиленового гликоля (XII), полученного на основе диацетилена, в оксидиклогексилпентадиinovую кислоту (XIII) [351], которая при исчерпывающем гидрировании над 5%-ным Pd/CaCO₃ образует 5-(1'-оксидиклогексил)валериановую кислоту (XIV):

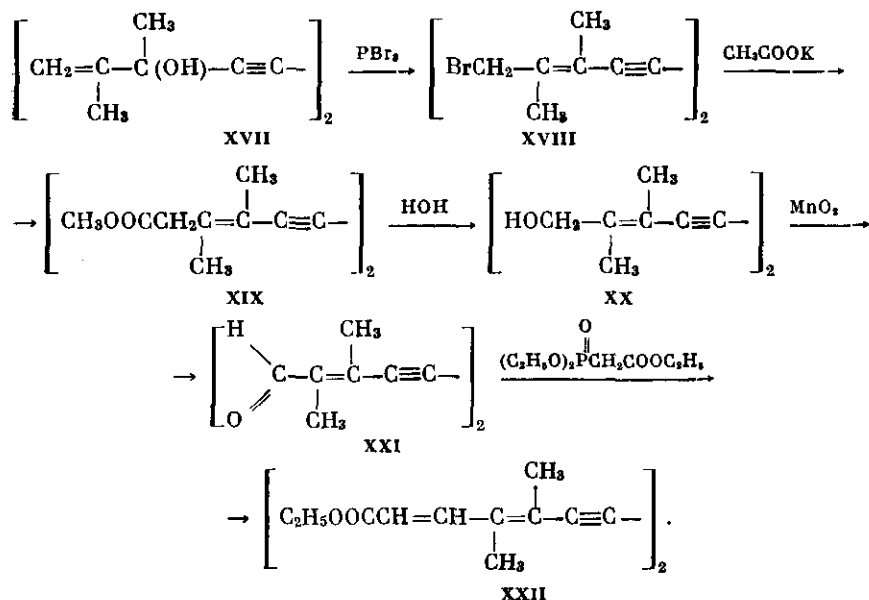




При обработке оксикислоты XIII и ее предельного аналога XIV раствором диазометана в эфире при 20°C с хорошим выходом получены метиловые эфиры этих кислот XV и XVI.

Оксикислоты типа XIII могут быть получены также карбоксилированием магнийбромпроизводных диацетиленовых спиртов [810] (стр. 187).

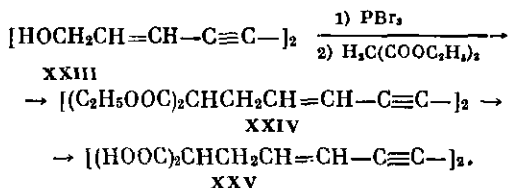
Эфиры непредельных дикарбоновых кислот с разветвленной цепочкой углеродных атомов (XIX, XXII) могут быть получены из дитретичного диацетиленового гликоля XVII по схеме [853]:



Исходным веществом в синтезе служил 2,3,8,9-тетраметилдекадиен-1,9-диин-4,6-диол-3,8 (XVII), который при взаимодействии с трехбромистым фосфором образует смесь дибромидов XVIII, дающую после обработки ацетатом калия диацетат XIX, омылением которого получают дипервичный гликоль XX. Гликоль окисляют двуокисью марганца в ацетоне, переводя его в диальдегид XXI, из которого при взаимодействии с эфиром карботоксиметилфос-

финовой кислоты получают диэтиловый эфир 4,5,10,11-тетраметилтетрадекатетраен-2,4,10,12-диин-6,8-диовой-1,14 кислоты (XXII).

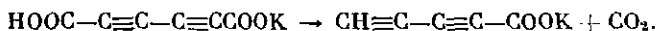
Тетракарбоновые кислоты диацетиленового ряда могут быть получены из дипервичных диацетиленовых гликолей обработкой их трехбромистым фосфором и последующей конденсацией с малоновым эфиром в присутствии алкоголята натрия [362]. Так, из *цис,цис*-гликоля XXIII получен *цис,цис*-тетраэфир XXIV, а из него — тетракарбоновая *цис,цис*-диендиновая кислота (XXV):



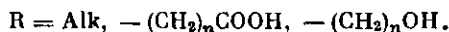
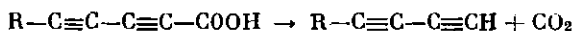
Отсутствие в реакционной среде циклических продуктов, образования которых можно было бы ожидать по аналогии с тем, как они образуются в случае подобных *цис*-винилацетиленовых систем, объясняется, по мнению авторов [875], симметричным распределением электронной плотности в тетраэфире XXIV, благодаря чему происходит уменьшение реакционной способности тройных связей и затрудняется реакция внутримолекулярного нуклеофильного присоединения.

Декарбоксилирование дикарбоновых кислот диацетиленового ряда

Диацетиленовые монокарбоновые кислоты могут быть получены из соответствующих дикарбоновых кислот декарбоксилированием незащищенной карбоксильной группы. Так при нагревании водного раствора соли гексадиин-2,4-диовой кислоты была получена пентадиин-2,4-овая кислота [2,870]:



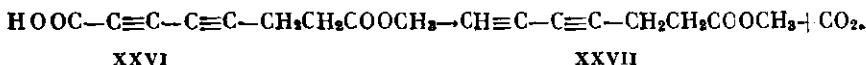
Эта реакция была распространена на различные полииновые моно- и дикарбоновые кислоты, а также на оксикислоты, и широко применяется как метод получения полииновых соединений [876]:



Реакция гладко протекает в диоксане или ацетоне при нагревании в присутствии сульфата двухвалентной меди и амина («тетраминсульфата меди»).

Для получения монокарбоновых кислот могут быть использованы также моноэфиры дикарбоновых кислот полиацетиленового и винилацетиленового рядов. На основе этой реакции разрабо-

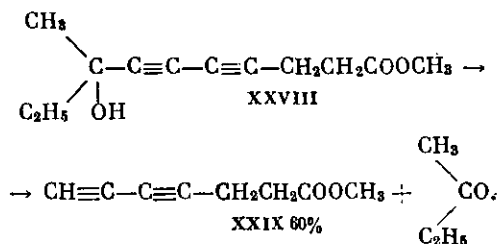
тот удобный метод декарбоксилирования полиацетилен- α -карбоновых кислот, позволяющий получать полиацетиленовые и винилдиацетиленовые кислоты со свободной этинильной группой (Держинский, Мавров, Кучеров [350, 362]). Например, декарбоксилированием метилового эфира октадиин-4,6-диовой кислоты (XXVI) с хорошим выходом был получен метиловый эфир гептадиин-4,6-овой кислоты (XXVII):



Реакция протекает в растворе ацетона в присутствии того же катализатора при 70°C.

Пиролитическое расщепление оксикислот диацетиленового ряда

Известно, что диацетиленовые соединения, содержащие третичную спиртовую группу, при нагревании в присутствии щелочных агентов легко отщепляют молекулу кетона, образуя соединения с незамещенной диацетиленовой группировкой [146, 336]. Это было использовано для получения диацетиленовых кислот из соответствующих оксикислот [349, 350, 362], например:

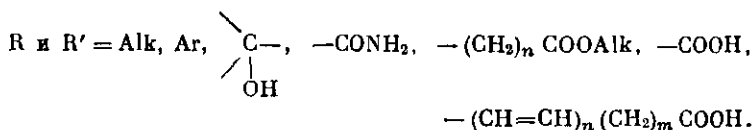
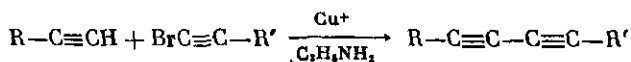


Так, при нагревании в присутствии каталитических количеств едкого кали метилового эфира 8-окси-8-метилдекадиин-4,6-овой кислоты (XXVIII) был получен эфир гептадиин-4,6-овой кислоты (XXIX). К сожалению вследствие жестких условий реакции метод пригоден ограниченно; некоторые оксикислоты в процессе пиролиза разлагаются полностью.

Получение диацетиленовых кислот из моноацетиленовых кислот или их производных

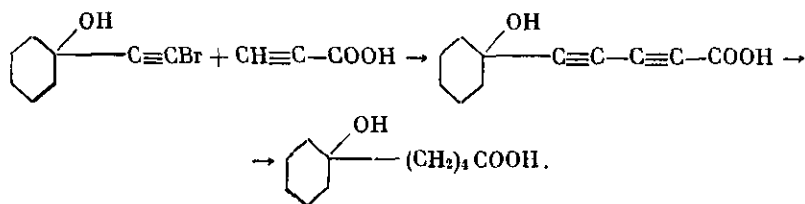
Несимметричная конденсация моноацетиленов

Метод синтеза несимметричных полиацетиленов конденсацией α -ацетиленов с 1-бромацетиленами [146, 336] применительно к синтезу диацетиленовых кислот также дает хорошие результаты [337, 339, 341]:

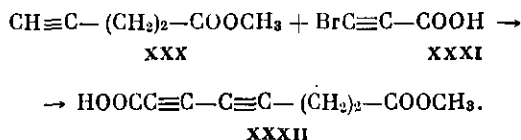


Так были синтезированы моно- и дикарбоновые кислоты, аминокислоты и их производные диацетиленового и винилацетиленового рядов. В качестве бромпроизводной компоненты могут быть использованы все приведенные в схеме функциональные производные.

В настоящее время метод широко применяется для синтеза моно- и дикарбоновых кислот и их производных [148], содержащих полииновую (до 6 сопряженных тройных связей) и винилполииновую цепочки [132, 148, 349, 350, 362]. Также из бромзамещенного ацетиленового спирта и пропиоловой кислоты была синтезирована 5-(1'-оксициклогексил)пентадин-2,4-овая кислота, выделенная с хорошим выходом [351]:



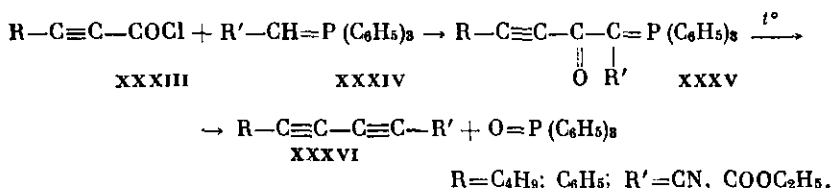
Используя этот метод, из метилового эфира пентин-4-овой кислоты (XXX) и бромпропиоловой кислоты (XXXI) с выходом 80% был синтезирован метиловый эфир октадин-4,6-диовой-1,8 кислоты (XXXII) [349, 362]:



В данном случае решающую роль играет температура реакции, что связано с устойчивостью бромпропиоловой кислоты. Подобным образом был синтезирован ряд гомологов диацетиленовых кислот типа $ROOC(CH_2)_2 C\equiv C-C\equiv C(CH_2)_n COOR$, $n = 0, 1, 2, 3$, и *транс*-децен-2-дин-4,6-диовая-1,10 кислота строения: $ROOCC\equiv CH-CH\equiv C-C\equiv C(CH_2)_2 COOR$.

Конденсации хлорангидридов α,β -ацетиленовых кислот с фосфоранами

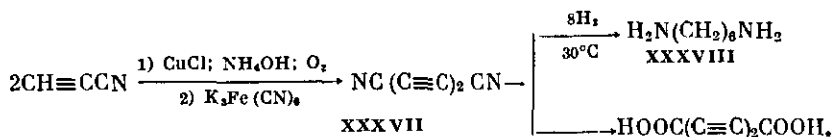
При взаимодействии хлорангидридов α,β -ацетиленовых кислот (XXXIII) с трифенилфосфоранами (XXXIV) образуются β -кето-алкилиденфосфораны (XXXV), пироллизом которых в вакууме получают производные диацетиленовых кислот (XXXVI) [355]:



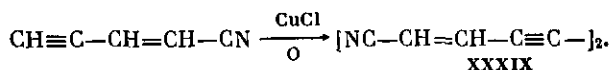
Несмотря на то, что выход промежуточных фосфоранов XXXV хороший, конечные продукты XXXVI выделяются с выходом не выше 30 %, что, по-видимому, связано с неустойчивостью их в условиях реакции (280—300°C).

Другие методы получения кислот диацетиленового ряда

Из общих методов синтеза полиацетиленовых соединений применительно к диацетиленовым кислотам можно использовать магнийорганический синтез [343] и реакцию окислительной конденсации [114, 249, 359, 367, 877, 878]. В последнем случае целесообразнее получать производные кислот [249, 611]. Так, димеризацией медной соли нитрила пропиоловой кислоты был получен динитрил гексадин-2,4-диовой кислоты:

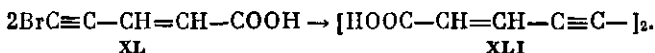


Димеризация протекает в присутствии $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в водной среде и приводит к динитрилу (XXXVII) с выходом до 36 % [249]. Динитрил XXXVII представляет собой кристаллическое вещество, сублимирующееся в токе углекислоты или азота; при комнатной температуре медленно разлагается, сохраняется при 0° С. Динитрил XXXVII может быть восстановлен в предельный 1,6-диаминогексаметилен (XXXVIII). Восстановление осуществляется над окисью платины (по Адамсу) под небольшим давлением в растворе уксусного ангидрида при 30° С. Подобным образом димеризацией нитрила пентен-1-ин-3-овой кислоты получен кристаллический динитрил дивинилдиацетиленового ряда XXXIX [533]:

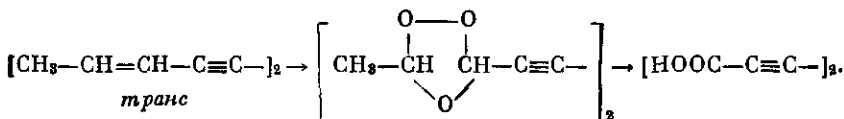


Диацетиленовые нитрилы, кроме использования их в синтезах кислот и их производных [351, 599], могут иметь важное практическое применение, так как известно [878], что ацетиленовые динитрилы используются для получения пламен со сверхвысокими температурами.

Иногда для получения дикарбоновых кислот диацетиленового ряда применяют побочную реакцию, имеющую место при окислительной конденсации по методу Ходкевича — Кадио, а именно, конденсацию бромпроизводных [338]. Так, из *транс*-5-бромпентен-2-ин-4-овой кислоты (XL) была получена диендиацетиленовая дикарбоновая кислота (XLI) практически с количественным выходом:



Дикарбоновые кислоты диацетиленового ряда могут быть получены из дивинилдиацетиленовых углеводов через озониды последних. Озонирование дивинилдиацетиленов гладко протекает в струе озона в растворе этилацетата при 0° С; образующиеся озониды в присутствии пергидроля легко распадаются с выделением диацетиленовых дикислот [113]:



Разложение лучше проводить в растворе диоксана при 50° С.

В качестве исходных веществ для получения диацетиленовых кислот могут быть использованы диацетиленовые ацетали. Возможность их окисления реагентом из азотной кислоты и перекиси водорода показана на примере диэтилового ацетала 5-фенилпентадиин-2,4-аля, из которого с небольшим выходом получена 5-фенилпентадиин-2,4-овая кислота [344].

Свойства диацетиленовых кислот и их производных

Диацетиленовые кислоты и их эфиры — жидкие или кристаллические вещества. Тетракарбоновые кислоты — высокоплавкие продукты. Кислоты со свободной ацильной группой неустойчивы в обычных условиях. Особенно малоустойчивы оксикислоты и кислоты, содержащие свободную винильную группу на конце цепи. Эти последние полимеризуются при слабом нагревании [362, 870, 871].

Кислоты диацетиленового ряда в настоящее время достаточно полно исследованы с помощью физических методов. Изучены их ИК-, УФ- и ЯМР-спектры [351, 362, 441, 517, 599, 810]. Для

Таблица 8
Спектры гептадин-4,6-овой кислоты и ее производных [354, 599]

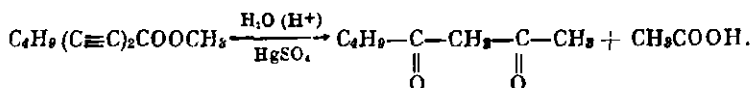
Соединение	ИК-спектр (в CHCl_3), см^{-1}	УФ-спектр (в спирте) λ_{max} , $m\mu$ (ϵ_{max})	ЯМР-спектр* (м. д.)				
			$\delta_{\equiv\text{CH}}$	$\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$	δ_{OH}	δ_{NH_2}	δ_{OCH_3}
$\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCN}_2\text{CH}_2\text{CN}$	2235, 2255, 3310	242,5 (200), 223,5 (290), 236,5 (300), 249 (180)	2,03	2,56	—	—	—
$\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCN}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	1640, 1655, 2230, 3190, 3290, 3360	242,5 (230), 223,5 (240), 237,5 (180), 249,3 (100)	1,89	2,47	—	3,60	—
$\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCN}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1725, 2235, 2500, 3100, 3315	242,5 (410), 223,6 (450), 236,5 (590), 251,2 (650)	1,95	2,55	14,42	—	—
$\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCN}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	1735, 2234, 3315	242,5 (325), 223,6 (375), 235 (400), 253,7 (325), 277,5 (350)	1,88	2,43	—	—	3,58

* Спектры ЯМР сняты в растворе CDCl_3 в присутствии тетраметилсилана на приборе РС-60.

многих диацетиленовых кислот и их производных, содержащих двойные связи, исследована геометрическая изомерия [441]. Превращения некоторых представителей природных полииновых кислот изучены с помощью соединений, меченных изотопом C^{14} [517]. При исследовании ЯМР-спектров гептадин-4,6-овой кислоты и ее производных — нитрила, амида и метилового эфира, обнаружена следующая закономерность: с уменьшением электроноакцепторных свойств функциональных групп от нитрильной к амидной и сложноэфирной сигнал ацетиленового протона сдвигается в сильное поле. На основании этих данных предполагается, что некоторые реакции перечисленных соединений, протекающие с участием протона при тройной связи, например конденсация с карбонильными соединениями, более легко должны проходить с гептадин-4,6-нитрилом, чем с другими производными [351, 599] (см. табл. 8).

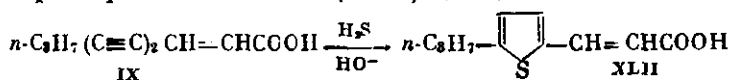
Химические превращения кислот

Диацетиленовые кислоты обладают всеми свойствами карбоновых кислот. Они образуют соли, эфиры, амиды и другие производные, которые являются более устойчивыми соединениями, чем сами кислоты, благодаря чему нашли применение в качестве промежуточных продуктов в синтезах и в качестве эффективных физиологически активных препаратов. Диацетиленовые кислоты могут быть прогидрированы частично или полностью [361, 362, 613, 810, 870, 879], а также восстановлены с помощью литийалюминийгидрида [362, 613, 871]. В условиях кислотной гидратации диацетиленов к ним присоединяются два моля воды и образуются β -дикетоны [723], например:



Реакция протекает при нагревании с кислым раствором сернокислой ртути в метаноле.

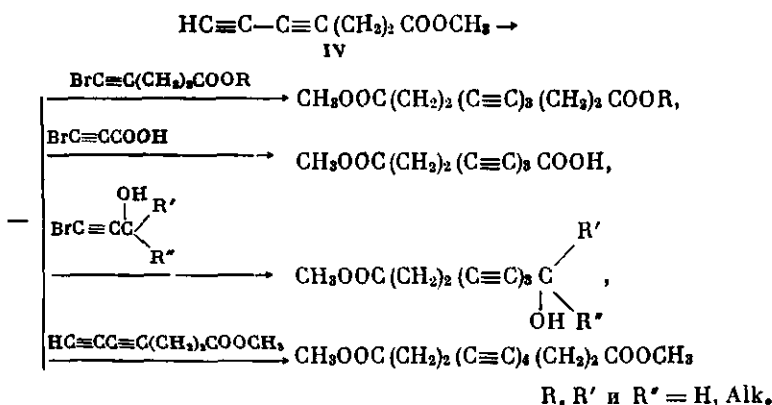
Следует отметить реакцию *транс*-лахнофилловой кислоты (IX) с сероводородом, происходящую в щелочной среде при комнатной температуре, в результате которой образуется *транс*-2-пропилтиофенакриловая кислота (XLII) [708]:



Эта реакция часто применяется при изучении биогенеза природных соединений тиофенового ряда.

Фрагмент гептадин-4,6-овой кислоты является составной частью молекул ряда природных полиацетиленовых соединений, продуцируемых некоторыми микроорганизмами [251]. Метилловый эфир гептадин-4,6-овой кислоты (IV) был использован в качестве исходного соединения для синтеза полиацетиленовых соединений,

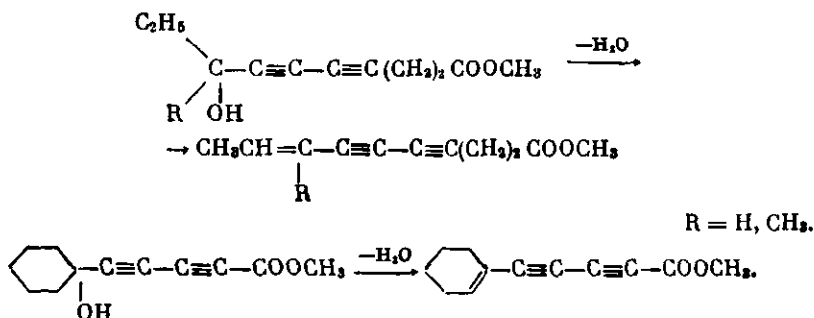
родственных природным [350]. С помощью конденсации по Ходкевичу — Кадно из IV были получены дикислоты и оксикислоты триацетиленового ряда, а путем окислительной димеризации синтезирован диметилловый эфир тетрадекатетраин-4,6,8,10-диовой-1,14 кислоты:



Большой интерес представляют диацетиленовые кислоты, содержащие еще одну функциональную группу, например дикарбоновые кислоты, оксикислоты, аминокислоты, и другие, найденные среди природных полиацетиленов [348]. Путем их превращений можно получать различные непредельные соединения, в том числе природные и близкие к ним вещества. К числу таких превращений относятся описанные выше декарбоксилирование дикарбоновых кислот и щелочное расщепление оксикарбоновых кислот диацетиленового ряда, а также их дегидратация и изомеризация.

Дегидратация диацетиленовых оксикислот

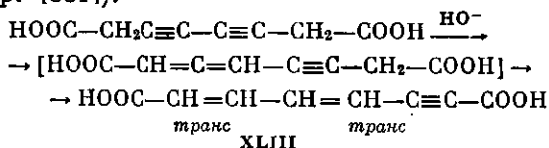
Эфиры оксикарбоновых кислот диацетиленового ряда, содержащие вторичную и третичную гидроксильную группы, при нагревании отщепляют молекулу воды и превращаются в эфиры кислот единакового ряда [349, 350, 810, 880]:



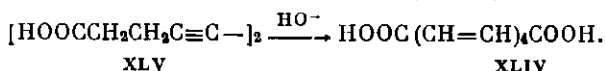
Реакция гладко протекает в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в растворе бензола. Особенно легко она происходит с оксиэфирами, содержащими третичную гидроксильную группу, и значительно хуже с соединениями, у которых вторичная гидроксильная группа удалена от диацетиленовой группировки. Так были получены дигидроматрикариевый эфир, идентичный природному, и его метиловый аналог. Аналогично протекает реакция с эфирами оксикислот триацетиленового ряда [362].

**Изомеризация диацетиленовых кислот
под влиянием щелочи**

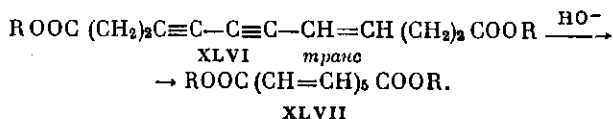
Дикарбоновые кислоты общей формулы $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{C}-]_2$ под влиянием водной щелочи претерпевают изомеризацию типа прототропной перегруппировки, превращаясь в сопряженные диениновые (XLIII) и тетраеновые (XLIV) дикарбоновые кислоты Джонс и сотр. [881]:



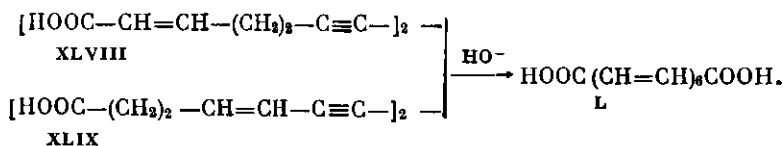
Реакция протекает в 10%-ном водном растворе едкого кали при 55° С. Если реакцию проводить в том же растворе при кипячении, то из декадиин-4,6-диовой-1,10 кислоты (XLV) получается декатетраен-2,4,6,8-диовая-1,10 кислота (XLIV):



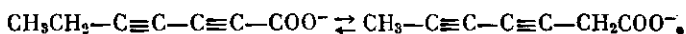
Аналогично изомеризуются диацетиленовые кислоты (в виде эфиров), содержащие двойные связи [362], например эфир *транс*-додecen-4-диин-6,8-диовой-1,12 кислоты (XLVI), из которого получен эфир пентаеновой кислоты (XLVII):



Эта реакция использована для синтеза природного пигмента, представляющего собой гексаендикарбоновую кислоту («кортикроцин») (L), исходными для которой могут служить кислоты XLVIII [881] и XLIX [362]:



Недавно описана катализируемая щелочью изомеризация типа прототропной перегруппировки в ряду монокарбоновых кислот [881a]:



Реакция протекает при кратковременном нагревании (5 мин.) в водном растворе (1*N*) едкого натра. Синтезированы возможные промежуточные продукты этой реакции и показана их способность изомеризоваться в конечный продукт. Изучена также кинетика реакции при 65° С.

Подобная изомеризация известна в ряду диацетиленовых производных антрацена [881b] и в ряду триацетиленовых дикарбоновых кислот [881в].

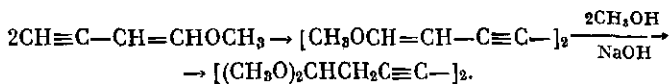
АЦЕТАЛИ И АЛЬДЕГИДЫ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Методы получения

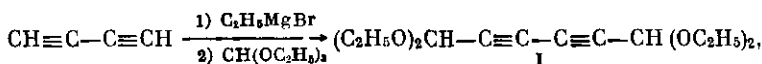
Диацетиленовые ацетали могут быть получены как из диацетиленовых, так и из моноацетиленовых соединений. В первом случае пользуются главным образом методом магнийорганического синтеза, во втором случае, кроме этого метода, используют конденсацию Ходкевича—Кадно.

Моноацетали можно получать из диацетилена и спиртов в кислой среде. Так, в результате присоединения двух или трех молекул метанола к диацетилену получают диметилвые ацетали β-метоксикротонового и ацетилуксусного альдегидов [398].

Тетраметилвый диацеталь октадин-3,5-диаля-1,8-получен из этиливинилметилового эфира при помощи окислительной димеризации его и последующего присоединения спирта в присутствии щелочи [882]:



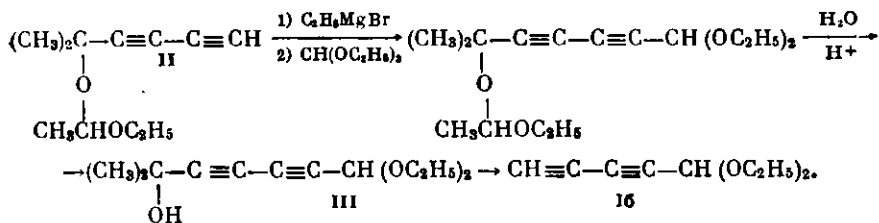
Наиболее удобным методом получения моно- и диацеталей диацетиленового ряда типа I, Ia, Ib является магнийорганический синтез из диацетилена или его гомологов и ортомуравьиного эфира [570, 571]:



Ia

Конденсация происходит в абсолютном эфире или бензоле при 15—20° С с последующим кипячением смеси. В качестве исходного вещества может быть взят получаемый из диацетилена 2-метилгек-

садин-3,5-ол-2 в виде ацетального производного II. Образующийся оксиацеталь III подвергается затем термическому расщеплению в присутствии щелочи [574]:

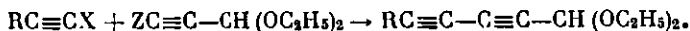


Диацетиленовые адетали могут быть получены окислительной димеризацией ацеталя пропаргилового альдегида [570, 883], однако из-за низкого выхода этот метод малопригоден. Лучшие результаты получаются при помощи магнийорганического синтеза, когда в качестве хлорпроизводной компоненты используют ацеталь хлорпропиолового альдегида [884], подобно тому как он применяется для конденсации с насыщенными магнийорганическими соединениями [885]. В данном случае реакцию проводят в среде тетрагидрофурана в присутствии каталитических количеств CoCl_2 [884]:

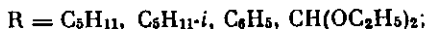


Попытка получения диацетиленовых ацеталей из мономагний-бромпроизводных ацетилена или фенилацетилена не удалась.

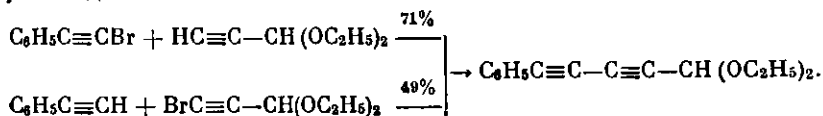
При синтезе диацетиленовых ацеталей и диацеталей при помощи реакции Ходкевича—Кадио [204] в качестве одной или обеих компонент реакции может применяться диэтилацеталь пропилового альдегида (IV) [343, 344, 886, 887]:



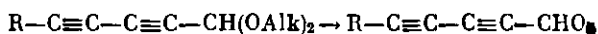
IV



Реакцию проводят в 30%-ном этанольном растворе метиламина в присутствии Cu_2Cl_2 . Во многих случаях этот метод дает хорошие выходы конечных продуктов. Особого внимания требует выбор растворителя, так как от него зависит направление реакции. В некоторых случаях вместо несимметричной конденсации полностью проходит димеризация исходного бромпроизводного [338, 887]. Кроме того, в синтезах диацетиленовых ацеталей исходный моноацетиленовый ацеталь невыгодно применять в качестве бромпроизводной компоненты [344]:

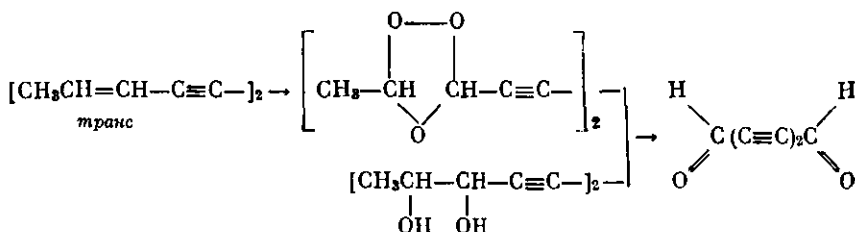


Для получения диацетиленовых альдегидов из соответствующих ацеталей последние подвергают омылению солянокислым водным раствором в диоксане при кратковременном нагревании [571, 884] или формолизу путем обработки формальдегидом при обычной температуре [344]:

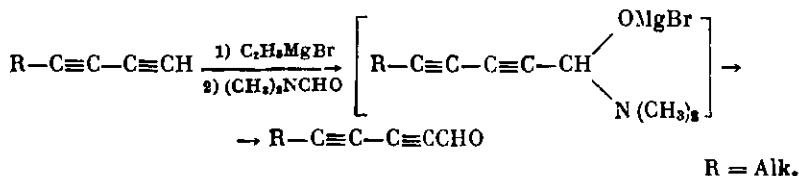


Несмотря на мягкие условия этих реакций выходы альдегидов невелики, что связано с их малой устойчивостью в этих условиях.

Кроме ацеталей исходными для получения альдегидов диацетиленового ряда могут служить и другие диацетиленовые производные. Простейший представитель диацетиленовых диальдегидов гексадин-2,4-диаль-1,4 получен восстановительным расщеплением при помощи цинковой пыли озонидов дипропенилдиацетиленов, а также расщеплением диацетиленового α -гликоля иодной кислотой [113]:



Наиболее эффективным методом получения моноальдегидов диацетиленового ряда является прямой синтез из монозамещенных гомологов диацетиленов конденсацией их магниибромпроизводных с диметилформамидом [251, 611, 612]:



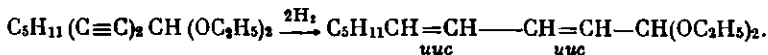
Конденсацию проводят в сухом эфире при температуре от $-10^\circ C$ до комнатной. Выход 5-алкилпентадиин-2,4-алей $\sim 36\%$.

Большинство представителей известных диацетиленовых альдегидов — малоустойчивые соединения и выделены главным образом в виде кристаллических производных или без выделения использованы в синтезах.

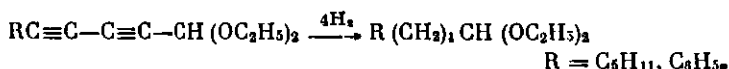
Химические свойства ацетидов и ацеталей диацетиленового ряда

Гидрирование диацетиленовых ацеталей

Диацетиленовые ацетали могут быть гидрированы над катализатором Линдлара. В присутствии хинолина реакция останавливается после присоединения двух молей водорода [887]:

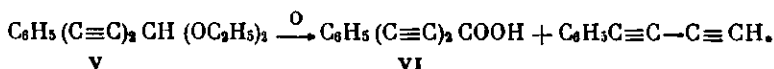


Однако выход 2,4-*цис,цис*-декадиенала невелик; из смеси продуктов выделен в небольшом количестве ацеталь 2-*транс*-деценаля. Гидрирование диацетиленовых ацеталей по Адамсу протекает до образования предельных ацеталей, выделяемых с хорошим выходом:



Окисление диацетиленовых ацеталей

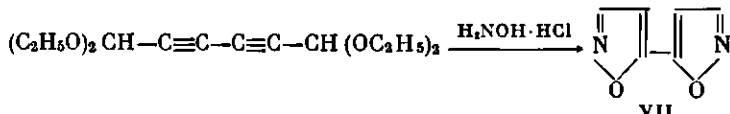
Ацетали диацетиленового ряда могут быть окислены до диацетиленовых кислот. Так, при окислении диэтилового ацетала 5-фенилпентадин-2,4-аля (V) перекисью водорода с азотной кислотой в растворе уксусной кислоты была получена 5-фенилпентадин-2,4-овая кислота (VI) [344]:



Выход кислоты VI в этих условиях не превышает 15%, что, по-видимому, связано с ее декарбоксилированием в процессе окисления, так как в больших количествах при этом образуется фенилдиациетилен. Несмотря на это, реакция заслуживает внимания как метод перехода от доступных в настоящее время диацетиленовых ацеталей к кислотам диацетиленового ряда.

Образование 5,5'-дизоксазола из ацеталей

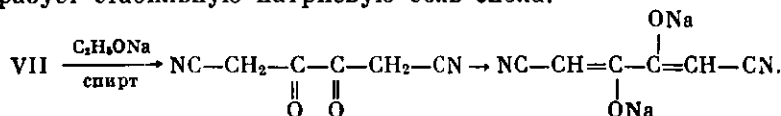
При обработке диэтилового ацетала гексадин-2,4-диля 1,6-гидрохлоридом гидроксиламина образуется 5,5'-дизоксазол (VII), выделенный с очень хорошим выходом [570]:



3,3'-Изомер образуется в незначительном количестве.

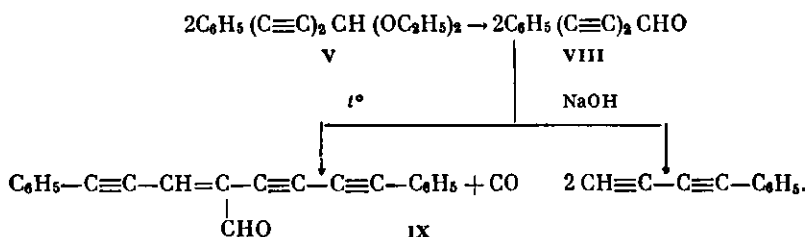
5,5'-Дизоксазол — кристаллическое вещество, растворимое в обычных органических растворителях, обладает свойствами изоксазолов со свободным положением 3, например, изомеризуется под

влиянием алкоголята натрия в неустойчивый дикетодинитрил и образует стабильную натриевую соль енола:



Гомоконденсация 5-фенилпентадин-2,4-аля-1

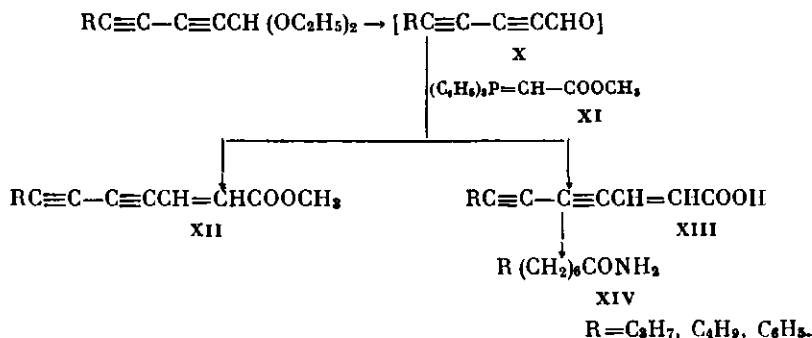
Попытка выделения 5-фенилпентадин-2,4-аля-1 (VIII) из раствора, полученного после формолиза ацетала V, не привела к желаемому результату, однако при этом наблюдались интересные превращения альдегида VIII. При прибавлении большого избытка щелочи к раствору альдегида VIII был получен фенилдиациетилен (39%), а при отгонке в вакууме муравьиной кислоты от того же раствора альдегида выделен 1,8-дифенил-4-формилотен-3-триин-1,5,7 (IX) [344]:



Совершенно очевидно, что альдегид IX образуется в результате конденсации двух молекул исходного альдегида с элиминированием окиси углерода. Альдегид IX, выделенный с хорошим выходом, представляет собой устойчивое кристаллическое вещество.

Конденсация диацетиленовых альдегидов с карбометоксиметилентрифенилфосфораном

Подобно моноацетиленовым альдегидам [132] диацетиленовые альдегиды X вступают в реакцию конденсации с карбометоксиметилентрифенилфосфораном (XI) [344, 571] и образуют эфиры или кислоты винилдиациленового ряда (XII и XIII):

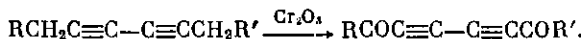


В реакцию берут ацетали, которые переводят в альдегиды X, а эти последние без выделения вводят в конденсацию с XI. Альдегиды для этого могут быть получены как омылением ацеталей солянокислым водно-диоксановым раствором при нагревании, так и формолизом при обычной температуре [888]. В первом случае конденсацию с фосфораном XI проводят в бензольном растворе при кипячении и получают эфиры XII, выделенные с хорошим выходом [571]. Так, из октадин-2,4-аля (X, R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$) был получен метиловый эфир *транс*-декаен-2-дин-4,6-овой кислоты (XII, R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$) — эфир лахнофилла [361]. Во втором случае после формолиза для нейтрализации смеси добавляют триэтиламин и конденсацию с фосфораном проводят в большом избытке последнего в абсолютном спирте; при этом с выходом 41 % получают *транс*-7-фенилгептаен-2-дин-4,6-овую кислоту (XIII, R = C_6H_5) [344], которая была превращена в амид 7-фенилгептановой кислоты (XIV).

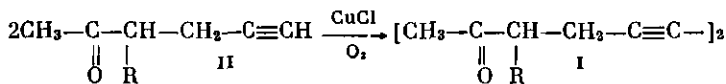
Диацетиленовые альдегиды X — очень нестойкие соединения и в большинстве случаев выделены в виде кристаллических производных. В чистом виде выделен гексадин-2,4-аль-1 (X, R = CH_3) [571].

КЕТОНЫ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Диацетиленовые diketоны могут быть получены окислением α,ω -метиленовых групп в молекуле диацетиленовых углеводов [163]:

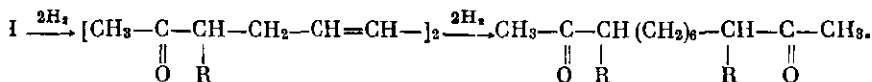


Симметричные diketоны типа I синтезируют при помощи окислительной димеризации незамещенных моноацетиленовых кетонов II [889, 890]:



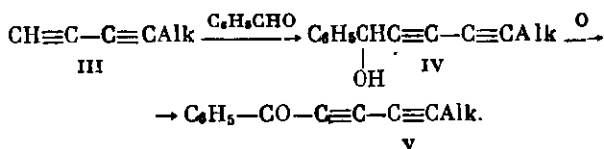
R = H, Alk.

Выходы додекадин-5,7-дионов-2,11 достигают 95–96 %. Diketоны могут быть гидрированы частично или полностью до диеновых или предельных diketонов:



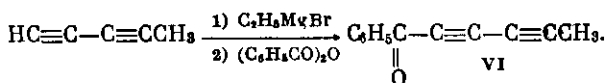
Исходными веществами для получения монокетонов диацетиленового ряда могут служить диацетиленовые углеводороды: монозамещенные диацетилены III или дизамещенные типа 1-фенилгексадина-2,4. Если исходными веществами служат моноалкилдиацилены, то сначала конденсацией их с альдегидами через

натрий- или магниорганические производные получают вторичные диацетиленовые спирты IV, которые затем окисляют в кетоны V [164, 891]:

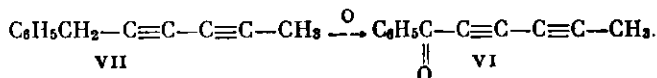


Окисление спирта IV можно проводить в присутствии хромового ангидрида, двуокиси марганца или других окислителей [131, 132, 164, 356, 858—859а, 861, 861а, 891]. Так, из метил- и *n*-бутил-диацетиленов синтезированы 1-фенилгексадин-2,4-он-1 (капиллин, VI) и его аналог V (Alk = C₄H₉) [891].

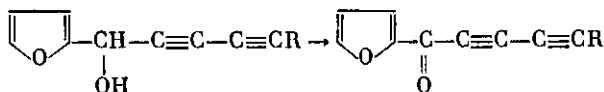
Капиллин может быть получен и непосредственно из метил-диацетилена путем магниорганического синтеза с бензойным ангидридом (Гусев и Кучеров [164]):



Несмотря на очень мягкие условия конденсации, выход кетона не превышает 16%. Если в качестве начального продукта используют дизамещенный диацетилен типа капиллена (VII), то его прямо окисляют хромовым ангидридом в растворе уксусной кислоты при небольшом нагревании и получают кетон VI [131, 163]:



Окислением фурилдиацетиленовых карбинолов активной двуокисью марганца при комнатной температуре получают некоторые фурилдиацетиленовые кетоны, выделяемые с высокими выходами [568а, 861а]:



R = Ar, тиенил-2, 2-метилпиридил-5.

Диацетиленовые кетоны этого типа являются довольно устойчивыми слабоокрашенными веществами, хорошо сохраняющимися на холоде.

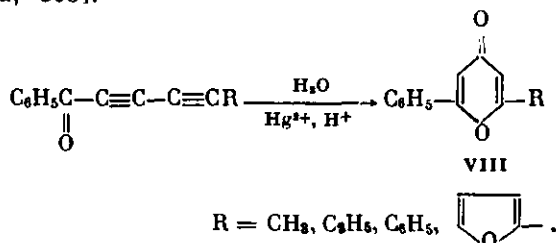
Кроме описанных методов получения диацетиленовых кетонов существует ряд специфических способов синтеза моноацетиленовых карбонильных соединений, которые в некоторых случаях могут быть применимы для синтеза их диацетиленовых аналогов [893а].

Известно, что соединения, содержащие сопряженную систему $-C \equiv C - C=O$, отличаются высокой реакционной способностью

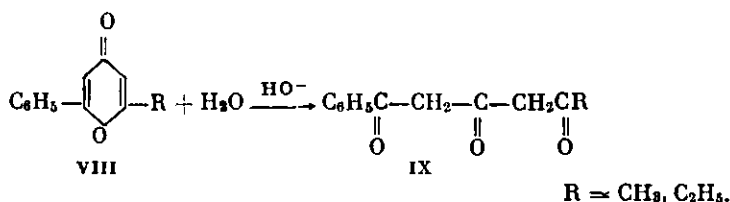
и служат исходными веществами в различных синтезах [892]. Это относится и к сопряженным кетонам диацетиленового ряда.

Из химических превращений диацетиленовых кетонов изучено их гидрирование над скелетным никелевым катализатором, взаимодействие с водой, первичными и вторичными алифатическими и ароматическими, а также циклическими аминами, аминокислотами, меркаптанами и сероводородом [675, 892а, 893].

Диацетиленовые кетоны типа капилина в кислой среде присоединяют молекулу воды и превращаются в замещенные γ -пироны (VIII) [892а, 893]:



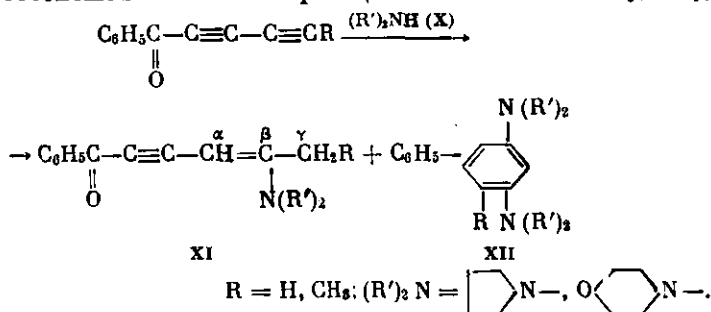
γ -Пироны — кристаллические вещества, устойчивые в обычных условиях, но в щелочной среде легко гидролизуются, превращаясь в β -трикетоны (IX) [892а]:



Реакция гидролиза гладко протекает в 90%-ном этаноле в присутствии едкого кали и используется для синтеза β -трикетонов (IX), выделяемых с хорошим выходом.

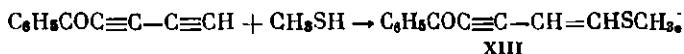
Диацетиленовые кетоны типа VI легко взаимодействуют с алифатическими, ароматическими и циклическими аминами [892а, 893]. Интересная реакция происходит с пирролидином и морфолином [892а]. Капилин и его этильный аналог — 1-фенилгептадин-2,4-он-1 взаимодействуют с этими аминами в растворе безводного тетрагидрофурана при комнатной температуре. Из продуктов реакции капилина с пирролидином (X, $(\text{R}')_2\text{N}=\square\text{N}-$) выделены 1-фенил-5-N-пирролидинилгексен-4-ин-2-он-1 (XI; $\text{R} = \text{H}, (\text{R}')_2\text{N}=\square\text{N}-$) и 3,5-ди-N-пирролидинил-1,1'-бифенил (XII; $\text{R} = \text{H}, (\text{R}')_2\text{N}=\square\text{N}-$), выход и соотношение которых

зависят от соотношения взятых в реакцию кетона и амина [892a]:

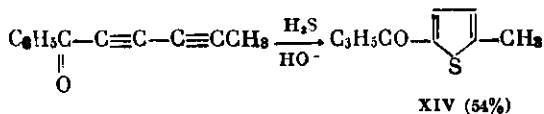


Изучение реакции показало, что вначале происходит присоединение циклического амина к удаленной от кетонной группы тройной связи и образование аминокетона енинового ряда (XI), который присоединяет вторую молекулу амина по второй тройной связи, что сопровождается циклизацией в ароматическое кольцо и превращением в бифенильное производное XII. Последний факт является особенно интересным, так как реакция происходит в очень мягких условиях, а возможность синтеза бифенильных производных на основе диацетиленовых кетонов может представлять и практический интерес. Авторы [892a] рассматривают описанную реакцию как внутримолекулярную конденсацию альдольного типа, имеющую общий характер, и допускают возможность различных нуклеофильных реакций γ-углеродного атома в системе β-циклоамино-α, β-ненасыщенных кетонов типа XI.

Диацетиленовые кетоны со свободной этинильной группой легко реагируют с меркаптанами в присутствии каталитических количеств едкого кали [675]:



Реакция проходит при прибавлении к охлажденному раствору исходного кетона в тетрагидрофуране, водного раствора едкого кали и приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров алкилтиоеениновых кетонов XIII. Замещенные диацетиленовые кетоны реагируют с сероводородом в щелочной среде, например, капиллин при этом образует 2-метил-5-бензоилтиофен (XIV) [708]:

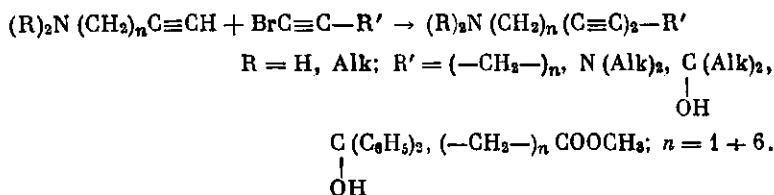


АМИНЫ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Получение диацетиленовых аминов

Подобно другим функциональным производным диацетилена диацетиленовые амины могут быть получены двумя путями: конденсацией соответствующих моноацетиленовых аминов (окис-

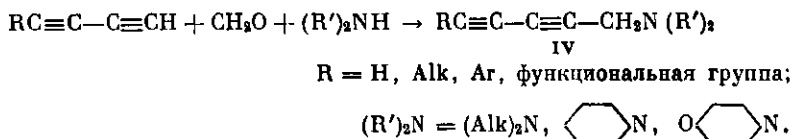
ацетиленовые амины, диамины, аминокспирты и аминоксиферы [146, 1836, 336, 337, 339, 341, 603, 608]:



К первичным аминам метод практически не применим; в этом случае аминогруппу необходимо блокировать (например, превращением амина в амид муравьиной кислоты), тогда становится возможным синтез ряда диацетиленовых аминокислот и их производных [341, 603].

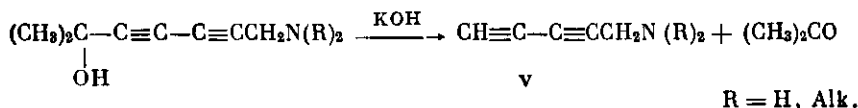
Синтез диацетиленовых аминов из производных диацетилена

Основным методом получения диацетиленовых аминов типа IV является реакция Манниха, в которую могут быть взяты как диацетиленовые углеводороды, так и их функциональные производные [50, 341, 594, 601—605, 786]:



Реакцию проводят при нагревании смеси амина, параформальдегида и диацетиленового соединения в толуоле при 75—80°С [601] или с формалином в диоксане при 40°С [341, 603], а также в присутствии солей меди [179, 604].

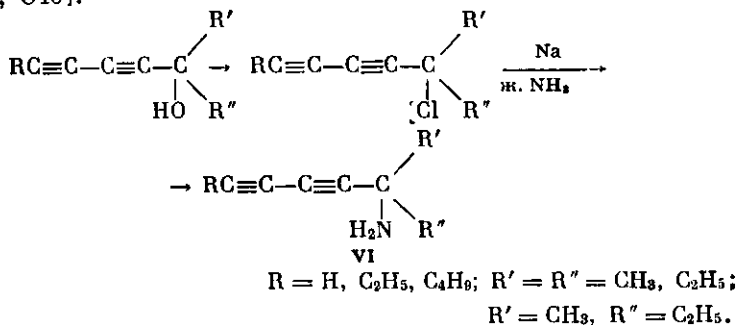
Амины такого типа, но содержащие свободную этинильную группировку (V), могут быть получены из *трет*-аминоспиртов диацетиленового ряда отщеплением в щелочной среде молекулы кетона [341, 603, 791]:



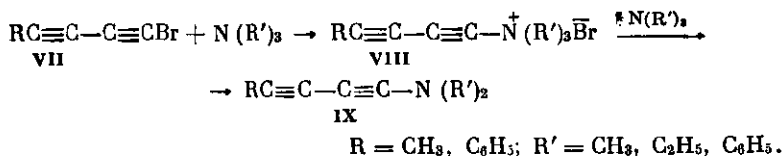
Реакцию проводят в присутствии едкого кали при нагревании в вакууме. Особенно хорошо реакция протекает с третичными аминами, с первичными — выход низкий.

Для получения аминов диацетиленовые спирты могут быть использованы и другим способом. Благодаря подвижности гидроксильной группы в диацетиленовых спиртах она легко обменивается на атом хлора; образующиеся диацетиленовые хлориды при

взаимодействии с амидом натрия в жидком аммиаке [841] превращаются в первичные амины VI, выделяемые с выходом до 54% [167, 839, 840]:



Диацетиленовые амины, в которых аминогруппа находится рядом с диацетиленовой группировкой (IX), получают из бромпроизводных диацетиленов (VII), образующих с третичными аминами четвертичные аммониевые основания (VIII), которые распадаются в избытке амина с выделением целевого продукта IX [1836, 896]:



Бромдиацетилены реагируют с аминами при 0°С в эфире; распад оснований VIII происходит легко и приводит к выходу диацетиленовых аминов до 50%.

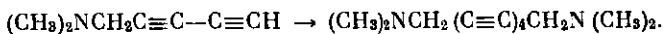
Свойства аминов диацетиленового ряда

Амины диацетиленового ряда, особенно незамещенные амины — очень реакционноспособные соединения и, кроме самостоятельного интереса (многие из них являются физиологически активными веществами), представляют собой удобные промежуточные продукты в синтезах более сложных соединений. Для этого могут быть использованы их превращения, происходящие по ацетиленовому водороду, по тройным связям, а у первичных аминов — по аминогруппе. В первом и во втором случаях для защиты аминогруппы исходный амин переводят в ацетат [897].

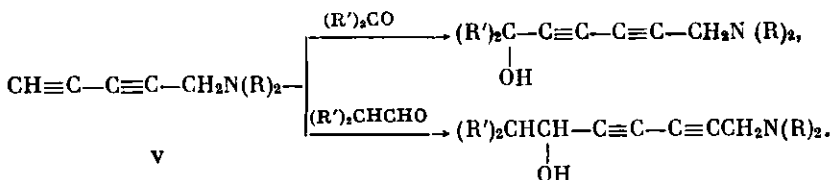
Реакции диацетиленовых аминов по ацетиленовому водороду

Диацетиленовая группировка с незамещенным атомом водорода в диацетиленовых аминах типа $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R})_2$ при $n = 0, 1, 2$ сохраняет характерные для нее свойства. Такие амины

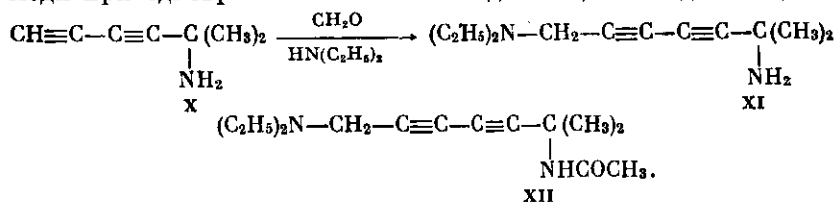
могут димеризоваться на воздухе в присутствии солей меди, образуя диамины тетраацетиленового ряда [341], например:



Амины диацетиленового ряда реагируют с карбонильными соединениями в присутствии щелочи, образуя азотсодержащие третичные и вторичные диацетиленовые спирты [50, 587, 891]:

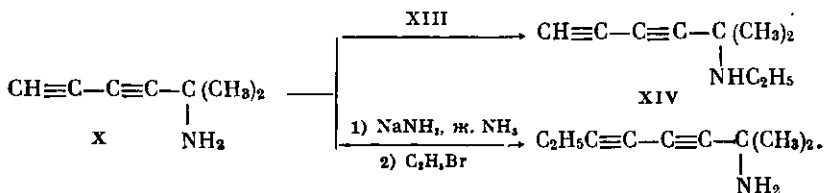


Однако аминоспирты диацетиленового ряда легче получаются из диацетиленовых карбинолов по реакции Манниха [594, 602—604, 786]. В обычных условиях реакции Манниха диацетиленовые амины, содержащие свободную этинильную группу, осмоляются. Эту реакцию удалось осуществить на примере 6-амино-6-метилгексацинна-1,3 (X) кратковременным кипячением его с параформом и диалкиламином в абсолютном бензоле в присутствии ацетата меди при одновременной отгонке выделяющейся воды [167, 897]:



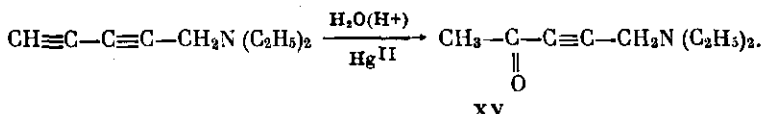
1-Диэтиламино-6-амино-6-метилгептадин-2,4 (XI) представляет собой жидкий продукт; он образует кристаллический ацетат XII, который может быть получен также из ацетата исходного амина по реакции Манниха в описанных условиях.

Заслуживает внимания реакция алкилирования диацетиленовых аминов [167, 897]. При нагревании первичного диацетиленового амина X с эфиром *n*-толуолсульфокислоты (XIII) в бензоле происходит алкилирование аминогруппы и образуется вторичный амин XIV. Алкилирование по ацетиленовому водороду удалось провести взаимодействием натрийпроизводного исходного амина X с бромистым этилом в жидком аммиаке:



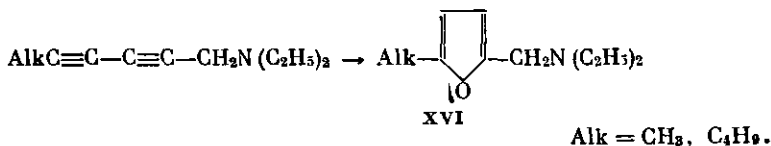
Гидратация]

Известно, что близость аминогруппы затрудняет гидратацию тройной связи [898]. Это позволило провести гидратацию диацетиленовых аминов типа V и IX избирательно, по удаленной от аминогруппы тройной связи, и получить ацетиленовые аминокетоны типа XV [723, 829], например:

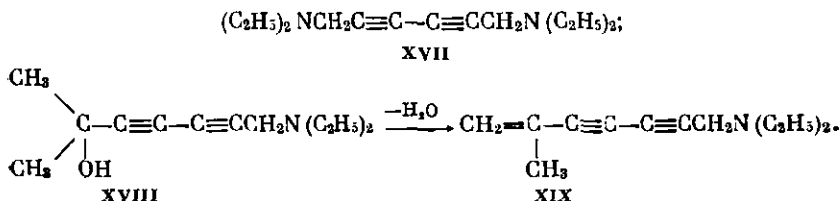


Реакция протекает в водном этаноле в присутствии сернокислой ртути при 60°С. В более жестких условиях происходит осмоление исходного амина.

При гидратации в описанных условиях аминов, полученных из гомологов диацетилена, вода присоединяется по обоим тройным связям и, по-видимому, через образование γ-дикетона, циклизующегося в 2-бутил-5-(диэтиламиногепил)фуран (XVI; Alk=C₄H₉-n), который и является конечным продуктом реакции:



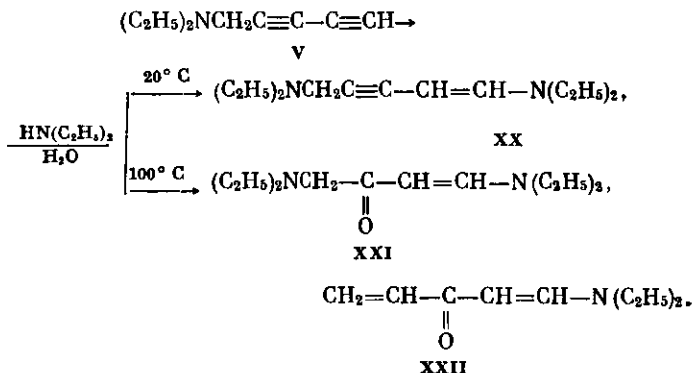
Что касается диаминов и аминоспиртов диацетиленового ряда, то они в условиях кислотной дегидратации оказались очень устойчивыми. При длительном кипячении реакционной смеси диамин XVII оставался без изменения, а аминоспирт XVIII претерпевал дегидратацию и превращался в 1-диэтиламино-6-метилгептаен-6-дин-2,4 (XIX) [723, 829]:



Присоединение вторичных аминов

Диацетиленовые амины со свободной этинильной группой в очень мягких условиях реагируют со вторичными аминами, присоединяя молекулу амина по конечной тройной связи [666].

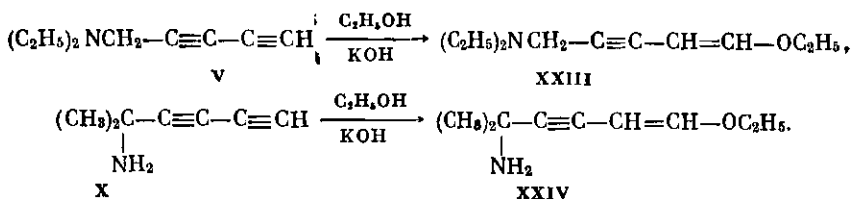
Эта реакция проведена на примере 5-амино-5-метилгексадина-1,3 (X) и 5-диэтиламинопентадина-1,3 (V; R = C₂H₅). Реакция с V происходит при обработке его 50%-ным водным раствором диэтиламина при комнатной температуре и приводит к образованию 1,5-бис-(диэтиламино)пентен-1-ина-3 (XX). При нагревании той же реакционной смеси, кроме присоединения амина, происходит гидратация второй тройной связи и частичное отщепление амина, в результате чего образуются диэтиламинovinилкетоны XXI и XXII:



К диметиламинопентадину-2,4 диметиламин присоединяется как в водной (при комнатной температуре), так и в безводной (при 100° C) среде, но гидратация образующегося диамина типа XX происходит уже при комнатной температуре.

Присоединение спиртов

Первичные и вторичные амины диацетиленового ряда (V и X) присоединяют спирты в присутствии едкого кали в спиртовой или водно-спиртовой средах, образуя алкоксиениновые амины XXIII и XXIV [641]:



В отличие от присоединения аминов в данном случае при проведении реакции в водно-спиртовой среде не наблюдалось сопутствующей гидратации и аминоэтинилвиниловые эфиры XXIII и XXIV были главными продуктами реакции.

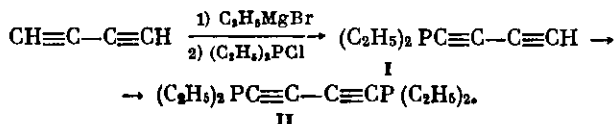
Имеется указание [899] на возможность присоединения меркаптанов к диацетиленовым аминам.

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

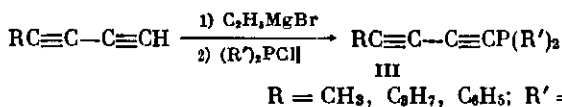
Диацетиленовые фосфорсодержащие соединения, в которых атом фосфора находится по соседству с тройной связью, синтезированы и изучены сравнительно недавно. В настоящее время известны диацетиленовые моно- и дифосфины (Ходкевич, Кадии и Вильемар [492, 576, 900]) и эфиры фосфиновых кислот (Ионин, Лебедев и Петров [475]).

Моно- и дифосфины

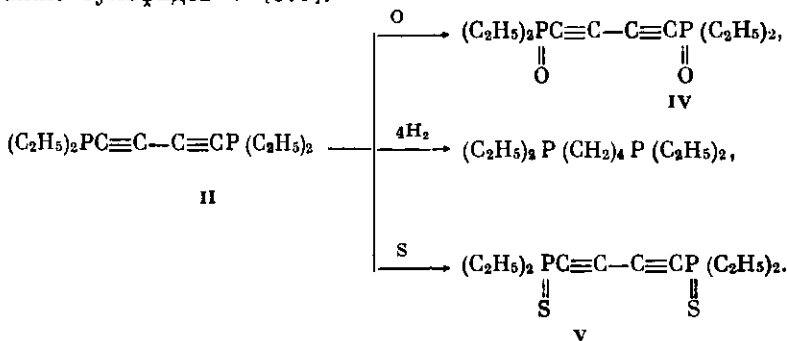
Диацетиленовые моно- (I, III) и дифосфины (II) получают из диацетиленов при помощи магнийорганического синтеза. В качестве второй компоненты этой реакции применяются триалкил- или трифенилхлорфосфины, реагирующие с магнийпроизводными в растворе тетрагидрофурана при -20°C [492, 576, 900]. С диацетиленом эта реакция протекает ступенчато и приводит к образованию моно- и дифосфинов (I, II):



Более гладко реакция осуществляется с гомологами диацети-
лена:


$$R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5; R' = C_2H_5, C_6H_5.$$

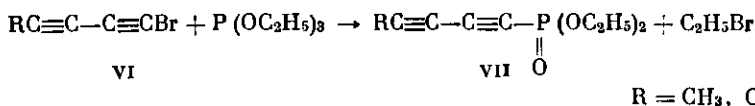
Диацетиленовые фосфины III, выделяемые с выходом до 78 %, представляют собой кристаллические вещества; исследованы их спектры и некоторые химические свойства. Фосфины I и II сполна гидрируются на Pd/CaCO₃, окисляются (H₂O₂ в растворе уксусной кислоты или ацетона), превращаясь в соответствующие оксиды IV. Сульфурирование их происходит в присутствии элементарной серы при кипячении в растворе сероуглерода и приводит к образованию сульфидов V [576]:



Сняты и изучены ИК-, УФ- и ЯМР-спектры диацетиленовых моно- и дифосфинов. Изучение ЯМР-спектров показало, что в диацетиленовых фосфинах, их окисях и сульфидах имеет место дальнейшее спин-спиновое взаимодействие между атомом фосфора и протонами [492], аналогично проявлению этого эффекта в ряду других монозамещенных производных диацетилена [491].

Эфиры фосфиновых кислот

Бромпроизводные алкилдиацетиленов (VI), получаемые из алкилдиацетиленов и гипобромитов калия [152], легко вступают в арбузовскую перегруппировку и образуют эфиры фосфиновых кислот, содержащие диацетиленовые радикалы VII [475]:



Так, из бромидов метил- и этилдиацетиленов получены 1-диэтилфосфонцента- и 1-диэтилфосфонгексадиины-1,3 (VII), представляющие собой жидкие продукты. На основании спектров ПМР сделано предположение о возможном существовании дальнейшей спин-спиновой связи Н—Р в молекулах диацетиленовых фосфонатов (VII), которая была обнаружена также в молекулах фосфорполиацетиленов [493].

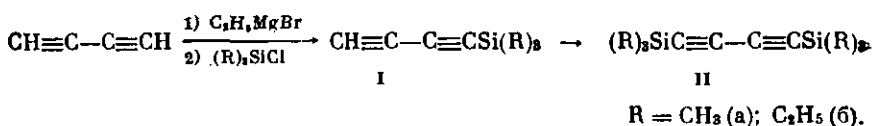
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Методы синтеза диацетиленовых соединений, содержащих атомы As, Ge, Ni, Pb, Sb, Si

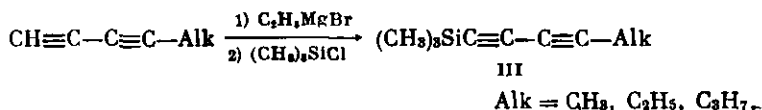
Кроме магнийорганических соединений, диацетилен образует элементоорганические соединения с кремнием, оловом, свинцом, германием, сурьмой, никелем и мышьяком. Эти соединения могут быть получены из диацетилена или его монозамещенных homologов при помощи реакции их магнийорганических или натрийпроизводных с триалкил(арил)галогенидами перечисленных элементов, а также взаимодействием диацетилена с гексаалкилди-станноксанами.

Элементоорганические соединения диацетиленового ряда могут быть получены не только из диацетилена, но и другими способами, среди которых наиболее распространены различные виды конденсаций моноацетиленовых соединений [313]. Первые кремнийорганические соединения диацетиленового ряда были синтезированы из диацетилена путем магнийорганического синтеза с триалкилкремнийхлоридами (Шихиев, Шостаковский, Какотен-

ко и Комаров [572, 811]). Оказалось, что при этом можно получать не только бис-(триалкилсилил)диацетилены (II), но и 1-триалкилсилилбутадины-1,3 (I) в качестве главного продукта реакции (Шаховской, Стадничук и Петров [574]; Шостаковский, Комаров и Бурнашова [573]):

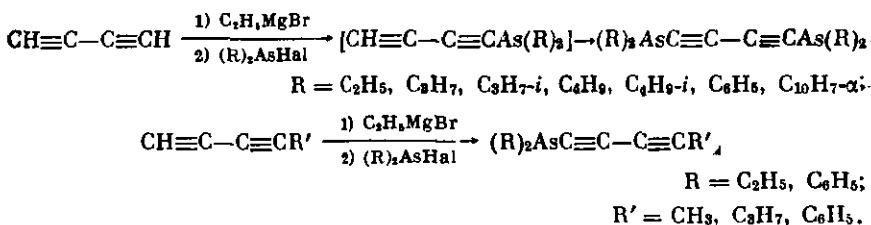


Реакция гладко протекает в серном эфире или тетрагидрофуране при 23—50° С. Подобным образом протекает эта реакция и с гомологами диацетилена [901]:



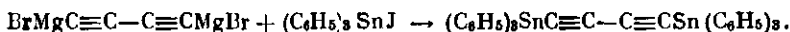
Так были получены с хорошим выходом 1-триметилсилилпента-, 1-триметилсилилгекса- и 1-триметилсилилгептадины-1,3 (III), представляющие собой малоустойчивые в обычных условиях вещества.

Аналогично из диалкил(арил)галогенидов мышьяка были синтезированы моно- и дизамещенные мышьякосодержащие диацетиленовые соединения [313, 575, 575a]:



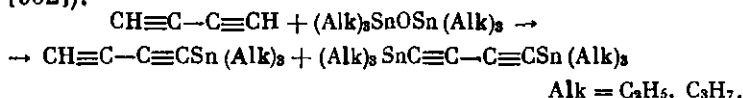
Из мышьякосодержащих диацетиленовых соединений со свободной ацетиленовой группой выделен 4-дифениларсиндиацетилен [575].

При помощи магнийорганического синтеза с участием диацетилена можно получать также диацетиленовые соединения свинца [465]. Конденсацией комплекса Йоичи диацетилена с трифенилиодоловом был синтезирован с выходом 35% 1,4-бис-(трифенилово)диацетилен — кристаллическое вещество с т. пл. 245° С [563]:

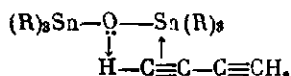


Для синтеза алкильных аналогов оловосодержащих диацетиленов были использованы гексаалкилдистанноксаны, реагирующие непосредственно с диацетиленом и образующие моно- и дизаме-

ценные оловоорганические соединения (Шостаковский и Комаров с сотр. [902]):

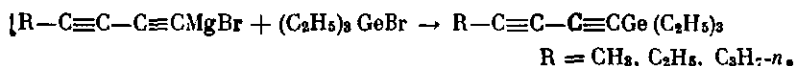


Реакция протекает в среде абсолютного эфира при охлаждении или при комнатной температуре. Так, из диацетилен и гексаэтилдистанноксана получены триэтилстаннилдиацетилен и бис-(триэтилстаннил)диацетилен, выделенные с выходом 50 %. Особенностью этой реакции является то, что она протекает автокаталитически, что характерно и для оловоорганических соединений. Механизм этой интересной реакции авторы [474, 902] объясняют с точки зрения донорноакцепторного взаимодействия неподеленных электронов атома кислорода с протоном диацетилена, с одной стороны, и взаимодействия π -электронов ацетиленовой связи с вакантными орбитами атома олова — с другой стороны. В результате этих взаимодействий происходит электрофильная атака атома кислорода протоном и реакция с диацетиленовым анионом:

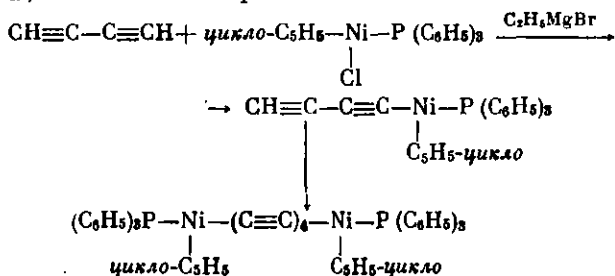


Триалкилстаннилдиацетилены представляют собой неустойчивые легко полимеризующиеся вещества.

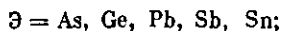
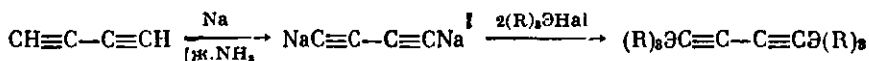
При помощи магнийорганического синтеза из алкилдиацетиленов и триэтилгерманийбромиды получены германийалкилдиацетиленовые углеводороды [760]:



Реакция протекает в эфире при охлаждении и последующем кипячении реакционной смеси и приводит к хорошему выходу продуктов. Недавно [313a] подобным образом из диацетилена и (трифенилфосфинциклопентадиенилникель)хлорида получено монопроизводное диацетилена, содержащее никель, из которого с помощью окислительной димеризации синтезирован соответствующий α, ω -бис-никельтетраин:

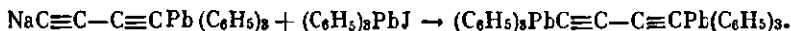
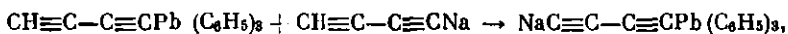
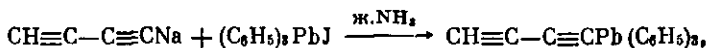


Моно- и дизамещенные элементоорганические соединения диацетиленового ряда могут быть синтезированы из моно- или динатрий(калий или литий)диацетиленидов и алкил- или арилгалогенидов германия, олова, свинца, сурьмы и мышьяка. Исходные моно- или динатрийдиацетилениды для этих реакций получаются как из диацетилена и натрия, так и из дихлорбутина и амида натрия в жидком аммиаке. Например, реакция с динатрийдиацетиленидом протекает в жидком аммиаке и приводит с хорошим выходом к дизамещенным элементоорганическим диацетиленам [313, 465, 473, 552, 562, 563, 903—906]:



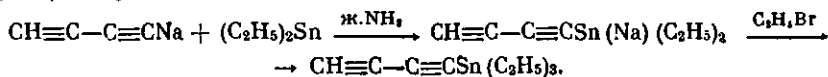
В некоторых случаях, например с триарилгерманийбромидом и триалкилкремнийгалогенидами, реакцию лучше проводить в растворе тетрагидрофурана, так как в жидком аммиаке эти соединения легко подвергаются аммонолизу [562].

Мононатрий-, монолитий- и монокалийдиацетилениды также реагируют с трифенилиодсвинцом и трифенилиодоолом в растворе жидкого аммиака [313, 465, 552, 563, 905]. Реакция может протекать ступенчато с образованием промежуточного металлического производного трифенилдиациленидсвинца, например [905]:



Выход моно- и дизамещенных свинецорганических диацетиленов можно регулировать соотношением исходных веществ. Если для получения натрийдиацетиленида используется амид натрия, то в избытке его получается исключительно дизамещенное элементоорганическое производное, образованию которого способствует также и более медленное введение в реакционную смесь двух молей трифенилиодсвинца. Выход монозамещенного свинецорганического диацетилена можно несколько повысить, проводя реакцию в избытке диацетилена или в избытке дихлорбутина с эквимолекулярным количеством трифенилиодсвинца. Проведение реакции в растворах диметилформамида, диметилсульфоксида и α -метилпирролидона показало, что эти растворители не имеют преимуществ перед жидким аммиаком. Описываемая реакция осуществляется в различных вариантах, в зависимости от свойств и доступности исходных веществ. При взаимодействии моноватрийдиацетиленида и диэтилолова образуется аддукт, который легко

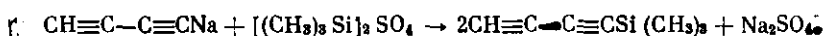
алкилируется, превращаясь в станный диацетиленового ряда [473, 907]:



Вместо мононатрийдиацетиленида в реакцию можно взять монобромдиацетилен, а вместо галогенида триалкилолова — его натриевое производное [473]:



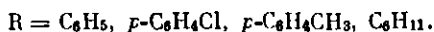
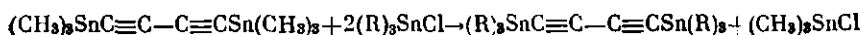
Мононатрийдиацетиленид реагирует также с *бис*-(триметилсилил)-сульфатом, образуя триметилсилилдиацетилен:



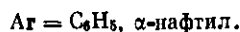
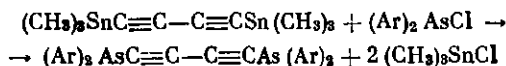
Реакция протекает в среде тетрагидрофурана [574] или в жидком аммиаке [573], но выход конечного продукта не превышает 25%. Монозамещенные свинец- и оловоорганические диацетилены очень чувствительны к свету, легко разлагаются с выделением диацетилена, а также конденсируются в симметрично дизамещенные производные [552]:



бис-(Триалкилолово)диацетилены выделяют свободный диацетилен лишь при нагревании с твердой щелочью, что свидетельствует о значительной прочности связи $\text{Pb}-\text{C}\equiv$ в этих соединениях. Высокая реакционная способность *бис*-(триалкилолово)-диацетиленов была использована для синтеза их менее доступных гомологов, а также диацетиленов, содержащих мышьяк. Например, при реакции *бис*-триметил- или *бис*-(трибутилолово)диацетиленов с триарилоловохлоридами в растворе бензола при 20°С образуются *бис*-(триарилолово)диацетилены, выделяемые с количественным выходом [904]:

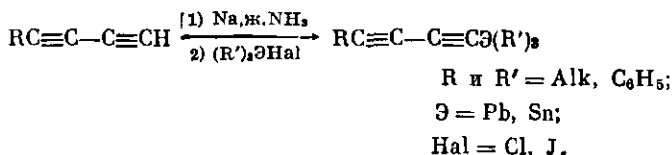


Аналогичной реакцией можно получить и производные, содержащие мышьяк. При взаимодействии *бис*-(триметилолово)диацетилена с дифенил- или ди- α -нафтилхлоридами мышьяка в растворе толуола при 80—90°С образуются соответствующие димышьякзамещенные:

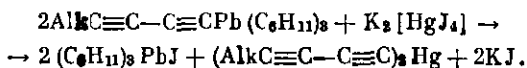


Подобно диацетилену, его монозамещенные гомологи реаги-

рукот с триалкил(арил)галогенидами свинца и олова [465, 473, 552, 563, 905]:



Получающиеся при этом элементоорганические соединения монозамещенных диацетиленов являются устойчивыми веществами. Например, распад с разрывом связи Pb—C≡ свинецорганических алкилдиацетиленов происходит лишь при действии на них щелочного раствора тетраидмеркурата калия:



Оловоорганические соединения алкилдиацетиленов могут быть получены также из бромпроизводных гомологов диацетилена и триалкилоловонатрия [473].

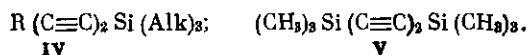
В отличие от реакции диацетиленов с триалкил(арил)галогенидами олова взаимодействие диацетиленов с гидридами последних приводит к присоединению гидридов по тройной связи исходных диенов и образованию оловосодержащих соединений бутенинового ряда [473, 709].

Свойства элементоорганических диацетиленовых соединений

Элементоорганические соединения, содержащие свободную этинильную группу, представляют собой очень неустойчивые, легко полимеризующиеся вещества. *бис*-Триалкил(арил)элементоорганические соединения диацетиленового ряда чаще всего кристаллические или маслообразные продукты. Большинство из них устойчивы при перегонке в вакууме, но легко полимеризуются при хранении в эксикаторе и разлагаются при температурах плавления, которые располагаются в пределах 110—290° С для всех веществ. Как моно-, так и дизамещенные элементоорганические диацетилены растворимы в бензоле, хлороформе, некоторые — в ацетоне. В воде, этаноле и петролейном эфире растворяются только при нагревании.

Замещенные диацетилены ряда трифенилолова, трифенилсвинца и трифенилсурьмы — кристаллические вещества, стабильные при хранении в обычных условиях. Не окисляются на воздухе и не разлагаются водой. Легко растворяются в эфире, бензоле, ацетоне, плохо растворимы в спирте и предельных углеводородах. Триэтилгерманийалкилдиацетилены — бесцветные жидкости, темнеющие при длительном хранении в стеклянных ампулах; изучены их ИК- и ЯМР-спектры [253, 760, 908, 909].

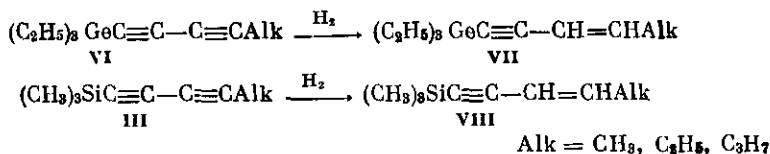
Диацетиленовые кремнийорганические соединения общей формулы IV — бесцветные жидкости, устойчивые при хранении на холоде, но осмоляющиеся при хранении в обычных условиях [901]. Для симметричных типа V и несимметричных типа IV кремнийсодержащих соединений диацетиленового ряда исследованы спектры поглощения [253, 461]:



При сравнительном изучении ИК-спектров сопряженных IV и несопряженных кремнийорганических соединений наблюдалось значительное понижение частоты колебаний кремнийацетиленовой связи в сопряженных диацетиленах, что приписывается [461] влиянию атома кремния. Это влияние проявляется в усиленном взаимодействии π -электронов $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи с d -орбитами атома кремния, который в данном случае проявляет электроноакцепторные свойства.

Каталитическое гидрирование

Гидрирование 1-триэтилгерманий- (VI) и триметилкремнийдиацетиленов (III) было осуществлено в присутствии катализатора Линдлара, а также Pd/CaCO_3 в метаноле. В том и другом случаях первая молекула водорода присоединяется по удаленной от гетероатома тройной связи, что приводит к образованию германий- или кремнийорганических соединений бутенинового ряда (VII, VIII) [760, 901, 910]:

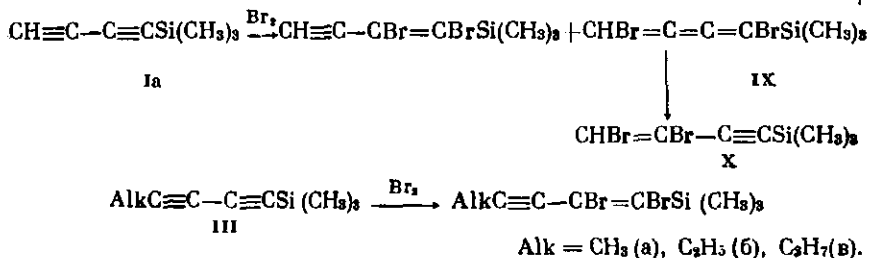


Такое направление присоединения первой молекулы водорода, по-видимому, определяется структурными факторами, вследствие которых затрудняется адсорбция, а следовательно, и гидрирование тройной связи, находящейся в α -положении к атому кремния [901]. Одновременно образуется значительное количество продуктов более глубокого гидрирования соединений VII и VIII по двойной связи и в положение 1,4, как это наблюдалось ранее [460].

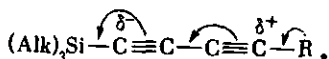
Бромирование триалкилкремнийдиацетиленов

Исследование условий и направления присоединения брома к сопряженным кремнийорганическим соединениям диацетиленового ряда представляет интерес, так как до некоторой степени дает возможность судить о распределении электронной плотности

в молекулах этих соединений. С этой точки зрения и было исследовано бромирование 1-триметилсилилбутадиина-1,3 (Ia), -пентадиина (IIa), -гексадиина (IIIб) и -гептадиина-1,3 (IIIв) (Шаховской, Стадничук и Петров [574]). При бромировании в растворе хлороформа при $-45 \div -50^\circ \text{C}$ в 100%-ном избытке исходного диацетиленов в темноте к первичным кремнийуглеводородам молекула брома присоединяется к замещенной кремнием тройной связи и только в случае триметилсилилбутадиина-1,3 оказалось возможным присоединение брома в положение 1,4. Образующийся при этом кумуленовый дибромид (IX) неустойчив и при перегонке изомеризуется в 3,4-дибром-1-триметилсилилбутен-3-ин-1 (X):



Полученные результаты показывают, что тройная связь, находящаяся в α -положении к атому кремния, обычно малореакционноспособная, в данном случае оказывается более активной, чем тройная связь, находящаяся в γ -положении к атому кремния. Следовательно, направление поляризации в момент реакции кремнийдиацетиленов (электрофильный механизм), по-видимому, является следствием d - π -сопряжения и может быть выражено так [574]:



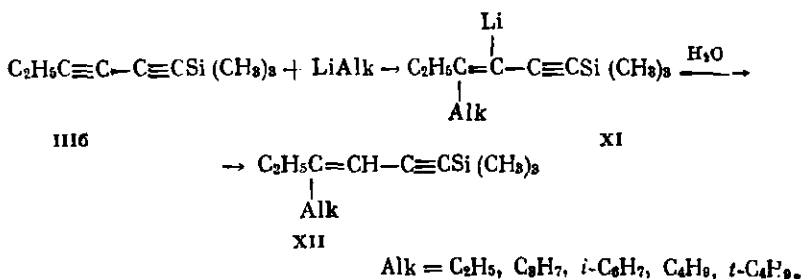
Электроноакцепторные свойства триалкилсилильной группы в момент электрофильной атаки, вероятно, превалируют над ее электронодонорными свойствами.

Взаимодействие литийалкилов с триалкилкремний- и триалкилгерманийдиацетиленами

Кремнийорганические соединения диацетиленового ряда реагируют с литийалкилами в очень мягких условиях (Шаховской, Стадничук и Петров [460]). В эфирном растворе при $-20 \div -10^\circ \text{C}$ эта реакция с 1-триметилсилилгексадином-1,3 протекает по двум направлениям.

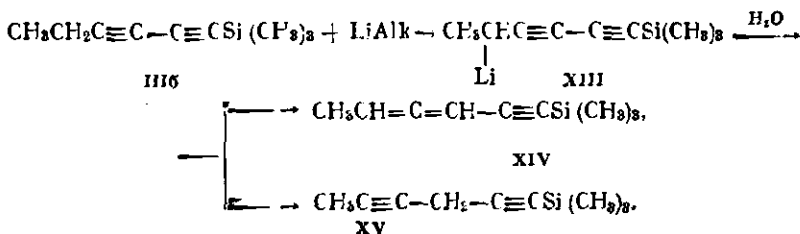
Направление I — присоединение литийалкилов по тройной связи, находящейся в γ -положении по отношению к атому кремния, и образование литийорганического соединения XI, которое пос-

ле гидролиза образует аддукт ениновой структуры XII [460]:



Присоединение литийалкила по удаленной от атома кремния тройной связи, по-видимому, является главным направлением реакции, что согласуется с предположением [574] о влиянии атома кремния на свойства α -этинильной группировки. Реакционная способность этой группировки понижается по отношению к атому лития благодаря частичному переходу π -электронов тройной связи на d -орбиту атома кремния. Вероятность присоединения по соседней с триметилсилильной группой тройной связи уменьшается также из-за пространственного экранирования ее этой группой. Следует отметить, что направление присоединения в этой реакции не зависит от природы радикала в литийалкиле. Полученные кремнийсодержащие ениновые углеводороды — устойчивые жидкости, перегоняющиеся при атмосферном давлении.

Направление II — изомеризация 1-триметилсилилгексадина-1,3 под влиянием литийалкила, происходящая путем металлизирования метиленовой группы, активированной соседством с тройной связью, в результате чего образуется литийорганическое соединение (XIII), которое при разложении водой превращается в изомерные исходному, кремнийсодержащие углеводороды алленовой (XIV) и несопряженной диацетиленовой (XV) структур [460]:



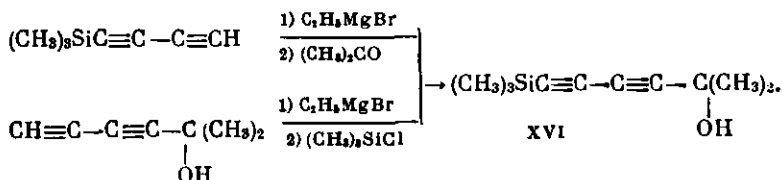
Что касается реакции германийуглеводородов диацетиленового ряда с литийалкилами, то последние присоединяются по удаленной от атома германия тройной связи германийуглеводородов значительно труднее, чем в случае их кремниевых аналогов.

Основным направлением взаимодействия 1-триметил- и 1-триэтилгерманийалкадинов-1,3 с литийалкилами является реакция

заместительного металлизации по метильной или метиленовой группе у тройной связи [460]. По относительной активности в реакциях присоединения литийалкилов диацетиленовые системы, в зависимости от природы элемента у тройной связи, авторы располагают в ряд $\text{Si} > \text{Ge} > \text{C}$.

Получение кремнийорганических каринолов диацетиленового ряда

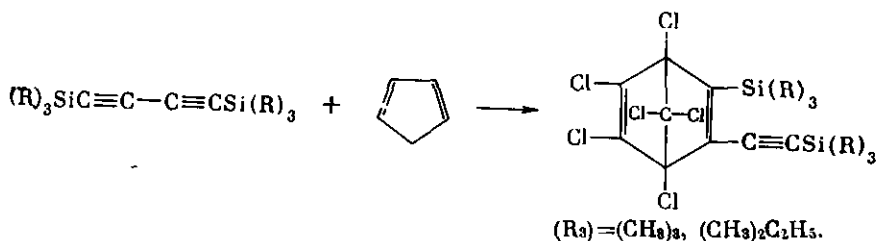
Незамещенные кремнийдиацетилены реагируют с карбонильными соединениями (метод магнийорганического синтеза), образуя кристаллические кремнийдиацетиленовые спирты [555, 573]:



6-Триметилсиллил-2-метилгексадин-3,5-ол-2 (XVI) можно получить и из 2-метилгексадин-3,5-ола-2 с триметилхлорсиланом [811].

Диеновый синтез с гексахлорциклопентадиеном

бис-(Триалкилсиллил)диацетилены оказались достаточно активными диенофилами в конденсации с гексахлорциклопентадиеном (ГХЦПД) [911]:

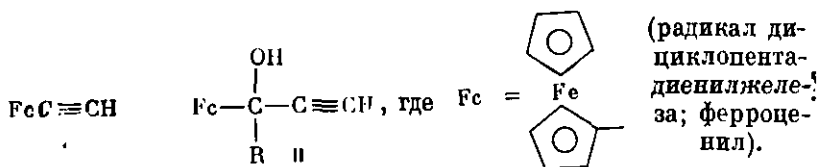


В обычных условиях (120–180° C) эта реакция протекает гладко, что свидетельствует о том, что атомы кремния, находящиеся в α-положении к тройной связи, не препятствуют диеновой конденсации. бис-(Триалкилстаннил)диацетилен не реагирует с ГХЦПД по схеме диенового синтеза в описанных условиях.

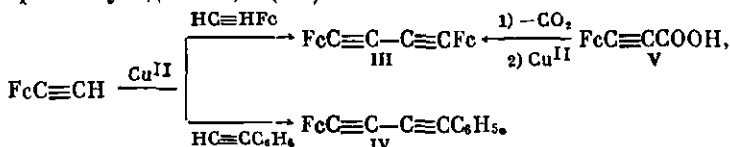
ФЕРРОЦЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Исследования химии ферроцена привели к открытию многочисленных реакций, на основе которых разработаны методы синтеза разнообразных ферроценовых производных, а также позволили установить ряд закономерностей, объясняющих высокую реак-

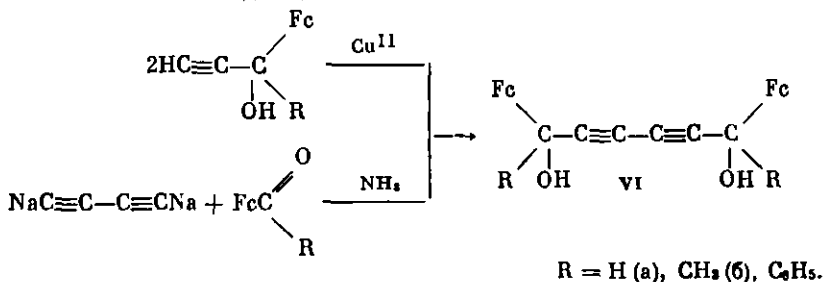
ционную способность этих соединений (Несмеянов с сотр. [912]). Интересными представителями замещенных ферроценов являются соединения со свободной ацетиленовой группой, например ферроценилацетилен (I), а также вторичные и третичные ферроценилацетиленовые спирты (II):



Эти соединения являются удобными исходными веществами для синтеза ферроценовых соединений диацетиленового ряда, так как легко вступают в реакцию окислительной димеризации в присутствии ацетата двухвалентной меди в смеси пиридина, метанола и эфира (Шлёгль и Мохар [913—917]). Так, димеризацией ферроценилацетилена получают 1,4-диферроценилбутadiин-1,3 (III), а окислительной конденсацией с фенилацетиленом — 1-ферроценил-4-фенилбутadiин-1,3 (IV):

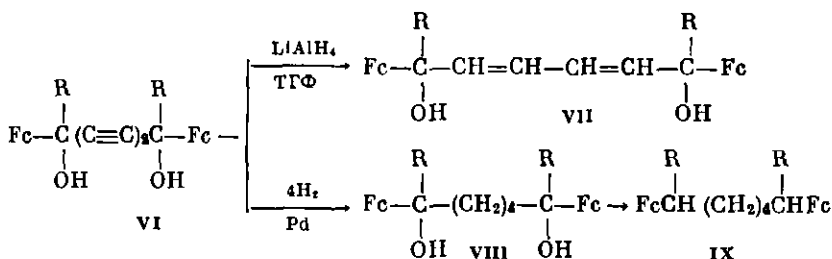


1,4-Диферроценилдиацетилен (III) может быть получен также из ферроценилпропиоловой кислоты (V) кратковременным нагреванием ее в смеси метанола и пиридина в присутствии порошкообразного ацетата меди [916]. Окислительной димеризацией ферроценилэтинилкарбинолов (II) получают с высоким выходом диацетиленовые гликоли VI [913]. Недавно ферроценосодержащие дивторичные и дитретичные диацетиленовые гликоли синтезированы конденсацией динатрийдиацетиленида с карбонильными соединениями ферроценового ряда [917a]. Так, из формил-, ацетил- и бензоилферроценов в присутствии тетрагидрофурана в жидком аммиаке получены 1,6-диферроценилгексадин-2,4-диола-1,6 (VI), что делает возможным осуществление синтеза описываемых соединений на основе диацетилена:



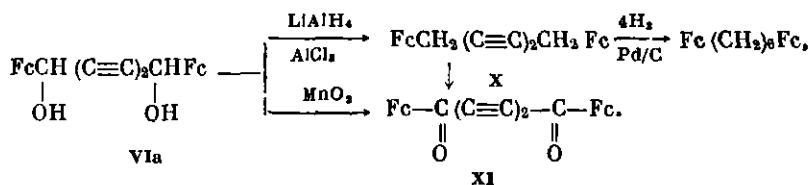
Диферроценилдиацетиленовые соединения III, IV и VI — устойчивые окрашенные вещества, хорошо кристаллизующиеся из различных углеводородов, благодаря чему были выделены изомеры гликоля VIb [913].

Частичное восстановление диацетиленовых гликолей VI при помощи LiAlH_4 дает возможность перейти к соответствующим гликолям диенового ряда VII, а гидрирование над Pd на угле в этаноле — к предельным диферроценовым гликолям VIII [913, 914]:



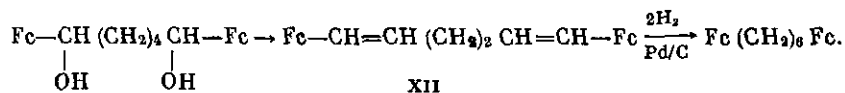
$\text{R} = \text{H}$ (а), CH_3 (б).

Однако в последнем случае гидрирование сопровождается медленно идущим гидрогенолизом обеих гидроксильных групп, что приводит к образованию предельных ферроценовых углеводородов IX. Гидрогенолиз дивторичных диацетиленовых гликолей происходит под влиянием LiAlH_4 и AlCl_3 в эфире при комнатной температуре, в результате чего получаются диферроценилдиацетилены (X) [914]:



Так, из 1,6-диферроценилгексадин-2,4-диола-1,6 (VIa) получен 1,6-диферроценилгексадин-2,4 (X), наряду с которым в результате окисления в нем α -метиленовых групп образуется диацетиленовый дикетон (XI). Этот дикетон можно получить с хорошим выходом прямым окислением гликоля перекисью марганца в хлороформе при комнатной температуре.

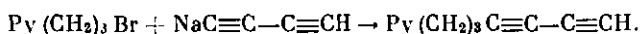
Дегидратация предельных гликолей приводит к получению не сопряженных диферроценилдиенов (XII):



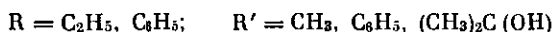
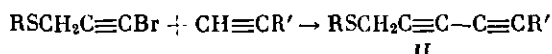
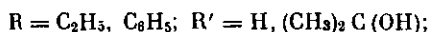
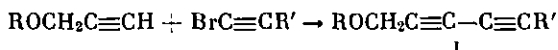
Реакция проходит при нагревании бензольного раствора гликоля в присутствии кислой окиси алюминия. На основе диферроценилгексадиндиолов (VI) могут быть получены и другие ненасыщенные производные ферроцена, в том числе триены и кумулены [914].

ДРУГИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИАЦЕТИЛЕНОВ

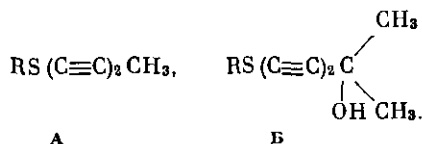
Заслуживают внимания малоизученные в настоящее время эфиры и тиозфиры диацетиленового ряда, а также диацетиленовые соединения со смешанными функциями: алкокси- и алкил(арил)тиоспирты. Для синтеза этих соединений в качестве исходных могут быть использованы натрийпроизводные диацетиленов [918, 919]. Например, при конденсации моноватриевого производного диацетилена с бромпропил-2-тетрагидропираниловым эфиром получен эфир диацетиленового ряда [920]:



Так же может быть получен ряд диацетиленов, содержащих одно или два пирановых, фурановых или других гетероцикла [567, 919, 921]. Симметричные диацетиленовые эфиры и тиозфиры типа $\text{RSC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSR}$ синтезируют при помощи реакций окислительной димеризации монозамещенных ацетиленовых эфиров или тиозфиров [922, 923]. Диацетиленовые эфиры и тиозфиры типа I и II получаются по реакции Ходкевича—Кадио из пропаргильных эфиров и тиозфиров [924]:

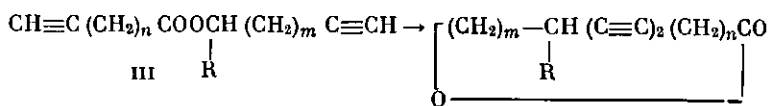


Реакция проходит в присутствии солей одновалентной меди и этиламина и приводит к хорошему выходу конечных продуктов. Так же были синтезированы и диацетиленовые тиозфиры типа А и тиоалкил(арил)диацетиленовые карбинолы типа Б:



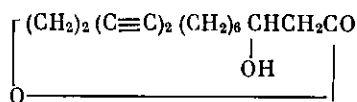
Из других кислородсодержащих соединений диацетиленового ряда следует отметить макроциклические лактоны и оксилактоны, полученные по модифицированному методу Эглинтонна из

ω , ω' -диацетиленовых эфиров (III) (Бергельсон, Шемякин и Молотовский [277, 284, 287]):



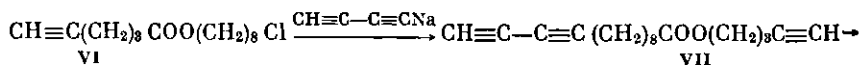
IV

$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; n = 4, 6, 8; m = 0, 1, 2, 8,$



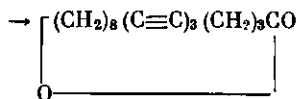
V

В отличие от известного метода [255], циклизация проводилась при большом разбавлении в кипящем 5%-ном растворе ацетата меди (до 1%) в смеси эфира с пиридином (1 : 3) и привела к хорошим выходам диацетиленовых лактонов (IV) и оксилактона (V). Подобным образом синтезированы три- и тетраацетиленовые макроциклические лактоны [285]. Поскольку атомы углерода три- и тетраацетиленовых группировок располагаются по прямой линии, их включение в макроциклическую систему возможно лишь при значительной величине цикла. В данном случае осуществлен синтез наименьших циклов этого типа, способных существовать без напряжения: 19-членного триацетиленового (VIII) и 24-членного тетраацетиленового (IX) лактонов. Исходными для синтеза этих соединений служили ω -ацетиленовые кислоты, получаемые конденсацией эфиров ω -галогеналкановых кислот (VI) с моноватриевым производным диацетилена в жидком аммиаке. Окислительной конденсацией сложных эфиров этих кислот (VII) в условиях высокого разбавления были получены полиацетиленовые лактоны VIII и IX:

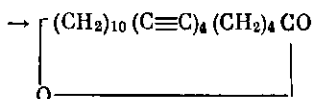
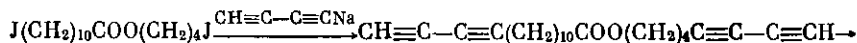


VI

VII



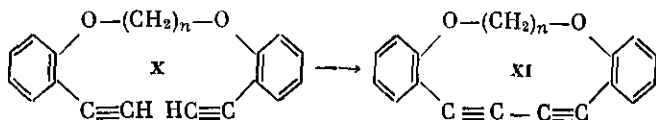
VIII



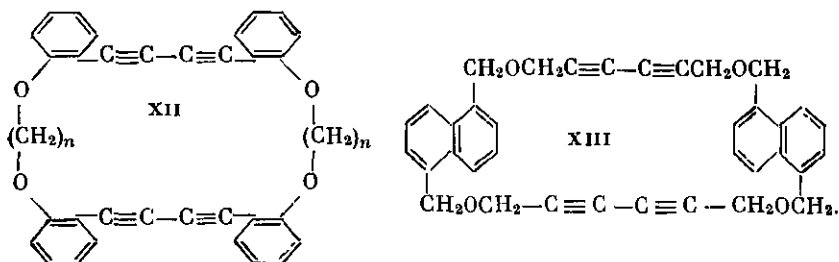
IX

Диацетиленовые циклические эфиры XI получены из ω, ω' -диаце-

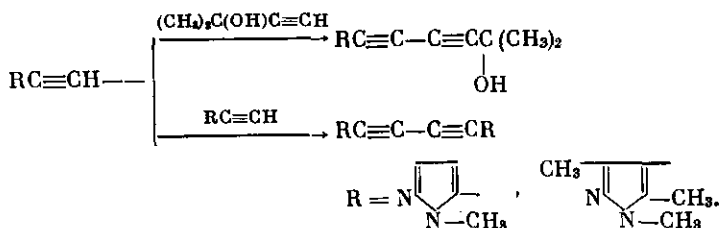
тиленовых эфиров X при помощи внутримолекулярной окислительной конденсации [784, 925]:



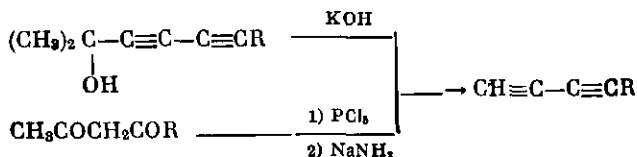
Наряду с основными продуктами XI в небольшом количестве образуются продукты бимолекулярной конденсации типа XII и XIII:



Полученные ИК- и УФ-спектры этих соединений обсуждены с точки зрения наличия в их молекулах пространственного взаимодействия. Гетероциклические производные диацетилена, например, ряда пиразолов, могут быть получены при помощи реакции Ходкевича — Кадио или дегидроконденсации из 4-этинилпиразолов [207]:

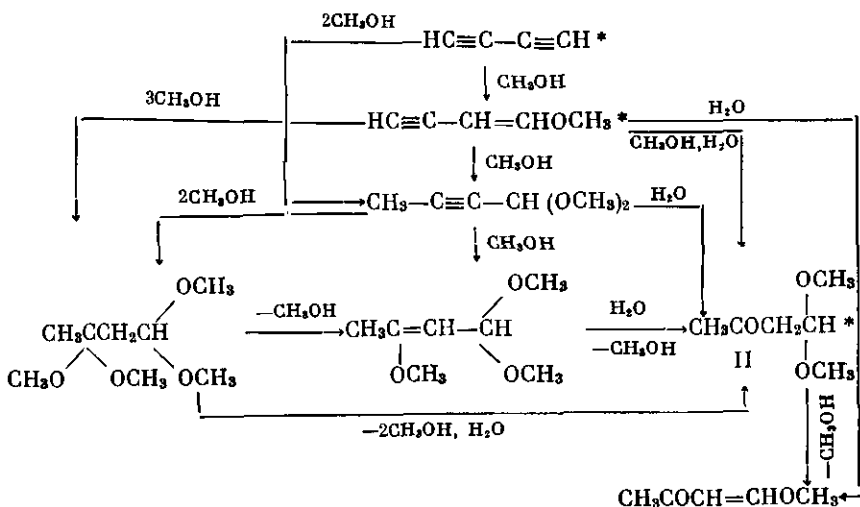


Монозамещенные диацетилены, содержащие пиразольное кольцо, образуются при распаде третичных диацетиленовых спиртов или из β-дикетоннов ряда пиразола [207]:



R см. выше.

Этинилвиниловые соединения типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{XR}$ (I) являются первичными продуктами превращений диацетиленов и благодаря высокой реакционной способности могут быть использованы в качестве исходных веществ в разнообразных синтезах. Этинилвиниловые эфиры этого типа в настоящее время производятся в промышленном масштабе [429а] и широко применяются не только в лабораторной практике, но и в производстве, например, диметилового ацетата ацетоуксусного альдегида (II) и его производных [116, 632а, 926]:



Из ацеталля ацетоуксусного альдегида (II) легко могут быть синтезированы разнообразные алифатические и циклические соеди-

261

нения, в том числе производные ряда пиридина, пиримидина, пиразола, изоксазола и др. [116, 632а, 926, 927].

Необычайная легкость и простота получения из диацетиленов некоторых других этинилвиниловых соединений (например, этинилвиниловых сульфидов и аминов), по-видимому, в недалеком будущем приведет к промышленному производству и этих продуктов.

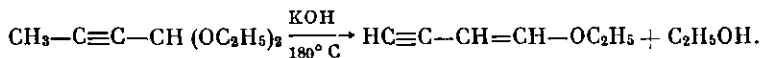
Получение этинилвиниловых соединений типа I

В главе II были рассмотрены реакции нуклеофильного и электрофильного присоединения различных реагентов к диацетиленам. Эти реакции, происходящие избирательно по одной из тройных связей, приводят к образованию ениновой системы. Поэтому все они могут быть использованы для синтезов этинилвиниловых соединений, содержащих различные гетероатомы по соседству с двойной связью. На основе некоторых из этих реакций разработаны методы синтеза этинилвиниловых эфиров [59, 117, 633], этинилвиниловых тиоэфиров [121, 123, 151а, 667, 669] и аминов енинового ряда [122, 124, 649, 653а, 655, 656а, 666]. Промышленный способ получения этинилвиниловых эфиров также основан на присоединении спиртов к диацетилену в щелочной среде [29, 705].

Очень перспективной как метод синтеза элементоорганических соединений енинового ряда является реакция диацетилена и его монозамещенных гомологов с моногидридом олова [473, 928], а также взаимодействие станнанолю и гексаалкилдистанноксанов с этинилвиниловыми эфирами и аминами [929].

Кроме этих общих методов синтеза ениновых соединений на основе диацетилена, в литературе известны и другие пути. Впервые этинилвиниловые эфиры типа I были получены из ацеталей тетрального альдегида.

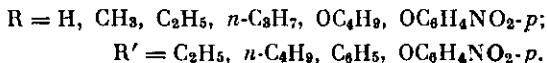
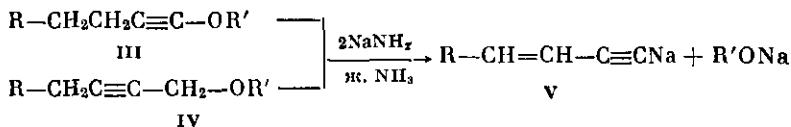
Метод основан на отщеплении молекулы спирта от ацетала при нагревании последнего в присутствии едкого кали [930] или амида натрия [705]:



Интересный путь для получения этинилвиниловых эфиров представляют прототропные перегруппировки замещенных ацетиленовых эфиров типа III и IV.

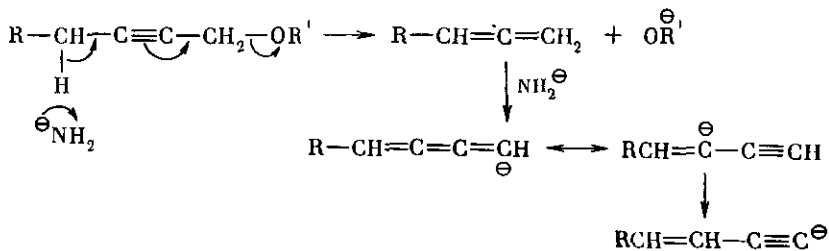
Подобно пропиниловым эфирам, которые при обработке амидом натрия в жидком аммиаке изомеризуются в пропаргиловые эфиры [930], соединения III и IV в этих условиях (2 моля амида натрия) превращаются в натрийпроизводные соответствующих алкенинов V с выделением алкоксидов натрия (Аренс и Брандсма [705, 931]). Метод использован для синтеза разнообразных

этилвиниловых соединений, выделяемых с хорошим выходом [705, 931, 932]:



Так, из 1,4-дибутоксипутиина-2 получен этинилвинил-*n*-бутиловый эфир, а из 1,4-ди-(*n*-нитрофенил)путиина-2 с *трет*-бутилатом натрия при 120° С получен *цис*- и *транс*-этинилвиниловый эфир *n*-нитрофенола [932].

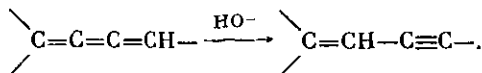
Механизм элиминирования молекулы спирта еще не изучен. Предполагается, что подобно тому, как это было установлено для пропилиловых эфиров [930], промежуточной структурой является кумуленовая структура, которая может образоваться из обоих типов исходных эфиров в результате прототропной перегруппировки [931]:



Исходными при получении этилвиниловых соединений могут служить и некоторые другие ацетиленовые эфиры, из которых получаются ениновые соединения, содержащие свободную этильную группу [489, 705].

Кроме перечисленных методов, для синтеза этинилвиниловых соединений применяется общий метод образования сопряженной ениновой системы, основанный на подвижности атомов водорода в метиленовых группах, находящаяся между кратными связями [933]. Для этого при помощи N-бромсукцинимиды обменивают эти водороды на атомы брома, а затем дегидробромируют, в результате чего возникает этинилвинильная группировка.

Одним из путей образования бутениновой системы может служить щелочная изомеризация бутатриенов, имеющих хотя бы один атом водорода [934]:

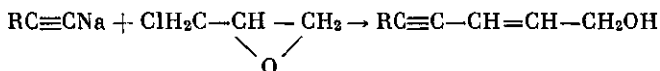


Так были получены *бис*-бутеины, содержащие антраценовый пикл. Реакция обнаруживается по быстрому изменению окраски реакционной смеси от синей к оранжево-желтой. Предполагается, что такое превращение необратимо [867].

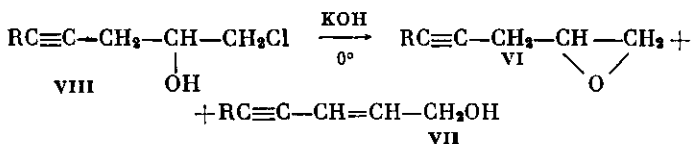
Из специфических методов синтеза этинилвиниловых соединений в литературе известны методы получения галогенидов, спиртов, гликолей, кислот, альдегидов и некоторых других производных енинового ряда. К числу таких методов относится синтез ениновых иодидов взаимодействием диодэтилена с ацетиленидами меди [935]:



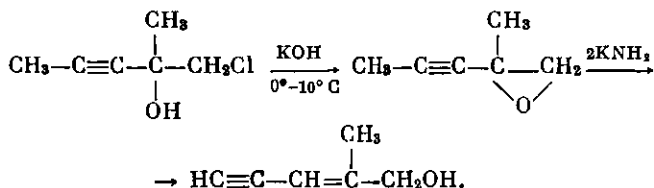
а также конденсация натрияацетилена с эпихлоргидрином в жидком аммиаке, в результате которой образуется пентен-2-ин-4-ол-1 или его гомологи [272]:



С гомологами эпихлоргидрина получают вторичные ениновые спирты $\text{RC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Несмотря на небольшой выход конечных продуктов, метод является общим для синтеза первичных и вторичных ениновых спиртов. Реакция протекает через образование α -окисей ацетиленового ряда с окисным кольцом в β -положении к тройной связи (VI), которые, как показали более поздние исследования [936, 937], способны изомеризоваться в щелочной среде с образованием ениновых спиртов VII. При обработке эфирных растворов хлоргидринов ацетиленового ряда (VIII) порошкообразным едким кали при 0°C выделены α -окиси (VI) и ениновые спирты VII. Последние могут быть в главном продуктом реакции, выделяемым с выходом до 75% [936, 937]:



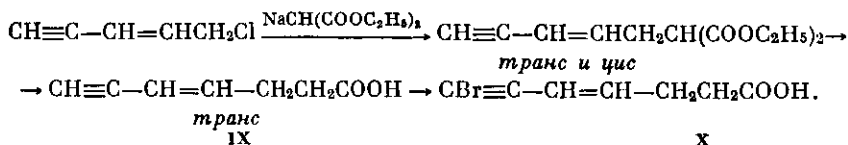
Эта реакция распространена на α -окиси с окисным кольцом в α -положении к тройной связи, легко получаемые из соответствующих хлоргидринов и изомеризующиеся в ениновые спирты [705]:



Изомеризация происходит при взаимодействии окисей с избытком амида калия в эфире и приводит к хорошему выходу конечных продуктов.

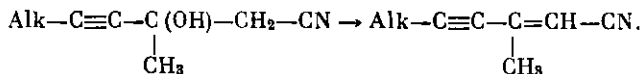
Ениновые спирты VII представляют собой жидкости, которые в обычных условиях хранения быстро темнеют и полимеризуются. Они отличаются высокой реакционной способностью [272].

Карбоновые кислоты, содержащие ениновую группировку, составляют значительную часть природных полиинов (немотин А, дрозофилин Е, одиссин А). Один из простейших представителей этого класса соединений — *транс*-гептен-4-ин-6-овая кислота (IX) получается конденсацией *транс*-1-хлорпентен-2-ина-4 с натриймалоновым эфиром с последующим омылением и декарбоксилированием образующегося продукта [251, 350]:

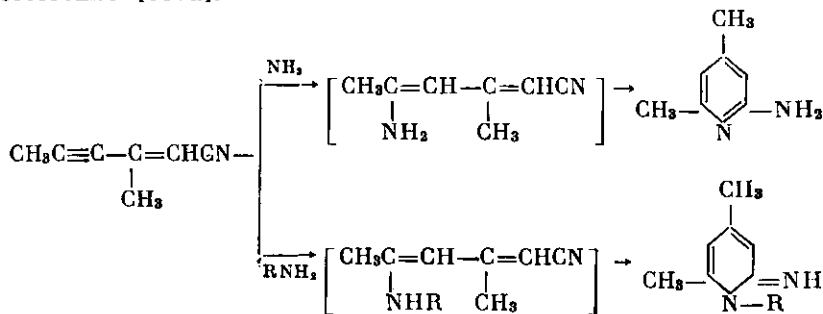


Усовершенствованный метод синтеза кислоты IX позволяет получать ее с выходом до 50% [350]. Кислота IX и эфир 7-бромгептен-4-ин-6-овой кислоты (X) использованы в качестве исходных веществ в синтезах разнообразных полиацетиленовых кислот [350].

Известны ениновые нитрилы с нитрильной группой, находящейся по соседству с двойной связью. Синтез таких нитрилов осуществляется дегидратацией оксинитрилов ацетиленового ряда [937a]:

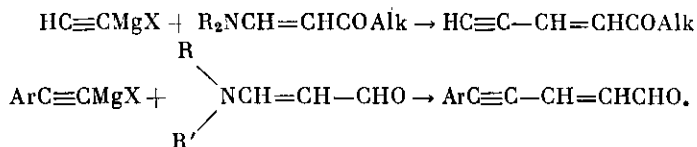


Недавно изучено взаимодействие одного из таких нитрилов — 1-циано-2-метилпентен-1-ина-3 с нуклеофильными реагентами и показано, что его реакция с аммиаком и первичными аминами протекает с циклизацией образующихся промежуточных аддуктов и образованием 2-аминопиридинов и N-алкилпиридонилинов соответственно [937a]:

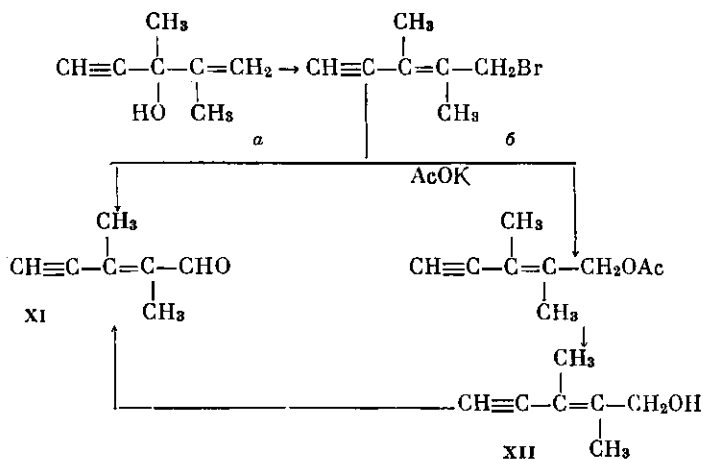


Реакция гладко протекает в избытке амина.

Этинилвиниловые кетоны и альдегиды могут быть получены конденсацией магнийбромпроизводных моноацетиленов с аминокетонами или альдегидами [937б, 937в]:



2,3-Диметилпентен-2-ин-4-аль (XI) является исходным веществом в синтезе эфиров стереоизомерных 4,5-диметилгептадиен-2,4-ин-6-овых кислот [350]. Оказалось, что соотношение этих изомеров зависит от способа получения исходного альдегида XI. Если синтез последнего осуществляется взаимодействием 2,3-диметил-1-бромпентен-2-ина-4 с калиевой солью 2-нитропропана [938] (схема а), то альдегид XI содержит около 70% *цис*-формы, если исходным является первичный спирт XII (схема б) [350], то альдегид XI состоит на 70% из *транс*-изомера.



Соотношение геометрических изомеров XI определялось при разделении продуктов взаимодействия с диэтиловым эфиром карбэтоксиметилфосфоновой кислоты [350].

Свойства этинилвиниловых соединений типа I

Общая характеристика этинилвиниловых соединений

Этинилвиниловые соединения $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{XR}$ (I; X=O, S, N), легко получаемые из диацетилена, обладают очень высокой реакционной способностью.

В настоящее время для этинилвиниловых соединений получен ряд спектральных данных и сделаны попытки установить корреляцию между их химическими свойствами и спектрами. Однако в целом электронная структура этинилвиниловых соединений исследована недостаточно.

Винилацетиленовая система в этинилвиниловых соединениях может взаимодействовать с функциональными группами или отдельными атомами в молекуле, а также играть роль передатчика внутримолекулярных взаимодействий между ними. В ряде работ было показано, что в молекулах этинилвиниловых соединений существует сопряжение свободных электронных пар гетероатомов с винилацетиленовой системой, приводящее к смещению электронной плотности и изменению полярности молекулы. Так, в ИК-спектрах 1-N,N-диэтиламинобутен-1-ина-3 частота валентных колебаний тройной связи оказывается значительно пониженной, а ее интенсивность существенно повышенной по сравнению с 1-(β-диэтиламино)этоксибутен-1-ином-3 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [495, 496, 939]. Различная способность к взаимодействию с неопределенной системой электронных пар атомов O, N и S может явиться причиной изменения реакционной способности в ряду этинилвиниловых эфиров, тиоэфиров и аминов. Последнее обстоятельство неоднократно отмечалось при изучении химических превращений этих веществ, происходящих как по кратным связям, так и по ацетиленовому водороду. Так, сравнительное изучение реакции гидратации этинилвиниловых соединений показало, что в случае винилацетилена она протекает в очень жестких условиях в присутствии катализаторов [940]. Введение в молекулу винилацетилена заместителей, содержащих гетероатом рядом с винильной группой, увеличивает нуклеофильность тройной связи, а следовательно, и ее активность в этой реакции. В соответствии с этим этинилвиниловые эфиры [117] и тиоэфиры [941] гидратируются значительно легче по сравнению с винилацетиленом.

Исключительно реакционноспособной оказалась тройная связь в диалкилзамещенных аминах, которые присоединяют воду на холоде в отсутствие катализатора [660].

Изучение реакций с участием ацетиленового протона и сопоставление его подвижности и природы гетероатома, участвующего во взаимодействии с ениновой системой, также подтверждает высказанное положение. Справедливо было предполагать, что такое взаимодействие может вызвать понижение кислотных свойств протона. Тем не менее эти соединения образуют натриевые производные и комплексы Гриньяра — Иоича, реагирующие с галогеналкилами и карбонильными соединениями [568, 699, 942—944]. При этом в последнем случае конденсация с этинилвиниловыми тиоэфирами протекает более легко по сравнению с с этинилвиниловыми эфирами [942, 943], что, по-видимому, объясняется более сильными электронодонорными свойствами атома кис-

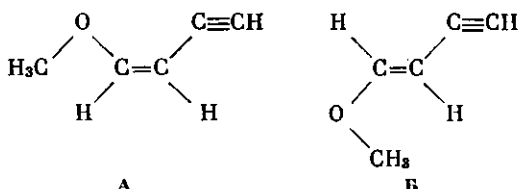
лорода, вызывающими меньшую подвижность ацетиленового протона в эфирах [495, 496].

Изучение дипольных моментов, ИК- и электронных спектров, а также спектров ЯМР этинилвиниламинов показало, что свободная пара электронов у атома азота в молекуле этих соединений вовлечена в сопряжение с ениновой системой и дипольный момент ее направлен в сторону тройной связи [444, 498, 655, 699, 945].

Определены дипольные моменты *цис*- и *транс*-изомеров этинилвинилметилового эфира, полученных разделением при помощи газо-жидкостной хроматографии [946].

На основании численных данных сделан вывод о наиболее выгодной конформации для молекул этих соединений.

цис-Изомеру приписана *s-транс*-конформация (А), а *транс*-изомеру — *s-цис*-конформация (Б):

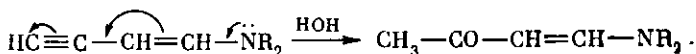


Исследование спектров протонного магнитного резонанса этинилвиниловых эфиров и их серу- и азотсодержащих аналогов позволило сделать некоторые выводы, касающиеся корреляции между их химическими свойствами и параметрами спектров [109, 444, 495—496а, 498, 505, 647, 655, 699, 947, 948].

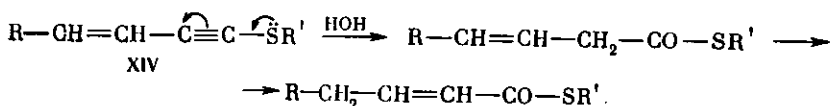
Сопоставление спектров ПМР этинилвиниловых эфиров и их серу- и азотсодержащих аналогов обнаружило наличие влияния природы гетероатома на электронную структуру молекул этих соединений. Это влияние в основном сводится к двум эффектам: π -электронному сопряжению и σ -индуктивному эффекту. Химические сдвиги ацетиленовых протонов зависят от свойств гетероатома. Для соединений с гетероатомами, свободная пара которых участвует в сопряжении в большей степени, сигналы ацетиленовых протонов смещены в сторону сильных полей (эффект π -сопряжения). Таким образом, наибольшее экранирование ацетиленового протона наблюдается в случае амина, а наименьшее — в случае тиоэфиров. Замещение винильного протона в винилацетиле на группу XR приводит к тому, что при $X=S$ или O сигналы от ацетиленового протона смещаются в сторону слабых полей, т. е. основное влияние оказывает, по-видимому, индуктивный эффект гетероатома; при $X=N$ преобладает эффект сопряжения и сигнал смещается, наоборот, в сторону сильных полей по сравнению с винилацетиленом [495, 496].

Представляет большой интерес исследование конкурирующего влияния различных гетероатомов на поведение ениновой системы, заключенной между ними, в соединениях $R'S-C\equiv CCH=CH-XR$

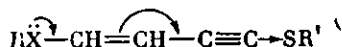
(XIII), $X=O, N, S$ [949–951], и сопоставление их химического поведения с поведением соединений $CH\equiv CCH=CH-XR$ (I) и $R'S-C\equiv CCH=CH-R$ (XIV). Известно [660], что присоединение воды к этинилвиниламинам происходит по правилу Марковникова в соответствии с поляризацией ениновой системы под электронодонорным воздействием диалкиламиногруппы:



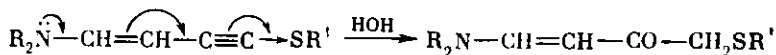
В то же время [952] присоединение воды к алкилтиовинилацетиленам (XIV) в условиях реакции Кучерова протекает независимо от строения исходного енина. Направление реакции в этом случае определяется участием в сопряжении тиаалкильной группы:



Сравнительное изучение ИК-спектров, электронных спектров, спектров ЯМР и дипольных моментов соединений XIII обнаружило смещение электронной плотности в их молекулах (в статическом состоянии) в сторону тройной связи, несмотря на способность сульфидной группы выступать и в качестве донора электронов. При этом наибольшее влияние на смещение оказывает диалкиламиногруппа, в то время как влияние тиаалкильной группы не проявлялось [950, 953]:

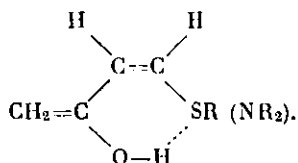


Такое направление поляризации подтверждается направлением реакций нуклеофильного присоединения меркаптанов и воды к 1-диалкиламино-4-алкилтиобутен-1-инам-3 [949, 951]:



Аналогичное влияние аминогруппы на поляризацию ениновой системы сохраняется в ряду кремнийсодержащих ениновых аминов [944]: $(Alk)_2NCH=CH-C\equiv C-Si(CH_3)_3$. Исследование ИК-, ЯМР-спектров и дипольных моментов 1-диалкиламино-4-(триметилсилил)бутен-1-инов-3 показало, что электронное смещение в их молекулах усилено по сравнению с этинилвиниламинами в направлении тройной связи. Такое усиление смещения электронной плотности свидетельствует об участии в сопряжении атома кремния, способного к $d-\pi$ -взаимодействию [944].

Этинилвиниловые соединения типа I, содержащие свободную этинильную группу, способны к образованию водородных связей. Было показано [443, 495, 496, 498, 647], что при этом могут возникать самоассоциаты (в чистых жидкостях) или ассоциаты между ениновым соединением и молекулой полярного растворителя. Самоассоциаты могут образовываться в результате взаимодействия ацетиленового протона с π -электронами тройной связи или с неподеленной парой электронов гетероатома. Способность свободной пары электронов атома серы и азота к образованию водородной связи с протоном гидроксила наблюдалась в енольных формах ацетилвинилсульфидов и ацетилвиниламинов *цис*-конфигурации [652, 941]:



Исследование этинилвиниловых соединений общей формулы $\text{CH}\equiv\text{CCH}=\text{CHXR}$ (I), где $\text{XR}=\text{SAlk}$, SAr , OAlk , N(Alk)_2 , Alk , методом протонного магнитного резонанса в чистых жидкостях и в растворе циклогексана [495, 496] показало, что в перечисленных соединениях существует по крайней мере два типа водородных связей, образованных ацетиленовым протоном с π -электронами тройной связи, а также со свободной парой электронов гетероатомов (см. табл. 9). При этом обнаружено, что природа углеводородного радикала влияет на образование водородных связей ацетиленового протона с гетероатомами. Для тиоэфиров (чистые жидкости) $\delta_{\equiv\text{CH}}$ меняется в ряду: $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{C}_4\text{H}_9 > t\text{-C}_4\text{H}_9$. Такая же последовательность наблюдается и в ряду этинилвиниловых эфиров: $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_4\text{H}_9$.

Таким образом, увеличение размера радикала ведет к ослаблению способности гетероатомов образовывать водородные связи с ацетиленовым протоном, вероятно, вследствие пространственных затруднений и $\Delta\delta_{\equiv\text{CH}}$ при этом стремится к значению $\Delta\delta$ для винилацетилена ($\text{XR}=\text{H}$). В то же время оказалось, что для растворов этинилвиниловых соединений в циклогексане $\delta_{\equiv\text{CH}}^\infty$ не зависит от радикала при гетероатоме, т. е. длина цепи и строение радикалов не влияют на экранирование ацетиленового протона.

Впервые на ассоциацию между молекулами этинилвиниловых эфиров и молекулами растворителя было обращено внимание при исследовании ИК-спектров этих соединений в различных растворителях [443]. В дальнейшем при помощи спектров ЯМР установлено, что подобно винилацетиленовым углеводородам, этинилвиниловые эфиры, тиоэфиры и селеноэфиры типа I взаимодействуют с молекулами растворителя. Наиболее отчетлив этот эффект в электронодонорных растворителях [498, 647].

Таблица 9

Химические сдвиги ацетиленового протона (в м. д.) относительно тетраметилсилана для чистых жидкостей (δ) и экстраполированные к бесконечному разбавлению в циклогексане (δ^∞) для $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-\text{XR}$ [495, 496]

X	R	δ	δ^∞	$\Delta\delta$

цис - Изомеры

S	CH_3	3,45	3,05	0,40
S	C_2H_5	3,41	3,03	0,38
S	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3,36	3,02	0,34
S	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	3,36	3,03	0,33
S	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	3,32	3,02	0,30
S	C_6H_5	3,33	3,12	0,26
O	CH_3	3,13	2,67	0,46
O	C_2H_5	3,07	2,67	0,40
O	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	2,99	2,67	0,32
N	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,80	2,58	0,22
—	H	2,94	2,64	0,30

транс - Изомеры

O	C_2H_5	2,83	2,40	0,43
N	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,57	2,32	0,25

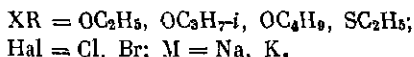
Мы рассмотрели литературные данные, касающиеся связи между строением и реакционной способностью наиболее широко исследованных этинилвиниловых соединений, содержащих гетероатомы: O, S и N. В настоящее время известны этинилвиниловые соединения, содержащие и другие элементы, входящие в состав функциональных групп. Эти элементы также влияют на реакционную способность и направление реакций соединений, их содержащих. В этом смысле представляют интерес элементоорганические соединения енинового ряда типа $(\text{R})_3\text{ЭC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-\text{XR}$, в которых также обнаружено внутримолекулярное взаимодействие с участием свободных d -орбит гетероатомов. Этот вид внутримолекулярного d — π -взаимодействия несколько отличается от рассмотренного взаимодействия гетероатомов в соединениях $\text{CH}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-\text{XR}$, так как d -орбиты атома элемента (например, кремния) тоже принимают участие в сопряжении ениновой системы [480, 944]. Сведения о других этинилвиниловых соединениях ограничиваются главным образом их химическими свойствами и отдельными физическими характеристиками, которые будут рассмотрены в соответствующих разделах этой главы.

Реакции этинилвиниловых соединений по ацетиленовому водороду

Этинилвиниловые соединения типа I обладают всеми свойствами веществ, содержащих в молекуле свободную этинильную группу. Они образуют галогенные, металлические и магнийорганические производные, которые являются удобными промежуточными продуктами в синтезах разнообразных полифункциональных соединений ениковой структуры. Для этого могут быть использованы все известные в настоящее время виды конденсаций перечисленных производных этинилвиниловых соединений с молекулами, содержащими другие функции. Так могут быть синтезированы непредельные и предельные первичные, вторичные и третичные спирты, альдегиды, ацетали, кетоны, кислоты, элементоорганические и другие производные, содержащие алкокси- или алкил-(арил) тиогруппы. Кроме того, этинилвиниловые соединения вступают в реакции окислительной и несимметричной конденсации.

Обменное взаимодействие этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с гипогалогенидами щелочных металлов

Атом водорода в этинилвиниловых эфирах и тиоэфирах способен обмениваться на атом галогена при взаимодействии с гипогалогенидами щелочных металлов подобно тому, как это происходит в случае диацетилена и алкилдиацетиленов [152, 370, 475]. Реакция происходит в присутствии значительного избытка гипогалогенида при комнатной температуре в растворе диоксана, эфира или тетрагидрофурана [954]:



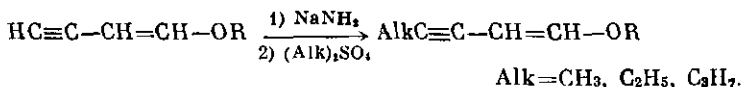
Выделенные с выходом до 50% галогензамещенные этинилвиниловые эфиры и тиоэфиры представляют собой неустойчивые соединения. Хлорпроизводные более устойчивы, чем бромпроизводные, они используются в качестве промежуточных продуктов в различных синтезах.

Металлические производные этинилвиниловых соединений и реакции алкилирования

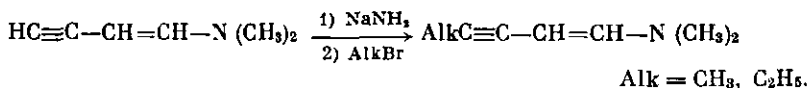
Этинилвиниловые соединения образуют металлические производные с Na, K, Li и Cu [29, 148, 635, 699, 955—956a]. Эти производные легко получают путем взаимодействия этинилвиниловых соединений с металлами (Na, K, Li) в эфире, или их амидами в жидком аммиаке [29, 148, 635, 955], или солями ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, CuCl) и, подобно магнийорганическим производным, широко используются в синтезах, основанных на реакциях по ацетиленовому водороду.

Натриевые и литиевые производные этинилвиниловых соединений без выделения вводятся в реакцию алкилирования или конденсацию с карбонильными соединениями. Магнийорганические производные этинилвиниловых соединений легко образуются в эфире или тетрагидрофуране [115, 568, 942, 956a]; их применение в синтезах освещено в последующих разделах этой главы.

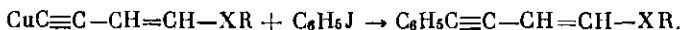
Особенно широко используются металлические производные этинилвиниловых соединений в реакциях алкилирования. Натриевые производные этинилвиниловых эфиров гладко реагируют с диалкилсульфатами, образуя соответствующие гомологи исходных соединений [29]:



Реакция проходит в серном эфире, но алкилбромиды в данном случае реагируют хуже, чем диалкилсульфаты. В то же время 1-диметиламинобутен-1-ин-3 хорошо алкилируется в жидком аммиаке при помощи алкилбромидов [699]:



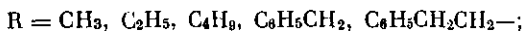
Образующиеся 4-алкил-1-диметиламинобутен-1-ины-3 представляют собой бесцветные жидкие продукты, состоящие из смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Интерес представляют медные производные этинилвиниловых эфиров (вещества с тошнотворным запахом) [29], которые также могут быть использованы в синтезах. Например, медные производные этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров реагируют с иодистым бензолом в пиридине, образуя ω-фенилзамещенные этинилвиниловые соединения [956]:



Реакции этинилвиниловых соединений с альдегидами, кетонами, окисью этилена и двуокисью углерода

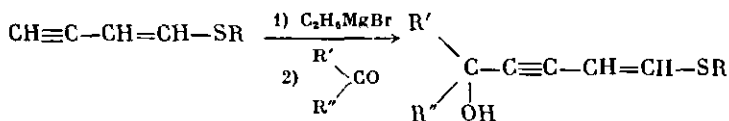
Конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с карбонильными соединениями приводит к образованию алкокси-(XV) и алкилтиоениновых карбинолов (XVI). Реакция может идти в присутствии едкого кали в спиртовом растворе, но в этом варианте она была осуществлена на немногих примерах конденсации этинилвинилметилового эфира [29, 957]. Ее применение ограничено, по-видимому, малой устойчивостью карбонильных соединений в условиях реакции. Обычно для конденсации этинилвиниловых эфиров используют их натрий-, литий- или магнийорганические производные. Легко получаемые металлические производные [29, 148, 635, 955] без выделения вводят в конденсацию, которая с

кетонами проходит легче, чем с альдегидами. В реакцию могут вступать и циклические дикетоны (циклогександион-1,4 и -1,2 и хиноны), реагируя по одной или обоим кетонным группам [958, 959]. Однако лучшие результаты получаются при помощи магний-органического синтеза, который для этинилвиниловых эфиров с альдегидами и кетонами протекает в обычных условиях: в абсолютном эфире или тетрагидрофуране, при комнатной температуре или при небольшом охлаждении, лучше в атмосфере азота [115, 568, 637, 942, 960—962]. Конденсация с альдегидами и кетонами приводит к образованию первичных, вторичных и третичных алкоксиениновых спиртов разнообразного строения:



Магнийорганический синтез с неопредельными альдегидами (например, с кротоновым) осуществляется в тех же условиях, но образующийся спирт неустойчив и потому его выделяют в виде ацетального производного XVII; конденсацию с окисью этилена проводят при -25°C [568, 942]:

Диальдегиды конденсируются с двумя молекулами этинилвинилового эфира, например терефталевый альдегид образует *n*-фенилбенз-этинилвинилметилловый эфир [961].



XVI

R = Alk; R' и R'' = Alk;

R'—R''—циклоалифатический радикал;

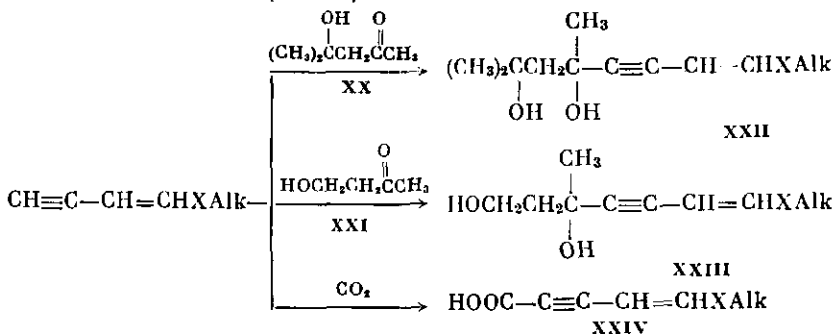
R' = H, R'' = Alk, циклоалифатический радикал, 2-тиенил.

Реакция проходит в абсолютном эфире быстрее, чем с этинилвиниловыми эфирами (5 час. вместо 16 час. при 0—5° С) и с более высокими выходами продуктов. Аналогично реагируют непредельные алифатические и циклоалифатические альдегиды, тиофеновый альдегид и окись этилена. Из циклоалифатических альдегидов получены вторичные алкилтиоениновые спирты Δ³-циклогексенового ряда, а из тиофенового альдегида — 1-этилтио-5-(тиенил-2)-пентен-1-ин-3-ол-5. Конденсация этинилвинилтиоэтилового эфира с окисью этилена осуществляется при -20 ÷ -30° С и приводит к образованию 1-тиоэтилгексен-1-ола-3 (XIX).

На основе этой реакции разработан метод синтеза первичных, вторичных и третичных алкилтиоениновых спиртов разнообразного строения (Шостаковский, Богданова и Долгих [943]) из доступных этинилвиниловых тиоэфиров [121, 123].

Алкилтиоениновые спирты (XVI) представляют собой подвижные жидкости желтого цвета, более устойчивые при хранении в обычных условиях, чем их кислородные аналоги (XV). Многие представители после перегонки кристаллизуются. При сравнении ИК-спектров XV и XVI у последних наблюдается значительное смещение полос поглощения, соответствующих кратным связям и функциональным группам, в сторону более низких частот, что является результатом влияния атома серы [568, 963, 964].

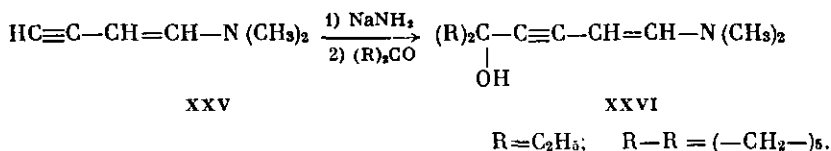
Интерес представляет конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с оксикетонами: диацетоновым спиртом (XX) и 3-кетобутанолом-1 (XXI), в результате которой образуются β-гликоли алкокси- и алкилтиоенинового ряда (XXII и XXIII) [593], а также карбоксилирование, приводящее к синтезу 5-алкоксипентен-4-ин-2-овых кислот (XXIV) [956]:



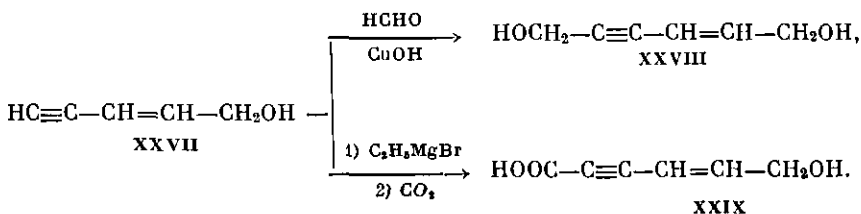
X = O, S.

Реакция с оксикетонами проходит в тех же условиях, что и с обычными кетонами, но в избытке магнийорганического производного этинилвинилового соединения. Гликоли XXII и XXIII — неустойчивые соединения, быстро темнеют и осмоляются при перегонке в вакууме; растворимы в большинстве органических растворителей.

Конденсация 1-диалкиламинобутен-4-инов-3 (XXV) с карбонильными соединениями легко происходит через их натрийпроизводные [699]. С кетонами образуются третичные аминоспирты енинового ряда (XXVI):



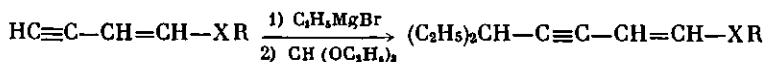
1-Диметиламиноениновые карбинолы (XXVI) представляют собой высококипящие жидкие продукты, которые могут быть получены также из вторичных аминов и диацетиленовых спиртов [642, 665, 834]. Этинилвиниловые спирты также конденсируются с карбонильными соединениями, образуя бифункциональные соединения енинового ряда. Пентен-2-ин-4-ол-1 (XXVII) конденсируется с формальдегидом в присутствии CuOH и CaCO_3 при нагревании в водном растворе формальдегида и образует гексен-2-ин-4-дио-1,6 (XXVIII). Карбоксилирование магнийорганического производного (XXVII) приводит к получению 6-оксигексен-4-ин-2-овой кислоты (XXIX) [272]:



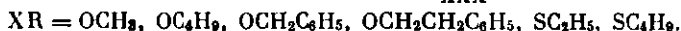
Синтез алкокси- и алкилтиосениновых карбинолов. К раствору этил-магнийбромид, приготовленному из 2,92 г Mg и 13,1 г бромистого этила, в абсолютном эфире прибавляют по каплям при 0°C 10,1 г этинилвинилтиоэтилового эфира в 10 мл серного эфира. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 5 час. и оставляют стоять на 3—4 часа. При 0°C прибавляют 7,55 г циклопентанона в 7 мл серного эфира, перемешивают в течение 6 час., постепенно доводя температуру до комнатной. Разлагают насыщенным раствором NH_4Cl до появления двух слоев. Эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют эфиром; объединенный эфирный раствор промывают водой и высушивают над Na_2SO_4 , эфир удаляют; разгонкой в вакууме выделяют 14 г (79,5% от теорет.) 1-(1-оксициклопентил)-4-этилтиобутен-3-ина-1. Аналогично получают алкоксиениновые карбинолы из этинилвиниловых эфиров [593, 942].

Конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты (ЭОМК)

Путем магнийорганического синтеза ЭОМК с этинилвиниловыми эфирами (Дорнов и Ише [965—967]) и тиоэфирами (Шостаковский, Богданова и Плотникова [634, 968, 969]) получают ацетали 1-алкоксипентен-1-ин-3-ал-5 и 1-алкилтиопентен-1-ин-3-ал-5 (XXX):



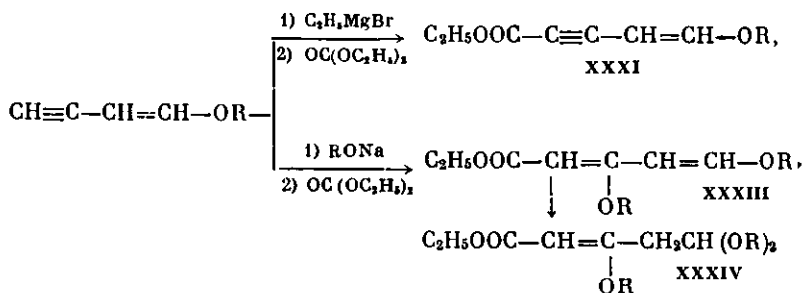
xxx



Реакцию проводят в растворе эфира или тетрагидрофурана. Хороший выход ацеталей алкилтиопентениналя обеспечивается проведением реакции в избытке ЭОМК при температуре не выше 25°С [634]. Эфиرو- и тиоэфироацетали (XXX) — высококипящие устойчивые при хранении в обычных условиях вещества слабо-желтого цвета. Они очень реакционноспособны и используются в качестве полупродуктов в синтезах различных полифункциональных соединений [965—967] (об их свойствах см. ниже).

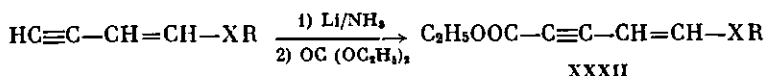
Конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с диэтиловым эфиром угольной кислоты

Этинилвиниловые эфиры и тиоэфиры конденсируются с диэтиловым эфиром угольной кислоты, образуя этиловые эфиры 5-алкокси (алкилтио) пентен-4-ин-2-овой кислоты (XXXI и XXXII) [967, 970]. С этинилвиниловыми эфирами реакция может проходить различными путями: в присутствии этилата натрия, через магний- или литийорганические производные исходных эфиров. В присутствии этилата натрия одновременно с конденсацией происходит присоединение одной и двух молекул спирта и образование ди- и триалкоксиефиров (XXXIII и XXXIV), а магнийорганический синтез приводит к очень низкому выходу XXXI [967]:



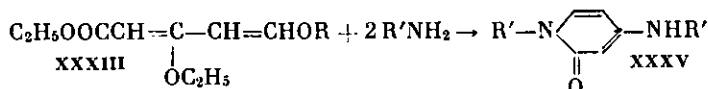
Наиболее удобной является конденсация через литийорганическое производное, в которой в этом случае могут участвовать и этинил-

виниловые тиоэфиры [970]:



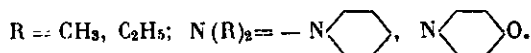
Конденсацию проводят в растворе тетрагидрофурана при 20—40° С в атмосфере азота.

Этиловые эфиры 5-алкокси(алкилтио)пентен-4-ин-2-овой кислоты (XXXI и XXXII) представляют собой малоустойчивые при перегонке жидкости; они могут служить как промежуточные продукты в синтезах физиологически активных соединений. Эфиры 3,5-диалкоксипентадиен-2,4-овой кислоты (XXXIII) легко присоединяют молекулу спирта, превращаясь в эфиры 3,5,5-триалкоксипентен-2-овой кислоты (XXXIV). Они реагируют также с бензил- и циклогексиламинами в присутствии аммонийхлорида, образуя 4-аминопиридоны-2 (XXXV) [967]:

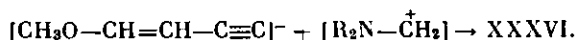
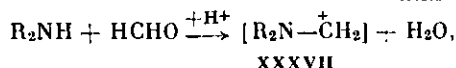
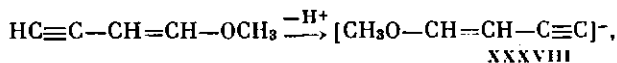


Реакция Манниха с участием этинилвиниловых эфиров

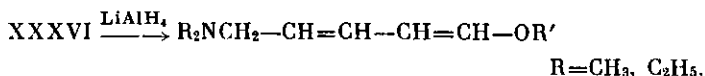
Этинилвиниловые эфиры вступают в реакцию Манниха [971] в обычных условиях и образуют соответствующие аминопроизводные XXXVI [634, 831, 965, 967, 972]:



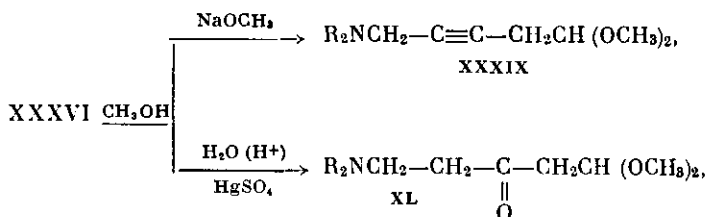
Реакция гладко протекает при кипячении в спиртовой или диоксановой смеси исходного эфира, амина и параформальдегида. Механизм реакции в данном случае авторы [965] рассматривают по аналогии с механизмом реакции для ацетиленов [973, 974], который включает образование промежуточного карбенйиона (XXXVII), взаимодействующего с анионом XXXVIII ацетиленового соединения:



1-Алкокси-5-аминопентен-1-ин-3 (XXXVI) (основания Манниха), получаемые с хорошим выходом [634], представляют собой высококипящие слабоокрашенные жидкости, устойчивые при хранении в обычных условиях. Они образуют кристаллические иодметильные производные и могут быть восстановлены при помощи литий-алюминийгидрида до 1-алкокси-5-аминобутадиенов-1,3 [966]:

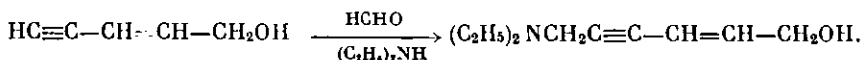


Алкоксиаминопентенины XXXVI присоединяют спирты в щелочной и кислой средах. В щелочной среде молекула спирта присоединяется по двойной связи и образуется ацеталь 5-аминопентин-3-аля (XXXIX), а в водно-кислой среде в присутствии HgSO_4 одновременно с присоединением спирта происходит гидратация тройной связи и образуются аминокетоацетали XL [966]:

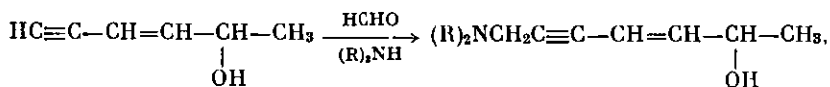


В последнем случае реакцию проводят в атмосфере азота при нагревании реагентов. Попытка получения оснований Манниха из этинилвиниловых эфиров с формальдегидом и первичными аминами или аммиаком не удалась; в первом случае были получены триазины, а во втором—реакционная смесь при перегонке разлагалась со взрывом [966]. Этинилвиниловые тиоэфиры в обычных условиях реакции Манниха с аминами не реагируют [126].

Из других этинилвиниловых соединений в реакции Манниха изучены первичные и вторичные спирты. В обычных условиях из пентен-2-ин-4-ола-1 и диэтиламина с параформальдегидом образуется 6-диэтиламиногексен-2-ин-4-ол-1 [272]:

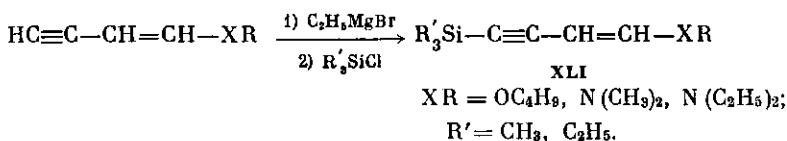


Аналогично реагируют вторичные этинилвиниловые спирты [261]:



Реакция гладко проходит в диоксане при 80°C в токе азота.

Кремнийорганические соединения этинилвинилового ряда получают магнийорганическим синтезом из этинилвиниловых эфиров и аминов с триалкилкремнийхлоридами [573, 944, 975, 976]:

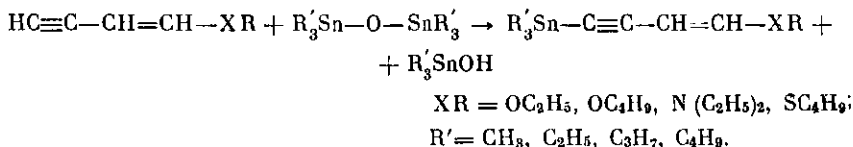


С этинилвиниловыми эфирами реакция протекает в растворе эфира при 20° С и приводит к образованию 1-алкокси-4-триалкилсилилбутен-1-инов-3 (XLI; XR = OC₄H₉) [975]. Подобным образом из этинилвиниламинов получаются 1-диалкиламино-4-триалкилсилилбутен-1-ины-3 [XLI; XR = N(Alk)₂] [573, 944, 976].

Кремнийсодержащие этинилвиниловые эфиры представляют собой малоустойчивые жидкие продукты, обладающие некоторыми свойствами незамещенных этинилвиниловых эфиров. Они гидролизуются в присутствии разбавленной H₂SO₄, но при этом отщепляется триалкилсилильная группа и основным продуктом является тетроловый альдегид, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Частичное гидрирование эфиров осуществляется в присутствии смешанного катализатора (2% Pd/CaCO₃ и 5% Pt/C) и приводит к 1-алкокси-4-триалкилсилилбутадиену-1,3 [975]. Кремнийсодержащие этинилвиниловые эфиры не присоединяют спиртов в обычных условиях кислого и щелочного катализа.

Кремнийсодержащие этинилвиниловые амины — жидкие вещества, сохраняющие *cis*-конфигурацию этиленовой группировки исходных этинилвиниламинов. Их ИК-, ЯМР-спектры и дипольные моменты свидетельствуют об увеличении смещения электронной плотности в молекуле в сторону тройной связи, являющегося результатом участия атома кремния в сопряжении всей системы молекулы (*d*- π -взаимодействие) [944].

Что касается оловоорганических производных этинилвиниловых эфиров, тиоэфиров и аминов, то они могут быть получены при помощи прямого синтеза из этинилвиниловых соединений со свободной этинильной группой и гексаалкилдистанноксанов [902, 977]:

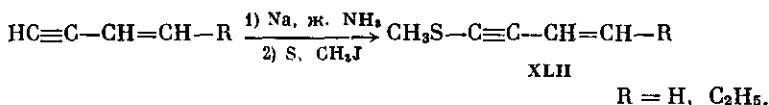


С этинилвиниловыми эфирами и тиоэфирами реакция гладко протекает при комнатной температуре, а с этинилвиниламинами — при кипячении бензольного раствора с пятикратным избытком

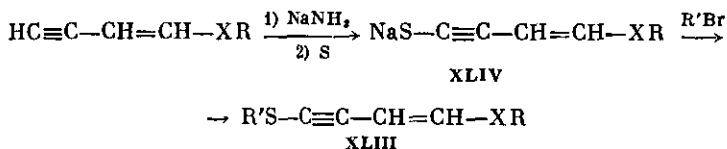
станноксана при одновременной отгонке бензола и образующейся воды и приводит к очень хорошим выходам 1-алкокси(алкилтио)- или 1-диалкиламино-4-триалкилстаннилбутен-1-инов-3.

Замещение ацетиленового водорода тиоалкильными группами

При взаимодействии натриевых производных ениновых углеводородов с серой и иодистым метилом [561] происходит обмен ацетиленового атома водорода на тиоалкильную группу, подобно тому, как это происходит в ряду ацетиленов и диацетиленов (метод Аренса [472, 560]). Реакция проходит в жидком аммиаке и приводит к хорошему выходу тиоэфиров XLII:



Подобным образом реагируют и некоторые функциональные производные енинового ряда, содержащие свободную этиновильную группу: этинилвиниловые эфиры, этинилвиниловые тиоэфиры и аминобутенины [699, 949—951, 953]. Так, при последовательном действии серы и галогеналкилов на суспензию натрийпроизводного этинилвинилового соединения в жидком аммиаке получены винилацетиленовые тиоэфиры (XLIII), содержащие алкокси-, алкилтио- и диалкиламиногруппы у конечного углеродного атома винильной группировки:

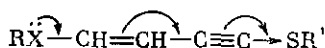


RX = OCH₃, SCH₃, SC₂H₅, N(CH₃)₂;

R' = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

Реакция происходит через образование нестойкого тиолата натрия (XLIV) (с теоретическим количеством серы), который алкилируется избытком алкилбромидом в тех же условиях. Очень важно, что в ходе синтеза геометрическая конфигурация исходных ениновых соединений сохраняется и в конечных продуктах. Винилацетиленовые тиоэфиры (XLIII) представляют собой слегка окрашенные жидкости с сульфидным запахом. Сравнительное изучение их физических свойств (ИК-, ЯМР- и электронные спектры, дипольные моменты) обнаружило значительную разницу в электронной структуре их молекул по сравнению с молекулами исходных ениновых соединений. Высокие дипольные моменты XLIII свидетельствуют об усилении смещения электронной плотности (в стационарном состоянии) в сторону тройной связи под влиянием

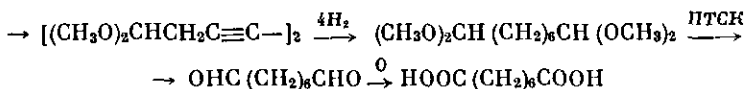
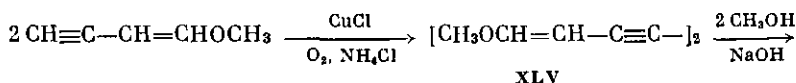
эффекта соседней тиоалкильной группы, у которой в данном случае преобладает, по-видимому, индукционный эффект [950, 953]:



Из сравнения винилацетиленовых дитиоэфиров с азот- и кислородсодержащими тиоэфирами вытекает, что влияние гетероатома в соединениях XLIII уменьшается в ряду $\text{N} > \text{O} > \text{S}$ [953].

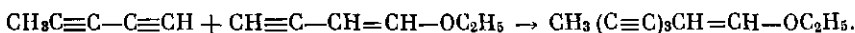
Окислительная конденсация этинилвиниловых соединений

Окислительная димеризация этинилвинилметилового эфира происходит под влиянием полухлористой меди в растворе метанола и пиридина при 20–30° С [882]. Образующийся продукт представляет собой устойчивое соединение XLV, послужившее промежуточным в синтезе пробковой кислоты:

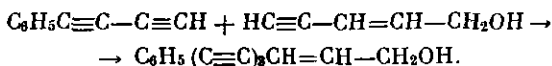


(ПТСК — *n*-толуолсульфокислота).

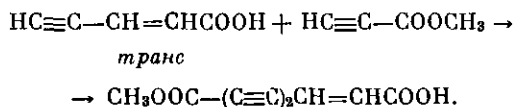
Этинилвиниловые эфиры могут вступать в реакцию окислительной конденсации с гомологами диацетилена, образуя эфиры винилтриацетиленового ряда, также используемые в качестве полупродуктов, например в синтезе изомикомицина [614]:



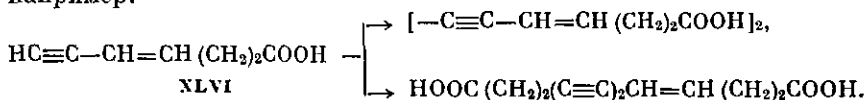
Подобным образом пентен-2-ин-4-ол-1 конденсируется с фенилди-ацетиленом [616]:



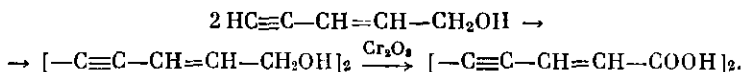
В ряду кислот, содержащих виниловую группировку, реакция окислительной конденсации также широко используется. Пентен-2-ин-4-овая кислота [617] и ее эфир [619] вступают в реакцию окислительной конденсации с эфиром пропиоловой кислоты и метилдиацетиленом соответственно:



На основе *транс*-гептен-4-ин-6-овой кислоты (XLVI) и ацетиленовых кислот, спиртов и углеводов получены различные типы полиацетиленовых кислот, оксикислот и других производных [350], например:

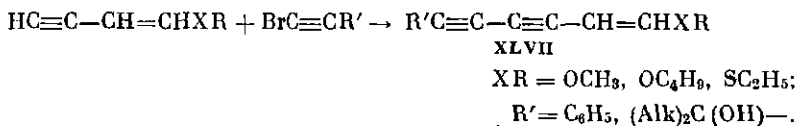


Спирты енинового ряда также могут участвовать в реакции окислительной димеризации. Например, пентен-2-ин-4-ол-1 образует декадиен-2,8-дин-4,6-диол-1,10, который может быть окислен в соответствующую дикарбоновую кислоту [272]:



Несимметричная конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров по Ходкевичу — Радио

Этинилвиниловые эфиры и тиоэфиры конденсируются с бромзамещенными ацетиленами по реакции Ходкевича — Радио [146, 336], образуя соответствующие алкокси- и алкилтиопроизводные ендиинового ряда (XLVII) [964, 978]:



Реакция гладко протекает в присутствии однохлористой меди в водном растворе этиламина и приводит к хорошему выходу конечных продуктов. В качестве бромпроизводной компоненты в эту реакцию могут быть взяты и другие моноацетиленовые соединения: кислоты [133] или арилацетилены [640, 956], что приводит к получению ендиновых алкоксикислот или ω -арилзамещенных ендиновых эфиров и тиоэфиров. Алкилтиоендиновые спирты [XLVII; $\text{RX} = \text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = (\text{Alk})_2\text{C}(\text{OH})-$] — устойчивые кристаллические вещества. Алкоксиендиновые спирты (XLVII; $\text{XR} = \text{OAlk}$) — вязкие жидкости, хорошо сохраняющиеся в растворах; они могут быть гидрированы над Pd до предельных алкоксиспиртов [964, 978].

! Реакции этинилвиниловых соединений типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{XR}$ с участием кратных связей

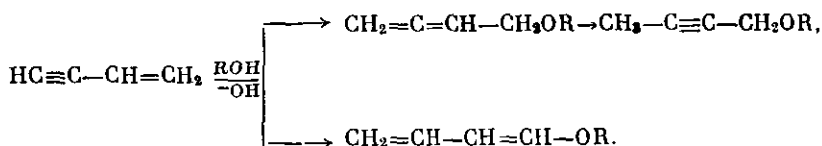
О закономерностях реакций присоединения к сопряженным этинилвиниловым соединениям

В настоящее время накоплен обширный материал по исследованию реакционной способности этинилвиниловых соединений, содержащих различные заместители на концах сопряженной ени-

новой системы. Особенно интересными в этом смысле являются этинилвиниловые соединения типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{XR}$, легко получаемые из диацетиленов и представляющие собой удобные исходные продукты в разнообразных синтезах. Они являются также интересными объектами для теоретических исследований. Изучение закономерностей реакций нуклеофильного, электрофильного и свободнорадикального присоединения к этим соединениям открывает новые пути синтеза соединений с заданной структурой (стереонаправленные синтезы). Исследование влияния природы заместителей и адденда на характер и направление реакций позволяет выявить природу взаимосвязи между заместителем и ениновой системой. Наиболее характерными и более подробно изученными реакциями ениновых соединений являются реакции их с нуклеофильными реагентами, на которые и будет обращено наибольшее внимание. Интерес представляет сопоставление закономерностей нуклеофильного присоединения к этинилвиниловым соединениям с таковыми для винилацетилена как простейшей ениновой системы.

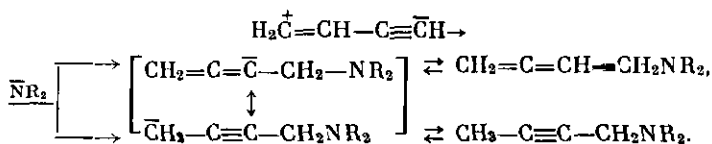
Молекула винилацетилена представляет собой сопряженную систему двойной и тройной связей, что проявляется как в физических свойствах этой молекулы, так и в химическом ее поведении [145, 430, 478, 979—983]. Распределение π -электронной плотности в молекуле винилацетилена было недавно исследовано при помощи метода ССП МОЛКАО [984]. Оказалось, что порядки связей в винилацетилене близки к порядкам соответствующих связей в бутadiене и диацетилене. Наличие π -электронной делокализации в молекуле винилацетилена было также независимо подтверждено при помощи теоретического анализа частот и интенсивностей ИК-спектров [983, 985]. Поведение винилацетилена в химических реакциях согласуется с физическими характеристиками его молекулы. Особенно отчетливо сопряжение проявляется в реакциях нуклеофильного присоединения к винилацетилену спиртов, аминов и меркаптанов.

Направление присоединения спиртов к винилацетилену в присутствии щелочей зависит от условий реакции. В присутствии алкоголята натрия при 100°C спирты присоединяются в 1,4-положение, однако образующиеся алленовые соединения в условиях щелочного катализа перегруппировываются в ацетиленовые эфиры [979, 986]. В присутствии алкоголятов калия присоединение происходит главным образом по тройной связи и основными продуктами оказываются 1-алкоксибутadiены-1,3 [731]:

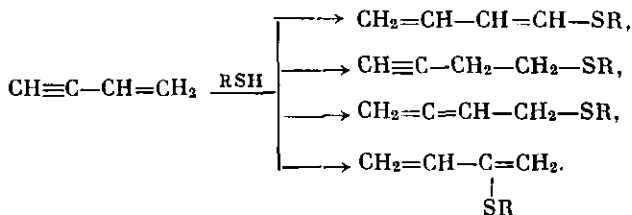


В последнем случае наблюдается образование в незначительных

количествах соединений с двойной связью. При более высоких температурах под давлением образуются алкоксипрены. При взаимодействии винилацетилена с аминами образуется смесь алленовых и ацетиленовых соединений [980, 981]. В данном случае присоединение происходит в 1,4-положение с перегруппировкой аминобутадиена-2,3 в аминобутин-2 по предполагаемой схеме [980]:

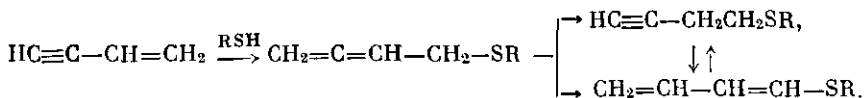


В случае присоединения к винилацетилену молекулы меркаптана в присутствии едкого кали также наблюдается образование трудно разделяемой смеси диеновых, ацетиленовых и алленовых соединений, количественное содержание которых зависит от условий реакции [549, 952, 981, 986—989]:



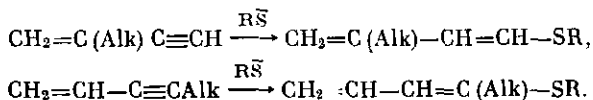
В мягких условиях в присутствии каталитических количеств едкого кали образуются главным образом алкилтиобутадиены *цис*-конфигурации [549, 952, 987—989], а в более жестких, в присутствии значительных количеств щелочи, образуются ацетиленовые [986] или алленовые [952, 987, 988] соединения. Образование этих продуктов объясняется, по-видимому, присоединением к винилацетилену молекулы меркаптана в 1,4-положение с атакой анионом RS^- двойной связи (образование алленовых соединений) или тройной связи (образование диеновых соединений) [952, 987, 988]. В случае, когда основной частью продуктов реакции, полученных в мягких условиях нуклеофильного присоединения, являются бутадиены-1,3, предполагается, что реакция может проходить по тройной связи по механизму согласованного действия адденда и растворителя [549, 989]. Возможно, что при образовании ацетиленовых аддуктов [986] реакция проходит по радикальному механизму [981]. Не исключено также, что первичным продуктом реакции меркаптанов с винилацетиленом в описанных условиях является продукт алленовой структуры, который в определенных условиях (температура, растворитель, количество щелочи) претерпевает изомеризацию, приводящую к образованию равновесной смеси,

состоящей из алленовых, ацетиленовых и диеновых соединений:



Возможность такой ацетилен-аллен-1,3-диеновой перегруппировки показана на примере щелочной изомеризации 1-*трет*-бутилтиобутадиена-2,3 [990].

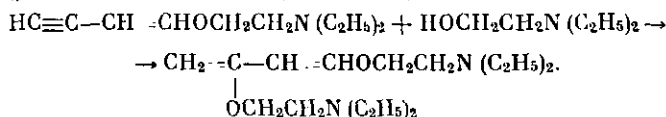
Введение заместителей в молекулу винилацетилена оказывает значительное влияние на характер и направление рассмотренных реакций вследствие смещения электронной плотности в ениновой системе, вызываемого этими заместителями. Электронный эффект заместителей подтверждается измерением дипольных моментов винилацетиленовых углеводородов и их функциональных производных [498, 655, 991]. На характер и степень динамического электронного смещения оказывает влияние также электронная природа присоединяющегося реагента. При помощи спектров ПМР выявлено взаимодействие между свободными электронами гетероатома заместителя и сопряженной системой связей, также оказывающее влияние на характер и направление реакций ениновых соединений с участием кратных связей [495, 496, 498]. С этой точки зрения интересно рассмотреть присоединение меркаптанов, спиртов и аминов к этинилвиниловым соединениям, содержащим по соседству с двойной связью алкильные, алкил-(арил)тио-, алкокси- и диалкиламиногруппы. Реакционная способность этих соединений в реакциях нуклеофильного присоединения значительно ниже, чем у диацетилена, и несколько выше по сравнению с винилацетиленом. Экспериментальные данные показывают, что при взаимодействии меркаптанов с моноалкилзамещенными винилацетиленами, содержащими свободную или замещенную ацетиленовую группу, в отличие от винилацетилена, молекула меркаптана направляется к тройной связи и образуются диеновые соединения с тиоалкильной группой в положении 4 [987]:



Примесь алленовых продуктов при этом незначительна, а ацетиленовых соединений не найдено. Еще более четко такое направление реакции наблюдается при взаимодействии с меркаптанами этинилвиниловых эфиров, этинилвиниловых тиоэфиров и этинилвиниламинов. В этих случаях молекула меркаптана направляется также исключительно к тройной связи и образуются дизамещенные бутадиены-1,3. Однако направление атаки нуклеофильного реагента зависит как от его природы, так и от природы гетероатома этинилвинилового соединения [123, 125, 633, 638, 645, 651, 653а, 993]. Например, присоединение меркаптанов к этинилвиниловым эфирам и тиоэфирам происходит с образованием

1-алкокси-4-алкилтио- и 1,4-диалкилтиобутадиенов, выделяемых с хорошими выходами [994]. Реакция может протекать как в условиях ионного нуклеофильного присоединения, так и в условиях радикального присоединения. Особенностью реакции в условиях ионного присоединения является ее стереоспецифичность, когда из *цис*-этинилвиниловых соединений образуются *цис,цис*-бутадиены-1,3. В условиях радикального присоединения в продуктах реакции найдены все три возможных стереоизомера [121, 123, 125, 495, 496, 546, 644, 651, 669, 710, 922, 993, 994].

Что касается присоединения спиртов к этинилвиниловым эфирам, то первичные аддукты были выделены только в случае взаимодействия β -(диэтиламино)этанола с 1-(β -диэтиламиноэтокс)бутен-1-ином-3, которое привело к преимущественному образованию 1,3-бис-(β -диэтиламиноэтокс)бутадиену-1,3 [638]:



Из этого следует, что в данном случае нуклеофильной атаке подвергается третий атом бутениновой системы. При взаимодействии этинилвинилалкиловых эфиров с алифатическими спиртами в условиях нуклеофильного присоединения, вследствие неустойчивости в условиях реакции первичных аддуктов, происходит дальнейшее их превращение, которое приводит к образованию ацеталей тетролового альдегида [117, 118, 633, 969]. Возникновение последних логично объяснить присоединением молекулы спирта по двойной связи с атакой первого атома углерода, однако механизм этой реакции пока не выяснен и не исключена возможность участия в ней на какой-то стадии и тройной связи [113, 638, 645, 653а, 966, 981].

Присоединение к этинилвиниламинам нуклеофильных реагентов происходит также по тройной связи и приводит к образованию аддуктов диеновой структуры [124, 645, 649—651, 653, 653а, 655]. Недавно проведенное исследование реакции этинилвиниламинов с первичными алифатическими аминами показало, что аминогруппа присоединяется к третьему атому ениновой системы [653а]. Такое направление нуклеофильного присоединения первичных аминов к этинилвиниламинам соответствует поляризации их молекул и согласуется с принципом винилологии ацетиленовых аминов (Шорт и сотр. [653а]).

Таким образом, реакции нуклеофильного или свободнорадикального присоединения различных реагентов к этинилвиниловым соединениям типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{XR}$, в отличие от винилацетилена, происходят в большинстве случаев с участием тройной связи этих соединений, что приводит к образованию 1,4- или 1,3-дизамещенных бутадиенов-1,3. Направление присоединения к этинилвиниловым соединениям определяется смещением

электронной плотности в молекулах этих соединений, что является результатом взаимодействия свободных электронов гетероатома с π -электронами соседней двойной связи. Такое взаимодействие в молекулах этинилвиниловых соединений доказано изучением их дипольных моментов и спектров ПМР [495, 496, 498, 655].

Существующие в настоящее время данные о закономерностях реакций присоединения к этинилвиниловым соединениям еще не позволяют объяснить все особенности их химического поведения, исходя только из направления поляризации или учета пространственных факторов. По-видимому, большую роль играет строение промежуточных комплексов, через которые происходят химические превращения, о характере которых имеются пока только косвенные данные и гипотетические представления [494, 549, 647, 653а, 699, 700, 982].

Гидрирование

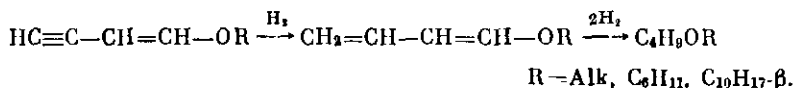
Ениновые соединения присоединяют водород в присутствии катализаторов гидрирования. Ступенчатость этой реакции, достигаемая подбором катализаторов и условий ее проведения, дает возможность получать соответствующие диеновые или предельные соединения. Избирательное гидрирование тройной связи до двойной обычно проводят в присутствии катализатора Линдлара [745] (на CaCO_3 , BaSO_4 , угле в пиридине [640а, 746] или хинолине [747]) и других палладиевых [756, 975, 995, 996] и никелевых [995, 997] катализаторов селективного действия. Кроме того, с целью построения сопряженных диеновых систем из ениновых или диацетиленовых используются известные методы частичного восстановления тройной связи до двойной при помощи смешанных катализаторов и восстанавливающих агентов [368, 472, 749, 750, 995]. Гидрирование в присутствии перечисленных катализаторов практически прекращается после поглощения одного моля водорода на одну тройную связь исходного соединения. Ряд селективных катализаторов дает возможность проводить гидрирование этинилвиниловых соединений стереонаправленно.

Исчерпывающее гидрирование происходит в присутствии недезактивированных палладиевых, платиновых или никелевых катализаторов и приводит к образованию насыщенных эфиров, аминов и сульфидов.

Неоднократно показано, что селективность при гидрировании изолированной тройной связи до двойной на различных палладиевых катализаторах может достигать 100%, однако она значительно ниже при гидрировании тройной связи, находящейся в сопряжении с кратными связями [272, 756, 995, 996].

Частичное гидрирование тройной связи в этинилвиниловых эфирах протекает гладко в присутствии окиси платины (по Адамсу) или палладия, осажденного на сернокислом кальции. После

поглощения рассчитанного количества водорода образуются диеновые эфиры, выделяемые с выходом 80—90% [117, 125, 998]:



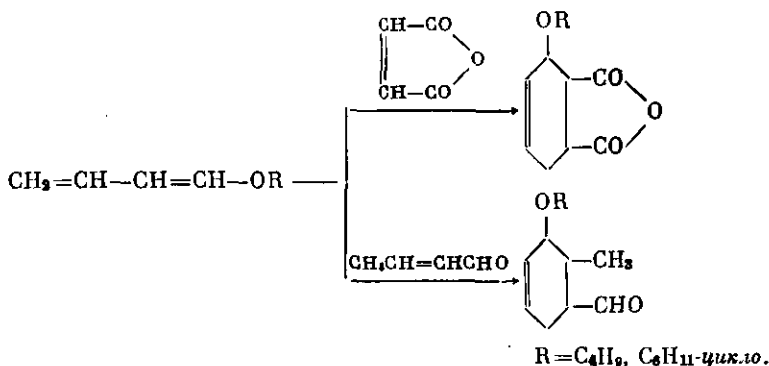
Реакцию проводят в растворе спирта при комнатной температуре. При доступности этинилвиниловых эфиров описанный способ получения из них эфиров бутадиенового ряда несомненно имеет преимущества по сравнению с другими способами [731, 940, 999—1004], которые имеют ограниченную применимость или состоят из нескольких стадий и не всегда гарантируют хорошие выходы конечных продуктов. Насыщение водородом в присутствии этих катализаторов приводит к получению предельных эфиров, также выделяемых с хорошим выходом.

Стереоспецифично протекает частичное гидрирование *цис*-этинилвинилалкиловых эфиров на катализаторе Линдлара в метаноле при 0° С [640a]. 1-Алкоксибутадienes-1,3 *цис, цис*-конфигурации получены с высокой степенью чистоты (ГЖХ, ИК-и ПМР-спектры).

1-Алкоксибутадienes могут присоединять одну или две молекулы водорода в присутствии различных катализаторов и превращаться в эфиры олефинового или предельного ряда. Изучение каталитического гидрирования *транс*-1-метоксибутадиена-1,3 в присутствии окиси платины (по Адамсу), никеля (по Ренею), катализатора Линдлара и никельборидного катализатора позволило сравнить их активность и целесообразность применения для селективного и стереоспецифического гидрирования сопряженных диеновых эфиров [1005]. Особенно пригодными для этой цели оказались катализатор Линдлара [745] и никельборидный катализатор [997], показавшие высокую активность и избирательность действия. Очень важным преимуществом никельборидного катализатора является его неспособность активировать *цис-транс*-изомеризацию, что делает его очень ценным селективным и стереоспецифичным катализатором гидрирования сопряженных диеновых эфиров [1005]. Главным продуктом присоединения молекулы водорода к *транс*-1-метоксибутадиену в присутствии этих катализаторов оказался 1-алкоксибутен-1 *транс*-конфигурации, т. е. молекула водорода направляется к однозамещенной двойной связи бутадиенового эфира.

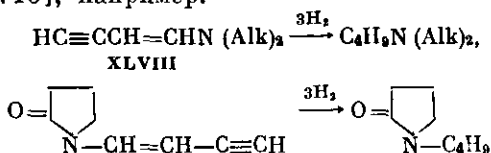
1-Алкоксибутадienes — очень реакционноспособные соединения. Они полимеризуются [1006], присоединяют две молекулы брома, образуя кристаллические тетрабромиды [1002], при длительном нагревании со спиртами дают кетали и ацетали [1007, 1008]. 1-Алкоксибутадienes вступают в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом, нафтохиноном, акролеином и кротоновым альдегидом [1002, 1003, 1009, 1010], образуя аддукты,

иногда с примесью сополимеров исходных соединений:

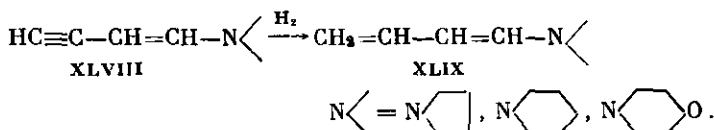


Показано, что в конденсацию вступает только *транс*-изомер [1003], что может быть использовано для разделения геометрических изомеров.

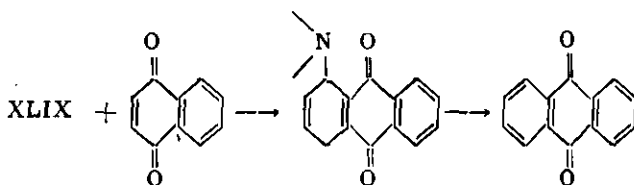
Этинилвиниламины (XLVIII) также присоединяют водород в присутствии катализаторов гидрирования [654, 655, 710]. Искрывающее их гидрирование происходит при насыщении водородом в присутствии $\text{Pd} / \text{CaCO}_3$ в эфире [655] или в присутствии никеля в диоксане [710], например:



Избирательное гидрирование этинилвиниламинов удалось осуществить над $\text{Pd} / \text{CaCO}_3$ в абсолютном эфире с эквимолекулярным количеством водорода. Это приводит к образованию аминов диенового ряда, выделяемых с выходом 74–76% [654]:

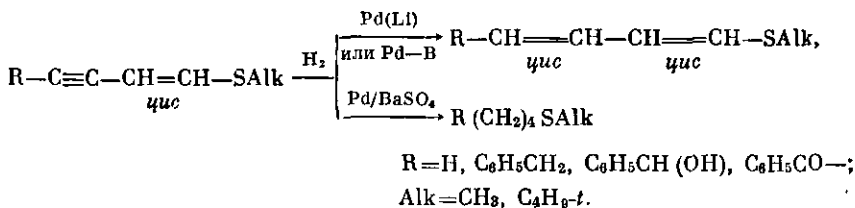


Диеновые амины (XLIX) вступают в реакцию диенового синтеза с α -нафтохиноном, образуя аддукты, которые в результате дезаминирования могут быть превращены в антрахинон [654]:

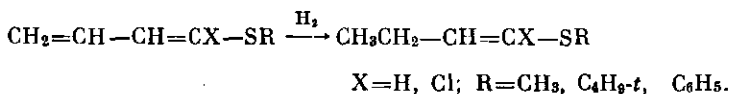


Этинилвиниловые тиоэфиры также присоединяют водород в присутствии катализаторов гидрирования. Исчерпывающее гидрирование можно осуществлять под влиянием $\text{Pd} / \text{BaSO}_4$ [368], избирательное — при помощи катализатора Линдлара [745] или палладийборидного катализатора [1011]. С целью частичного восстановления тройной связи до двойной в ениновых сульфидах известно применение литийалюминийгидрида и натрийборгидрида [368, 995]. Перечисленными методами были восстановлены некоторые этинилвинилтиоалкиловые эфиры и их производные: 4-бензил-1-метилтиобутен-1-ин-3, 5-фенил-5-окси-1-метилтиопентен-1-ин-3 и 5-фенил-5-кето-1-метилтиопентен-1-ин-3.

Избирательное гидрирование незамещенных этинилвинилтиоалкиловых эфиров осуществлено в присутствии палладийборидного катализатора [1011] в растворе метанола при комнатной температуре [1012]. Избирательное гидрирование замещенных этинилвинилтиоалкиловых эфиров происходит стереоспецифично в присутствии катализатора Линдлара в растворе эфира, а полное их восстановление — под влиянием 5%-ного Pd/BaSO_4 в метаноле [368]:



При гидрировании этинилвинилтиоалкиловых эфиров в присутствии $\text{Pd}-\text{B}$ после поглощения 0,85—0,90 моля водорода, по данным газо-жидкостной хроматографии, реакционная смесь содержит 80—85% диена, 3,4% алкилтиобутенов, 12—17% исходного бутенина и примесь насыщенного соединения [1012]. Однако при препаративном гидрировании в этих условиях выход диеновых продуктов не превышал 29—30%. При этом отмечена более низкая селективность восстановления у *транс*-изомера этинилвинилтиометилового эфира по сравнению с его *цис*-изомером. 1-Алкил(арил)тиобутадиены присоединяют молекулу водорода в присутствии палладиевого или никельборидного катализаторов, образуя в качестве главных продуктов 1-алкил(арил)тиобутены-1 [1012, 1013]:



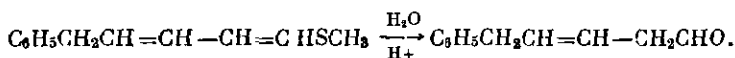
Выделенные с небольшим выходом тиоалкил(арил)бутены представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, что свидетельствует о том, что при гидрировании 1-алкил(арил)тиобутадиенов

до соответствующих олефинов происходит *цис, транс*-изомеризация как в присутствии $\text{Pd} / \text{BaSO}_4$ [1013], так и в присутствии $\text{Pd} - \text{B}$ [1012], которая не имеет места при гидрировании 1-алкоксибутадиенов в присутствии $\text{Ni} - \text{B}$ [1005].

Таким образом, как и в случае 1-алкоксибутадиенов [1005], каталитическое присоединение водорода к 1-алкил(арил)тиобутадиенам происходит также по однозамещенной двойной связи [1012, 1013] и, по-видимому, не зависит от природы катализатора.

Показана принципиальная возможность селективного гидрирования этинилвинилтиофенилового эфира в присутствии $\text{Pd} - \text{B}$ [1012].

Диеновые сульфиды могут быть омылены в присутствии разбавленной серной кислоты до еновых альдегидов [368]:



Галогенирование и гидрогалогенирование

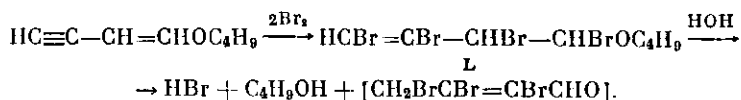
Преобладающее направление присоединения брома к сопряженным ениновым углеводородам типа $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHR}$ зависит как от характера заместителя, так и от природы растворителя [493, 1014—1017]. Виналалкилацетилены присоединяют бром в хлороформе преимущественно по двойной связи с образованием ацетиленовых дибромидов, алкенилацетилены — главным образом в 1,4-положение с образованием алленовых дибромидов, изопропенилацетилен — преимущественно по этиленовой связи. При бромировании указанных углеводородов в сильнополярных растворителях, как, например, в уксусной кислоте, наблюдается преимущественное образование продуктов присоединения брома по ацетиленовой связи. В условиях фотохимической реакции присоединение брома по двойной и тройной связям виналалкилацетиленов одинаково вероятно. В связи с этим считается установленным, что бромирование непредельных соединений в малополярных апротонных растворителях происходит как по ионному, так и по радикальному механизму [1016a]. Кроме того, высказано мнение о возможности присоединения брома к ацетиленовым соединениям по нуклеофильному механизму [114, 1017a].

Изучен механизм бромирования 1,3-ениновых кремнийуглеводородов [1016]. Исследование кинетики бромирования в зависимости от полярности растворителей показало, что с увеличением диэлектрической постоянной растворителя увеличивается и скорость бромирования этих кремнийуглеводородов, что является подтверждением ионного характера этой реакции, так как для радикальных процессов такой зависимости не наблюдается. На основании этого, а также на основании данных по изучению зависимости направления присоединения брома от стро-

ения 1,3-ениновых углеводородов и от природы растворителей высказано предположение об электрофильном механизме бромирования ениновых соединений [493, 1014—1017].

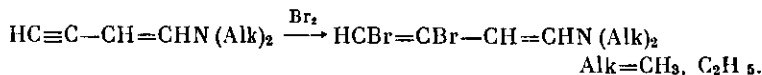
По-видимому, подобным образом при бромировании ведут себя и функциональные производные енинового ряда, хотя в данном случае не всегда можно остановить реакцию на стадии присоединения одной молекулы галогена.

Этинилвиниловые эфиры при насыщении бромом в растворе четыреххлористого углерода присоединяют две молекулы брома, образуя кристаллические тетрабромиды [117, 125]:

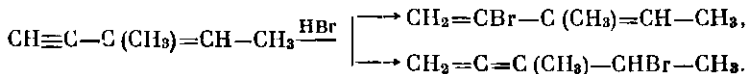


Выделяемый тетрабромид L нестоек и в присутствии влаги гидролизуется с отщеплением эквивалентного количества бромистого водорода, бутанола и непредельного трибромальдегида. Эта реакция может быть использована для количественного определения тетрабромэфиров типа L титрованием его навески 0,1 N раствором NaOH [117] подобно α -галогенэтилацетилальдегидам [1018].

Этинилвиниловые амины присоединяют первую молекулу брома (в CCl_4), по тройной связи, образуя 1-диалкиламино-3,4-дибром-бутадиены-1,3 [649]:

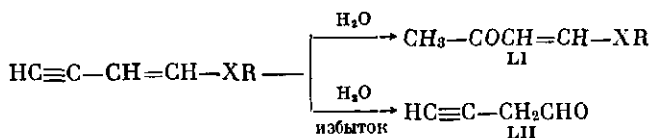


Гидрогалогенирование этинилвиниловых соединений изучено на примере винилацетиленовых углеводородов [1014, 1015, 1019—1021]. При действии концентрированной соляной кислоты на винилацетилен образуется смесь алленового (главный продукт) и диенового соединений. Очевидно, первая стадия реакции состоит в присоединении молекулы HCl в положение 1,4' [1019]. Бромистый водород в присутствии Cu_2Br_2 присоединяется к гомологам винилацетилена с образованием бутадиеновых соединений [1014]. Присоединение бромистого водорода по тройной связи характерно для всех ениновых углеводородов независимо от их строения [1015, 1020, 1021]. Образование алленовых соединений наряду с диеновыми наблюдалось при взаимодействии газобразного бромистого водорода при -10° — 20°C [1021].



Известно [981], что гидратация тройной связи винилацетилена происходит в очень жестких условиях: каталитически, по Кучерову, или под влиянием катализаторов при высоких температурах в газовой фазе. Несколько легче эта реакция протекает с замещенными винилацетиленовыми углеводородами [982]. Введение в молекулу винилацетилена групп, содержащих гетероатомы по соседству с винильной группой, резко изменяет реакционную способность ениновой группировки в реакциях с водой вследствие взаимодействия π -электронов кратных связей со свободными электронами гетероатома.

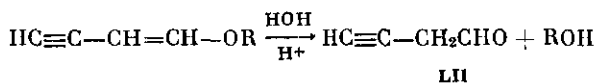
В зависимости от условий реакции и характера исходного этинилвинилового соединения взаимодействие его с водой может происходить в двух направлениях: молекула воды может присоединиться по тройной или по двойной связи. В первом случае происходит гидратация тройной связи и образуется кетон LI, во втором случае вследствие омыления получается альдегид LII:



X=O, S, N

Ввиду того что образующиеся соединения часто оказываются неустойчивыми в условиях реакции, параллельно происходят процессы их дальнейших превращений и образование вторичных продуктов. Кроме того, иногда взаимодействие с водой происходит только преимущественно в одном направлении, не говоря уже об изомерных превращениях, также часто имеющих место. Все это свидетельствует о сложности рассматриваемой реакции, несомненно, интересной как с точки зрения синтетического применения, так и с теоретической точки зрения.

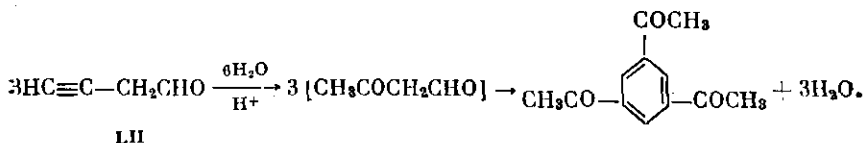
При обработке этинилвиниловых эфиров разбавленными кислотами происходит омыление алкоксивинильной группировки и образование очень неустойчивого бутин-3-аля (LII) и соответствующего спирта [29, 116—118, 632a]:



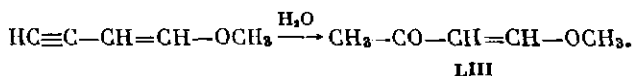
R=Alk, циклоалкильный или гидроароматический радикал.

Реакция проходит при нагревании, продолжительность которого, так же как и концентрация кислоты, зависит от строения исходного эфира. Например, гидролиз этинилвинилметилового эфира заканчивается в течение 5-минутного нагревания с 4%-ной серной кислотой [29], в то время как для этинилвинил- β -декаилового

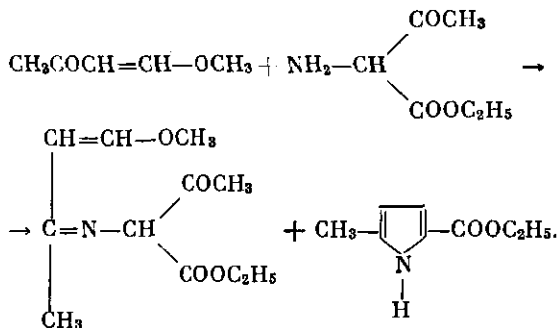
эфира требуется нагревание при 80° С с 10%-ной серной кислотой в течение часа [116]. Альдегид LII изомерен тетроловому альдегиду и легко обнаруживается образованием медной соли желтого цвета [29], а чаще всего превращением в условиях реакции в кристаллический триацетилбензол вследствие его склонности к присоединению воды и тримеризации [116, 118, 124, 632а, 710]:



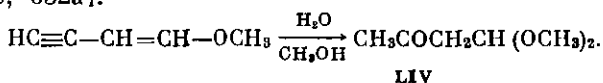
При слабом нагревании эквимолекулярных количеств этинилвиниловых эфиров и воды в присутствии сернокислой ртути молекула воды присоединяется по тройной связи эфира и образуются 1-алкоксибутен-1-оны-3 (LIII). Гидратация этинилвинилметилового эфира в этих условиях (при 50° С) происходит на 60—70% [116, 632а]:



В противоположность своим высшим аналогам 1-метоксибутен-1-он-3 (LIII)—устойчивое соединение и может быть также получен из ацетала тетролового альдегида [116, 398, 542, 632а]. 1-Метоксибутен-1-он-3 используется в различных синтезах, например в синтезе 2-метил-5-карбэтоксипиррола [1022]:



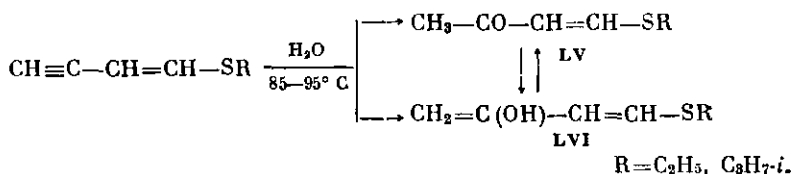
Если гидратацию этинилвинилметилового эфира проводить в кипящем водном метаноле, то к винилкетону присоединяется молекула метанола и образуется ацеталь ацетоуксусного альдегида (LIV) [116, 118, 632а]:



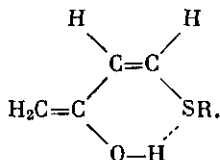
Этинилвиниловые эфиры, содержащие высшие и особенно циклические радикалы, присоединяют воду в подобных условиях, но

выделение алкоксивинилкетонов затрудняется вследствие неустойчивости последних. Из продуктов реакции удается выделить с хорошим выходом спирт, образующийся в результате омыления алкоксивинилкетона, и триацетилбензол [117, 118]. Диметиловый ацеталь ацетоуксусного альдегида является ценным промышленным продуктом и применяется в синтезах разнообразных соединений алифатического и гетероциклического рядов [116, 632а, 926, 927].

Гидратация этинилвиниловых тиоэфиров происходит в условиях, близких к описанным (при нагревании в присутствии сернокислой ртути). В результате реакции образуются ацетилвинилалкилсульфиды (LV) или их смеси с таутомерными 3-оксибутадиен-1,3-илалкилсульфидами (LVI) [941]:

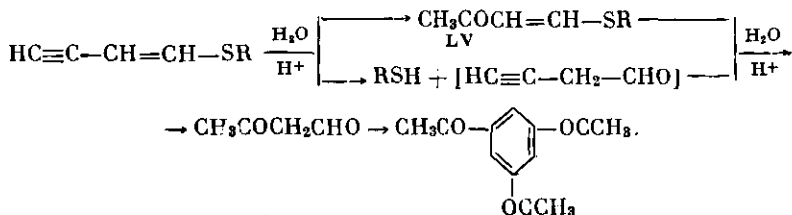


Наличие кето-енольной таутомерии доказано химическими и физическими методами. Стабилизация енольной формы LVI может происходить в результате наличия внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода в гидроксиле и атомом серы с образованием шестичленного цикла:



При помощи химических превращений [546] и анализа спектров ЯМР [109, 495, 496, 1023] показано, что исходные этинилвиниловые тиоэфиры имеют *цис*-конфигурацию, которая сохраняется в условиях реакции гидратации, что и делает возможным образование водородной связи [941].

Гидролиз этинилвиниловых тиоэфиров происходит при нагревании с 10%-ной серной кислотой и сопровождается гидратацией, которая в этих условиях имеет место при более низкой температуре, чем в присутствии сернокислой ртути [941]:



Если реакцию проводить при более высокой температуре (95° C), то к β-алкилтиовинилкетону (LV) присоединяется молекула выделяющегося меркаптана и образуется диэтилмеркаптал β-кетомасляного альдегида (LVII):

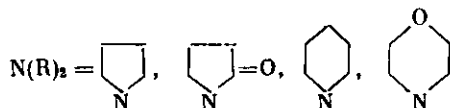
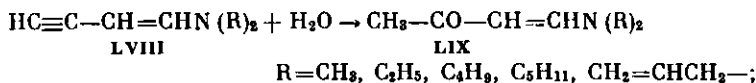


Такое направление присоединения молекулы меркаптана к винилкетону, по-видимому, объясняется значительной поляризацией его двойной связи, вызванной электроноакцепторными

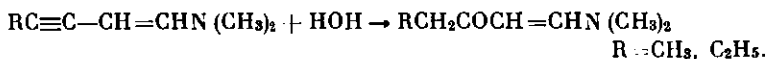
свойствами кетонной группы $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{SR}$, что было

отмечено ранее на примерах β-диалкиламиновинилкетонов и β-хлорвинилкетонов (Кочетков [1024, 1025]).

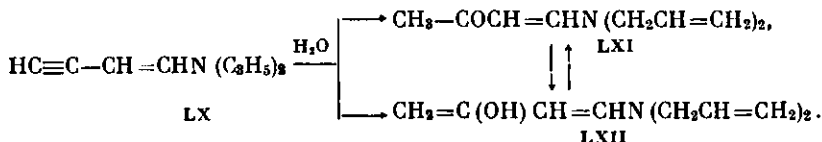
В реакции гидратации особенно проявляется высокая активность тройной связи в молекулах этинилвиниламинов. 1-N-Диалкиламинобутен-1-ины-3 (LVIII) реагируют с водой на холоде без катализатора, присоединяя молекулу воды по тройной связи и образуя метиламиновинилкетоны (LIX) [638, 650, 652, 653а, 654, 660, 710]:



Подобным образом реагируют с водой алкилзамещенные этинилвиниламины [1025а]:

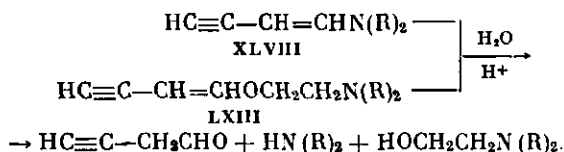


В случае 1-N,N-диаллиламинобутен-1-ина-3 (LX) удалось выделить таутомерные метил-β-(N,N-диаллиламино)винилкетон (LXI) и 1-N,N-диаллиламино-3-оксибутадиен-1,3 (LXII), образующиеся в результате keto-енольной таутомерии [652]:



Однако тройная связь в этинилвиниламинах, содержащих гетероциклические радикалы, менее активна в этой реакции, чем алифатических этинилвиниламинах. Гидратация аминов типа XLVIII,

содержащих гетероциклические радикалы, происходит при нагревании [654] или при нагревании в присутствии слабой серной кислоты [710]. 1-(β-Диалкиламиноэтокс)бутен-1-ины (LXIII) реагируют с водой только в условиях кислотного гидролиза этинилвиниловых эфиров, при нагревании в присутствии кислых катализаторов. В этих же условиях происходит гидролиз алифатических этинилвиниламинов (XLVIII). При этом образуются бутин-3-аль, выделяемый в виде триацетилбензола, и амин [638, 650, 660]:

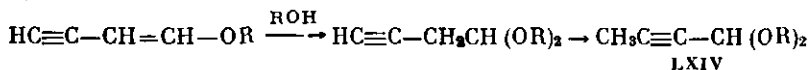


Аналогично происходит гидролитический распад 1-N-(α-пирролидонил)бутен-1-ина-3 [710].

Из сравнительной оценки реакционной способности этинилвиниловых соединений в реакциях с водой следует, что введение гетероатома по соседству с винильной группой резко повышает активность кратных связей в этой реакции. Характер и степень изменения реакционной способности кратных связей находятся в прямой зависимости от природы гетероатома. Наиболее активными в реакции с водой являются этинилвиниламины, особенно содержащие алкильные радикалы [638, 650], затем следуют этинилвиниловые эфиры и тиоэфиры [941]. Влияние гетероатомов на активность кратных связей может быть представлено следующим рядом: $\text{N} > \text{O} > \text{S}$.

Присоединение спиртов

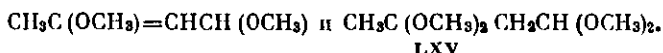
Этинилвиниловые эфиры реагируют со спиртами при нагревании в щелочной и кислой средах. Конечными продуктами являются ацетали тетролового альдегида (LXIV) [117, 118, 121, 542, 632, 632a]:



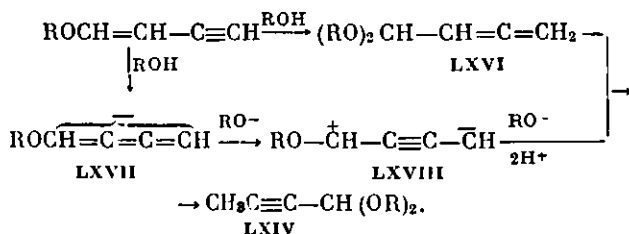
$\text{R} = \text{Alk}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{-цикло}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-}\beta, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-}.$

В условиях щелочного катализа реакция проходит с 2%-ным раствором едкого кали или едкого натра в исходном спирте при температуре от 100° С и выше. Решающую роль играет температура реакции [117], в то время как количество катализатора может колебаться в пределах от 1—5%, а при применении небольшого давления может быть снижено до 0,5% [541]. В условиях кислого катализа реакция проходит в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты [117]. Так реагируют со спиртами этинилвиниловые эфиры алифатического, циклоали-

фатического, гидроароматического и жирноароматического рядов. В избытке спирта при продолжительном нагревании описываемая реакция не останавливается на присоединении одной молекулы спирта, и наряду с ацеталем бутиналя образуются продукты присоединения двух и трех молекул спирта к этинилвиниловому эфиру: ацеталь β -алкоксикротонового альдегида и 1,3-бис-ацеталь ацетоуксусного альдегида (LXV) [116, 398, 542, 632a]:



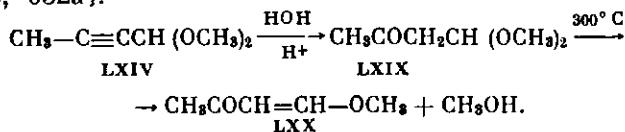
Присоединение спиртов к этинилвиниловым эфирам в щелочной и кислой средах является типичной ионной реакцией, которая не происходит в радикальных условиях (например, в присутствии нитрила азонизомасляной кислоты) [994]. Известно, что в зависимости от механизма реакции сопряженные ениновые соединения могут реагировать либо с участием всей системы связей, либо с участием отдельных кратных связей, выступающих как изолированные [109, 546, 638, 644, 650, 651, 1026]. При объяснении механизма описываемой реакции некоторые авторы [113, 966] исходят из предположения об участии в ней всей сопряженной ениновой системы и включают стадию образования промежуточной алленовой структуры (LXVI и LXVII), изомеризирующейся в ацетиленовую (LXIV и LXVIII) до или после присоединения молекулы спирта в положение 1,4 [113, 966]:



Однако молекулу этинилвинилового эфира допустимо рассматривать как молекулу замещенного простого винилового эфира, к которому спирт присоединяется по двойной связи с образованием ацетала бутин-3-аля, изомеризирующегося в условиях реакции в ацеталь тетролового альдегида [117, 118]. Наоборот, исходя из принципа винилоггии молекула этинилвинилового эфира рассматривается как винилог ацетиленового эфира, соответственно чему присоединение спирта к нему должно происходить с нуклеофильной атакой третьего углеродного атома [653a]. Однако экспериментально это не подтверждено.

Ацетали тетролового альдегида (LXIV) при нагревании в присутствии кислых катализаторов (H_2SO_4 , HgSO_4 , H_3PO_4) способны присоединять воду, образуя ацетали ацетоуксусного альдегида (LXIX). Эти последние при каталитическом отщеплении молеку-

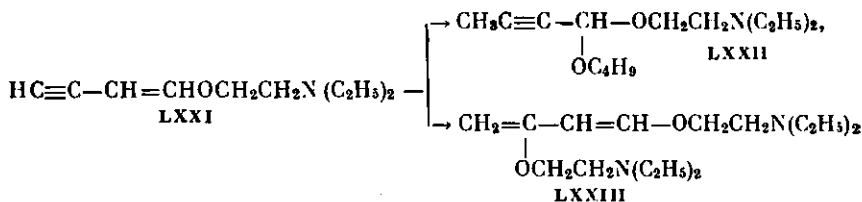
лы спирта превращаются в 1-алкоксибутен-1-оны-3 (LXX) [116, 398, 542, 632a]:



Ацетали LXIV гладко гидрируются над окисью платины до ацеталей масляного альдегида [117]. Ацеталь LXIX может быть получен с хорошим выходом непосредственно из этинилвинилового эфира в присутствии кислых катализаторов в водном спирте, а бис-ацеталь LXV—аналогично, но в безводном спирте [116, 632a].

В отличие от этинилвиниловых эфиров этинилвиниламины реагируют со спиртами в отсутствие катализаторов при нагревании с образованием диалкиламинобутадиеновых эфиров [651].

Азотсодержащие этинилвиниловые эфиры типа LXXI по своим свойствам занимают промежуточное положение между истинными этинилвиниловыми эфирами и этинилвиниловыми аминами и реагируют с алифатическими спиртами в присутствии алкоголята калия при кипячении, образуя смесь продуктов, из которых главным продуктом (60%) является смешанный ацеталь тетролового альдегида (LXXII). В аналогичных условиях (кипячение в вакууме) происходит присоединение к LXXI β-(диэтиламино)этанолу, однако главным продуктом в данном случае оказался 1,3-бис-(β-диэтиламиноэтокс)бутадиен-1,3 (LXXIII) [638]:



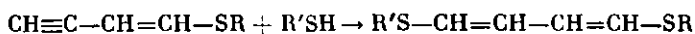
В обоих случаях направление и состав продуктов реакции зависят от температуры и продолжительности контакта реагентов. Что касается этинилвиниловых тиоэфиров, то они в исследованных случаях не присоединяют спиртов и аминоспиртов ни в ионных, ни в радикальных условиях [638, 994].

Реакция с меркаптанами

Присоединение меркаптанов к кратным связям различных соединений представляет собой удобный метод синтеза серусодержащих веществ, обладающих интересными химическими и биологическими свойствами. Гладкое протекание этих реакций и возможность проведения их в выбранных условиях стереонаправленно придают особую ценность этому методу. Исходными веществами для таких синтезов могут служить получаемые в настоящее время из диацетилена этинилвиниловые соединения, из которых могут

быть синтезированы сульфиды, содержащие алкокси- и аминогруппы. Реакции с меркаптанами этинилвиниловых тиоэфиров, этинилвиниловых эфиров и этинилвиниламинов относятся к числу наиболее изученных.

Этинилвиниловые тиоэфиры просоединяют молекулу меркаптанов по тройной связи, образуя 1,4-диалкил(арил)бутадиены-1,3 [LXXIV] [121, 123, 125, 546, 668, 669]:



LXXIV

$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7-i, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5;$

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9;$

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}' = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5;$

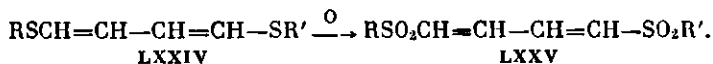
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5.$

На основе этой реакции разработан общий метод синтеза 1,4-дисульфидов бутадиена, выделяемых с очень хорошими выходами [992]. Реакция ускоряется в присутствии перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты, но может происходить и в присутствии щелочных реагентов при нагревании. Особенно легко реакция проходит с этинилвинилтиофениловым эфиром; в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты она протекает экзотермично. Этинилвинилалккиловые эфиры реагируют только при нагревании в присутствии динитрила или щелочного реагента.

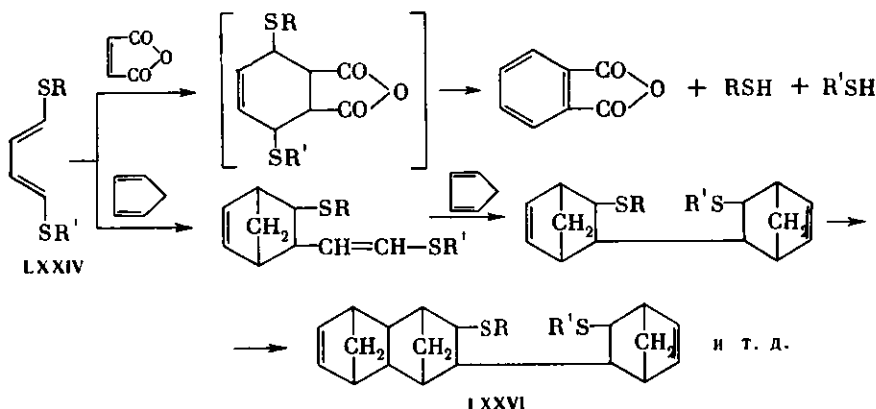
Таким образом, в отличие от присоединения первой молекулы меркаптана к диацетилену, происходящего только в условиях ионной реакции, присоединение меркаптанов к этинилвиниловым тиоэфирам может происходить как в условиях ионного нуклеофильного взаимодействия, так и в условиях радикальной реакции. Существенным является то, что нуклеофильное присоединение меркаптанов к этинилвиниловым тиоэфирам происходит стереоспецифично с образованием *цис*, *цис*-1,4-диалкил(арил)тиобутадиенов-1,3 согласно правилу «*транс*-присоединения», а в радикальных условиях эта реакция происходит нестереоспецифично и образуется смесь *цис*, *цис*- и *цис*, *транс*-аддуктов с преимущественным образованием *цис*, *транс*-продукта. При этом всегда присутствует и *транс*, *транс*-изомер как результат изомеризации, происходящей при повышенной температуре. (О стереохимии реакций присоединения см. главу II.)

1,4-Диалкилтиобутадиены-1,3 и смешанные 1,4-алкиларилтиобутадиены-1,3 представляют собой жидкие продукты, хорошо сохраняющиеся в растворах. 1,4-Диарилтиобутадиены— кристаллические вещества. Несимметричные 1,4-диалкилтиобутадиены-1,3 при перегонке частично претерпевают симметризацию, что приводит к образованию смеси симметричных и несимметричных бутадиенов, из которой трудно выделить с хорошим выходом индивидуальные продукты [993]. 1,4-Диалкил(арил)тиобутадиены-1,3 окисляются раствором перекиси водорода или надуксус-

ной кислотой, образуя кристаллические дисульфоны (LXXV) [546, 644, 1027]:

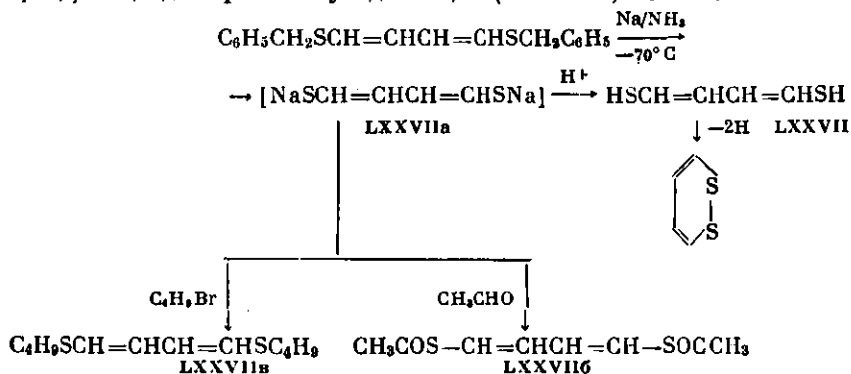


Бутадиеновые дисульфиды (LXXIV) вступают в диеновый синтез с малеиновым ангидридом и цикlopентадиеном. В первом случае образуются аддукты, которые в условиях реакции теряют две молекулы меркаптана, образуя фталевый ангидрид, выделяемый с хорошим выходом [121, 123, 125]. Во втором случае дисульфиды реагируют в качестве диенофильной компоненты, образуя аддукты (LXXVI), содержащие различное количество молекул цикlopентадиена на одну молекулу дисульфида, выход которых зависит от соотношения исходных аддендов и продолжительности нагревания [121, 123]:



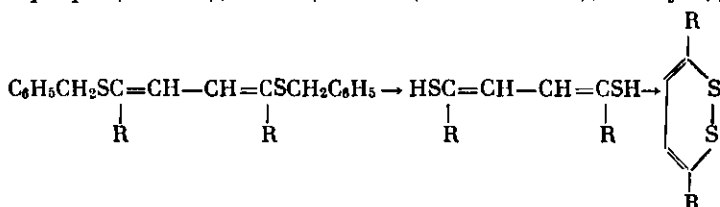
Подобно 1,4-диацетоксибутадиенам [1028] большую активность в этой реакции проявляют *цис, цис*-изомеры.

цис, цис-1,4-Дибензилтиобутадиен-1,3 (получаемый из диацетиленов и б-бензилмеркаптана) дебензилированием (при помощи натрия в жидком аммиаке при -70°C) может быть превращен в *цис, цис*-1,4-димеркаптобутадиен-1,3 (LXXVII) [669a]:

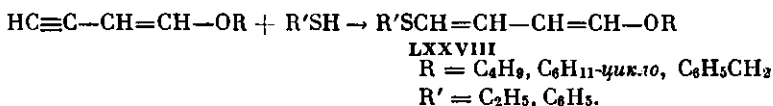


Соединение LXXVII представляет собой неустойчивое масло, сохраняющееся при -30°C в виде натриевой соли LXXVIIa или в виде кристаллического диацетильного производного (LXXVIIб). Оно может быть окислено при помощи FeCl_3 в метаноле до циклического дитиобутадиена, не обладающего ароматическим характером. Из натриевой соли LXXVIIa можно получить стереоизомерные дисульфиды LXXVIIв, а из них соответствующие дисульфоны, аналогичные полученным ранее [123, 1027].

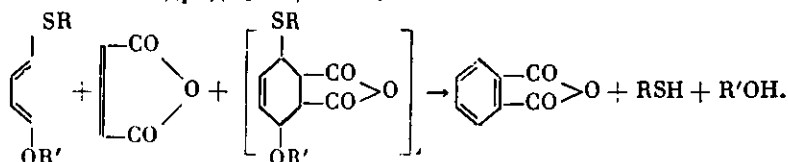
Аналогичными свойствами обладают 1,4-дизамещенные *цис*, *цис*-1,4-бис-(бензилмеркапто)бутадиены-1,3 [151a, 672a]. Они могут быть восстановлены в 1,4-дизамещенные *цис*, *цис*-1,4-димеркаптобутадиены-1,3 типа LXXVII, которые окислением могут быть превращены в дизамещенные циклические дитиобутадиены:



Этинилвиниловые эфиры присоединяют молекулу меркаптана по тройной связи, образуя смешанные тиоэфиры бутадиенового ряда (LXXVIII) [125, 668, 994]:

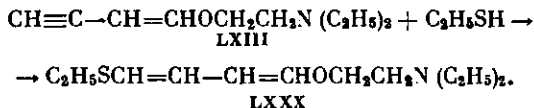
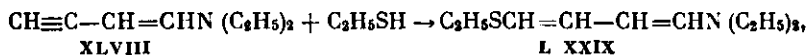


Реакция проходит в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и начинается уже при смешении реагентов при комнатной температуре. С тиофенолом реакция проходит экзотермично. На основе этой реакции разработан метод синтеза смешанных тиоэфиров бутадиенового ряда, выделяемых с выходом до 96% [992]. 1-Алкокси-4-алкил(арил)тиобутадиены-1,3 (LXXVIII) представляют собой слабоокрашенные жидкости, устойчивые при хранении в растворах. Подобно 1,4-дисульфидам бутадиена-1,3 они вступают в реакцию диенового синтеза, образуя аддукты, от которых отщепляются молекулы меркаптана и спирта и выделяется фталевый ангидрид [125, 1029]:



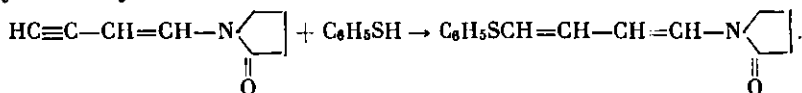
Этинилвиниламины типа XLVIII и LXIII присоединяют молекулу этилмеркаптана по тройной связи, образуя 1,4-дизамещен-

ные аминосульфиды бутадиенового ряда LXXIX и LXXX [638, 645, 651]:



Реакция проходит при нагревании (70—80° С) без катализатора и приводит к средним выходам продуктов. 1-Диалкиламино-4-этилтиобутадиены-1,3 (LXXIX) представляют собой жидкие продукты, спектроскопическое исследование которых показало, что они состоят из смеси стереоизомеров, т. е. реакция в этих условиях протекает нестереоспецифично [645], что является характерным для реакций присоединения этинилвиниловых соединений, происходящих по радикальному механизму.

Аналогично присоединяется тиофенол к 1-N-(α-пирролидонил)-бутен-1-ину-3 [710]:



Реакция протекает в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в диоксане при продолжительном стоянии в условиях комнатной температуры. Кристаллический 1-N-(α-пирролидонил)-4-фенилтиобутадиен-1,3 выделен с выходом 40%.

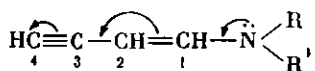
Таким образом, характерной чертой реакции этинилвиниловых соединений с меркаптанами является то, что независимо от природы гетероатома в этих соединениях молекула меркаптана присоединяется по тройной связи с образованием продуктов бутадиеновой структуры. Направление присоединения зависит от механизма реакции, а также от строения меркаптана.

{Взаимодействие с аминами

Этинилвиниламины реагируют с первичными и вторичными алифатическими аминами, присоединяя молекулу последних по тройной связи и образуя в качестве первичных продуктов реакции диаминобутадиены-1,3 [645, 650, 651, 653, 653a]. Реакция проходит при нагревании смеси исходных аминов в вакууме. Первичные амины реагируют более энергично, чем вторичные, что приводит к невысокому выходу конечных продуктов в последнем случае [645, 651].

Нуклеофильное присоединение аминов к тройной связи молекулы этинилвиниламинов может происходить либо по правилу Марковникова (с нуклеофильной атакой C-3), либо вопреки этому

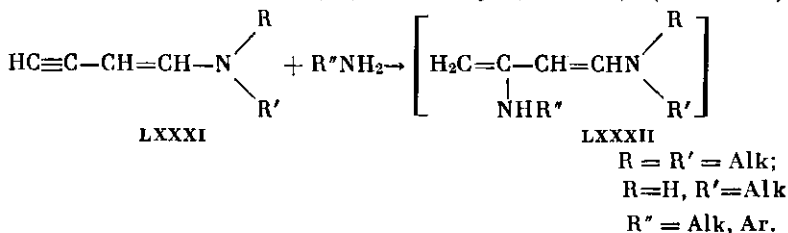
правилу (атака С-4) [655, 658]. Направление электронных смещений в молекуле этилвиниламинов



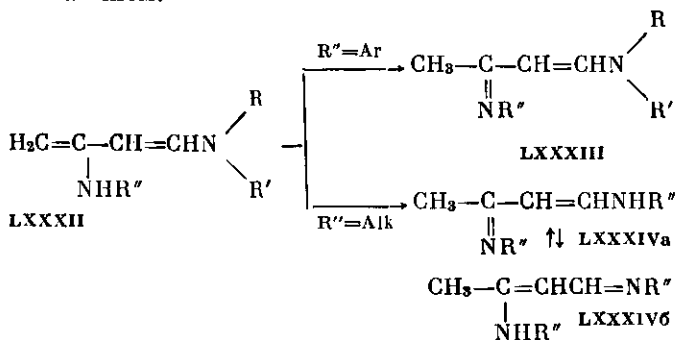
подтверждаемое спектроскопическими исследованиями и изучением их дипольных моментов [444, 498, 655, 939], указывает на то, что присоединение амина по тройной связи может происходить с предпочтительной нуклеофильной атакой С-3, а не С-4, как это допускалось в ранних работах [645, 650, 651].

Недавно проведенное изучение строения конечных продуктов взаимодействия диацетиленов и этилвиниламинов с первичными аминами подтверждает возможность такого направления реакции [653а]. Однако необходимо учитывать то обстоятельство, что эта реакция очень чувствительна к малейшему изменению условий и продукты, полученные в вакууме [650], могут иметь иное строение, чем продукты, полученные под давлением при той же температуре [653а].

Таким образом, согласно последним исследованиям [653а], начальными аддуктами взаимодействия этилвиниламинов с первичными аминами являются 1,3-диаминобутadiены-1,3 (LXXXII)



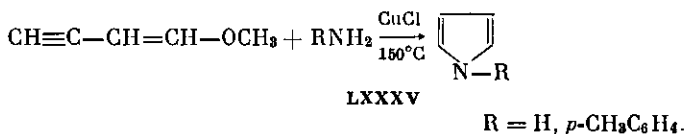
Предполагается, что в условиях реакции диамины LXXXII претерпевают енаминимин-прототропную перегруппировку, превращаясь в LXXXIII, если присоединяющийся амин является первичным ароматическим амином, или в таутомерные LXXXIVa и LXXXIVб, если исходный амин является первичным алифатическим амином:



В последнем случае происходит обмен конечной вторичной аминогруппы в LXXXIII ($R=R'=Alk$) на первичную аминогруппу и должны получаться продукты бис-присоединения, идентичные тем, которые получаются при реакции диацетиленов с первичными алифатическими аминами [653a]. Однако последнее обстоятельство не согласуется с экспериментальными данными. Например, в результате присоединения нормальных и изоамиламинов к диацетилену и диэтиламинобутенину образуются продукты, не идентичные ни по константам, ни по элементарному анализу [650].

Направление нуклеофильного присоединения первичных аминов к этинилвиниловым аминам авторы [653a] истолковывают с точки зрения винилологии в ряду этиниламинов и распространяют это толкование на реакции с другими нуклеофильными реагентами (спирты и меркаптаны), однако эта гипотеза требует убедительного экспериментального подтверждения.

Этинилвиниловые эфиры и тиоэфиры в описанных выше условиях не присоединяют аминов [638, 653], однако при нагревании в присутствии каталитических количеств полухлористой меди этинилвиниловые эфиры реагируют с аммиаком и аминами, образуя пирролы [659]:



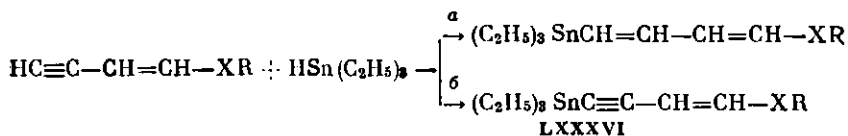
С аммиаком реакцию проводят при пропускании газообразной смеси аммиака и азота через нагреваемую трубку, содержащую катализатор, в которую по каплям подается этинилвиниловый эфир.

Пиррол и 1-*n*-толилпиррол (LXXXV) выделяются с выходом до 60%.

Известно [659, 661—664], что диацетилен и его гомологи реагируют с аммиаком и аминами, образуя 1,3-дизамещенные пирролы. Казалось бы, в случае этинилвиниловых эфиров должны получаться монозамещенные пирролы. Образование пирролов в качестве единственных продуктов реакции свидетельствует об элиминировании молекулы спирта у первичных аддуктов в условиях реакции.

Присоединение гидридов триалкилолова и триалкилкремния

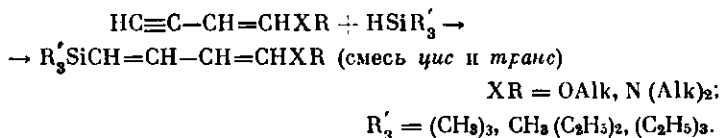
Этинилвиниловые углеводороды, эфиры, тиоэфиры и амины реагируют с триэтиловогогидридом в двух направлениях: *a* — присоединение оловогидрида по тройной связи (преимущественно) с частичным 1,4-присоединением; *b* — замещение атома водорода на триэтилстаннильную группу [928, 1030]:



XR = Alk, OAlk, SAlk, N(Alk)₂.

Реакцию проводят в запаянных ампулах при 120°С в атмосфере азота в небольшом избытке этинилвинилового соединения. Соотношение скоростей реакций присоединения и замещения зависит от природы группы XR в исходном этинилвиниловом соединении. Обычно примесь продукта замещения (LXXXVI) в аддуктах не превышает нескольких процентов (по данным хроматографии). Однако в случае 1-диметиламинобутен-1-ина-3 (XR = N(CH₃)₂) продукт замещения является основным. Отмечено также, что с 1-этилтиобутен-1-ином (XR = SC₂H₅) реакция идет дальше и приводит к образованию аддукта, содержащего в молекуле две триэтилстаннильные группы. По-видимому, из двух факторов, влияющих на направление описанной реакции — пространственного фактора и фактора распределения электронной плотности в молекуле исходного соединения, решающим является последний. Триэтилстаннильная группа направляется по месту наибольшей электронной плотности.

Взаимодействие триалкилкремнийгидридов с этинилвиниловыми соединениями гладко происходит в присутствии платинохлористоводородной кислоты (катализатор Спайера) и приводит к образованию продуктов присоединения молекулы гидридсилана по тройной связи исходного соединения [671]:



Активность этинилвиниловых соединений в этой реакции зависит от природы групп XR в еще большей степени, чем в случае взаимодействия с триэтиловогогидридом. Так, даже в очень жестких условиях не удалось осуществить присоединение гидридсиланов к органическим и кремнийорганическим этинилвиниловым тиоэфирам [671].

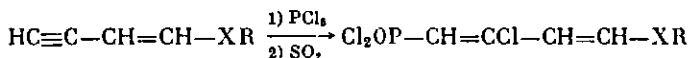
Описанная реакция представляет большой интерес как один из путей синтеза сопряженных олово- и кремнийалкадиенов, новых мономеров для получения полимерных материалов с ценными физическими свойствами [709]. Введение в молекулу олово- и кремнийалкадиенов групп, содержащих гетероатомы, представляет и теоретический интерес, так как позволяет получать дополнительные сведения о природе связи C—Э [1030].

Из этинилвиниловых соединений, содержащих атом олова или кремния по соседству с двойной связью, известны 1-триэтил-

(фенил)станнилалкен-1-ины-3 и 1-триметилсилилалкен-1-ины-3, получающиеся из диацетиленов и его гомологов [473, 474, 709] (см. стр. 139). Описано также получение некоторых элементоорганических соединений бутенинового ряда из диацетиленовых элементоорганических соединений [460, 574, 760, 901, 910]. Однако свойства этих соединений в настоящее время изучены мало.

Реакция этинилвиниловых эфиров и этинилвиниловых тиоэфиров с пятихлористым фосфором

Взаимодействие этинилвинилалкиловых эфиров и тиоэфиров с пятихлористым фосфором в растворе эфира при $-10 \div -15^\circ \text{C}$ происходит экзотермично [109, 706, 706а, 1031—1036]. Образующиеся первичные продукты присоединения представляют собой неустойчивые кристаллические вещества, чрезвычайно легко гидролизующиеся на воздухе. После обработки сернистым газом этих продуктов (без выделения) при $-5 \div -10^\circ \text{C}$ из реакционной смеси с помощью вакуумной разгонки были выделены, с выходом 60—80%, хлорангидриды 1-алкилтио(алкокси)-3-хлорбутadiен-1,3-фосфиновых кислот (LXXXVII):



LXXXVII *транс*

$\text{XR} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_3\text{H}_7, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{SCH}_3, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{SC}_3\text{H}_7, \text{SC}_4\text{H}_9, \text{SC}_3\text{H}_7-t, \text{SC}_4\text{H}_9-t.$

Строение хлорангидридов фосфиновых кислот (LXXXVII) доказано химическими и физическими способами [109, 706, 1035]. На основании данных хроматографии и спектров ПМР показано, что реакция этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с пятихлористым фосфором в описанных условиях протекает стереоспецифично и приводит к образованию аддуктов, у которых атомы водорода при первом и втором атомах углерода находятся в *транс*-расположении. Ввиду того, что исходные этинилвиниловые эфиры и тиоэфиры имеют *цис*-конфигурацию, допускается, что *цис* — *транс*-изомеризация происходит в ходе реакции присоединения пятихлористого фосфора [109]. Возможно, что реакция осуществляется путем электрофильной атаки PCl_5^+ [1037] на тройную связь с последующим переходом аниона хлора к третьему атому углерода внутри образовавшегося катиона. Последний стабилизирован показанными на схеме электронными сдвигами и поэтому утратил геометрическую конфигурацию исходного бутенина. Атом хлора вступает в наиболее выгодное стерическое положение, что приводит к *транс*-расположению водородных атомов при 1,2-двойной связи. Высказанные соображения подтверждаются при построении атомной модели Бриглеба — Стюарда исследованных соединений, причем наиболее благоприятным является *транс*-размещение атома хлора и фосфонильной группы

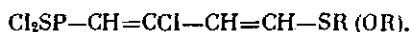
$$\begin{array}{c} \text{RX} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \cdot \quad \text{CH} \end{array} + [\text{PCl}_j]^+ \cdot [\text{PCl}_6]^- \longrightarrow \left[\overbrace{\text{RX}\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}\cdots\text{C}=\text{CH}}^{\oplus} - \underset{\text{Cl}}{\text{PCl}_3} \right] \cdot \overset{-}{\text{PCl}_6} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \left[\begin{array}{ccc} & \text{Cl} & \\ & | & \\ \text{H} & \text{C}=\text{C} & \text{C}=\text{C} < \text{H} \\ | & & | & \oplus \\ \text{RX} & & \text{H} & \text{PCl}_3 \end{array} \right] \cdot \overset{-}{\text{PCl}_6} \xrightarrow{2\text{SO}_2} \begin{array}{ccccc} & \text{Cl} & & \text{H} & \\ & | & & | & \\ \text{H} & \text{C}=\text{C} & = & \text{C}=\text{C} & \\ | & & & | & \backslash \\ \text{RS} & & & \text{H} \cdots \text{O} & \text{PCl}_2 \end{array}$$

LXXXVII

$$+ \text{POCl}_2 + 2\text{SOCl}_2.$$

Если первичные продукты присоединения пятихлористого фосфора к этилвиниловым эфирам и тиоэфирам обрабатывать сероводородом, можно получать 1-алкилтио(алкокси)-3-хлор-4-дихлортиофосфонилбутadiены-4,3 [706a].



Недавно [1037a] при изучении стереохимии присоединения пятихлористого фосфора к ацетиленовым углеводородам найдено, что вообще в случае замещенной ацетиленовой связи (например, в винилацетилене) термодинамически более выгодно образование изомера с *транс*-расположением атома хлора и фосфорсодержащей группы. Во всех случаях присоединения по изолированной тройной связи образуются изомеры с *цис*-расположением атома хлора и фосфорсодержащей группировки.

Разложение этилвиниловых тиозфиров (метод их количественного определения)

309

$$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHSR} \xrightarrow[\text{HgCl}_2]{\text{H}_2\text{O}} \begin{cases} \text{RSHgCl} \downarrow + \text{HCl} + [\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CHO}], \\ \text{AlkOH} \rightarrow \text{RSHgCl} \downarrow + \text{HCl} + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHOAlk}. \end{cases}$$

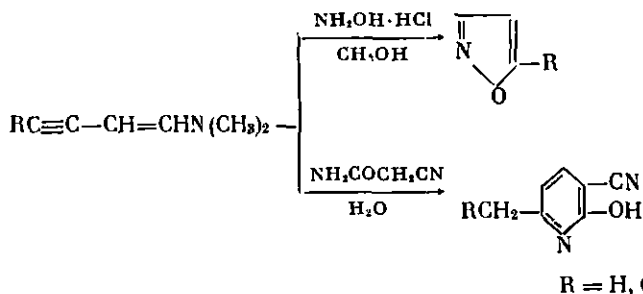
Внутримолекулярная циклизация в ряду этилпиперидиновых соединений

$$\begin{array}{c} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \\ \text{LXXXVIII } \mu c \qquad \qquad \qquad \mu c \qquad \qquad \qquad \text{LXXXIX} \\ \rightarrow \text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{XC} \end{array}$$

310

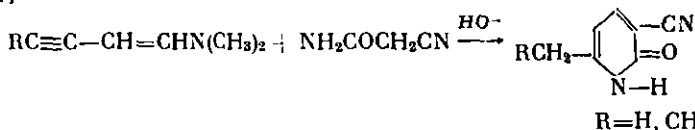
производных, что позволило сделать вывод о том, что внутримолекулярное С—С-присоединение фрагмента малонового эфира по тройной связи, сопряженного винилацетиленового производного, имеет общий характер и зависит как от конфигурации двойной связи (*цис*-расположение реакционных центров), так и от электронной природы заместителя при тройной связи [1040].

Известно, что аминovinилкетоны обладают склонностью к реакциям гетероциклизации [1024]. Это было использовано для идентификации продуктов гидратации алкилзамещенных этинилвиниламинов [1025a]. Реакция проводилась с азотистыми основаниями, например с солянокислым гидроксиламином, в метаноле и с водным раствором цианацетамида [1025a, 1040a]:

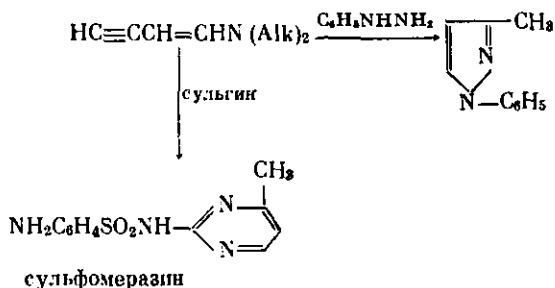


5-Алкилизоксазолы и 2-окси-3-циано-6-алкилпиридины выделяются с хорошими выходами.

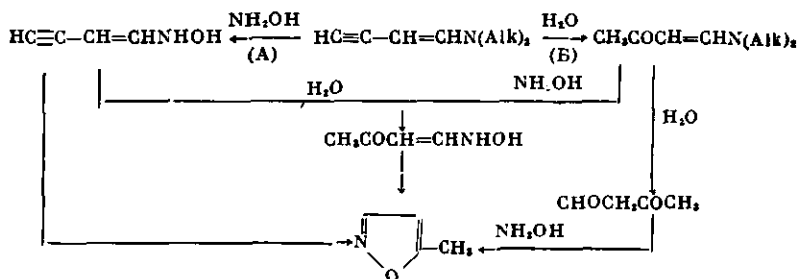
Конденсация этинилвиниламинов с цианацетамидом в щелочной среде приводит к образованию 3-циано-6-метилпиридонов-2 [1040a]



Взаимодействие незамещенных этинилвиниламинов в кислой среде с азотистыми основаниями (гидроксиламин, гидразин, фенилгидразин, сульгин) приводит к образованию гетероциклических соединений ряда изоксазола, пиразола и пиримидина [1040a]:



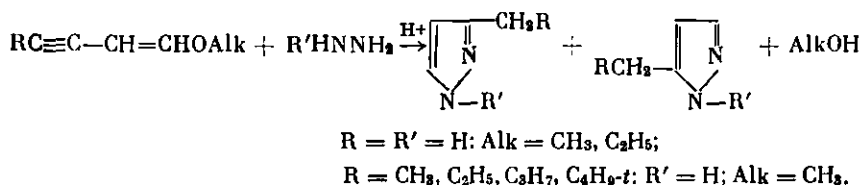
Механизм этих реакций не выяснен. Предложенная авторами схема возможных путей конденсации этилвиниламинов с гидроксиламином и образования изоксазола включает стадию выгеснения амина азотистым основанием (схема А), однако допускается и промежуточное образование замещенных непредельных кетонов или ацетоуксусного альдегида (схема Б):



Реакция этилвиниламинов с сульгином имеет большое практическое значение, так как приводит к образованию 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-4-метилпиримидина (сульфомеразина) — ценного лекарственного препарата. Предлагаемый способ получения сульфомеразина позволяет осуществить его синтез на основе диацетилен.

Реакции гетероциклизации описанного типа возможны и в ряду этилвиниловых эфиров.

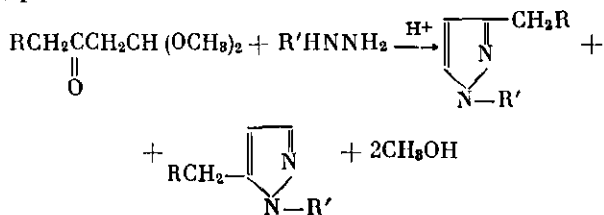
Этинилвинилалкиловые эфиры и их гомологи реагируют с гидразином и метилгидразином в воднокислой среде, образуя замещенные пиразолы [632а, 1040а]. С гидразином получают 3-(5)-алкилпиразолы, а с метилгидразином—смесь 1,3- и 1,5-метилалкилпиразолов:


$$R = R' = H; \text{Alk} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5;$$

Одновременное образование изомерных пиразолов авторы [10406] объясняют возможностью протекания взаимодействия в двух направлениях, обусловленных первичными процессами гидратации и гидролиза, одинаково вероятных в выбранных условиях. Соотношение в количестве получающихся изомеров отражает соотношение между скоростями этих первичных реакций.

Различные дизамещенные пиразолы легко получаются из производных этилвиниловых эфиров, например из промышленного диметилового ацетата ацетоуксусного альдегида [632a], а также

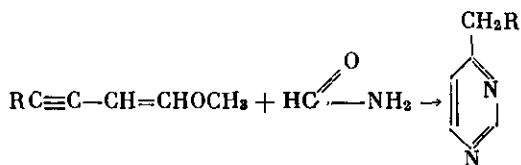
из его гомологов [10406] при взаимодействии с гидразином, метили и фенилгидразинами:



R = H; R' = H, CH₃, C₆H₅;

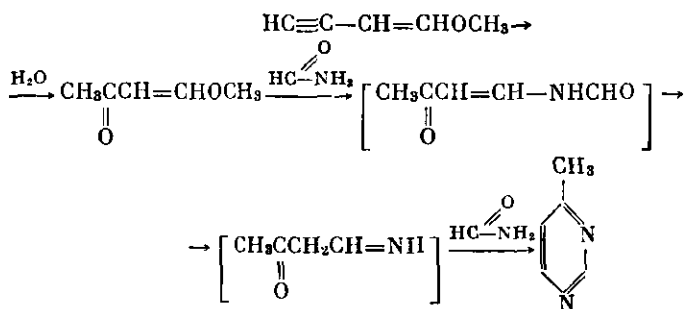
R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉-t; R' = H

При взаимодействии этинилвиниловых эфиров и их гомологов с формамидом в присутствии воды и хлористого аммония образуются 4-алкилпиримидины [956a]. Реакция проходит при нагревании эфиров с избытком формамида при 180—190° C:



R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C(CH₃)₃.

Взаимодействие, по-видимому, происходит через стадии гидратации и гидролиза исходных этинилвиниловых эфиров, что доказано на примере этинилвинилметилового эфира, из которого получен 1-метоксибутен-1-он-3, образующий с формамидом 4-метилпиримидин:



Описанные реакции открывают пути получения ценных полупродуктов для фармацевтической промышленности и промышленности красящих веществ на базе диацетилена.

О реакции циклизации ениновых аминов при получении их взаимодействием диацетилена с первичными алифатическими ами-

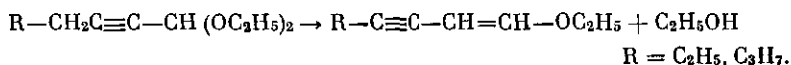
нами или диаминами [548, 653а, 656, 656а, 658] см. стр. 120. Об образовании гетероциклов из аддуктов взаимодействия диацетиленов с димеркаптанами [672а], а также о циклизации некоторых бутадиеновых дисульфидов [151а, 669а] см. стр. 127, 303.

ЗАМЕЩЕННЫЕ ЭТИНИЛВИНИЛОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

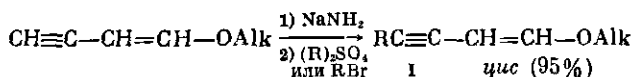
Из значительного количества известных этинилвиниловых соединений замещенные (и особенно ω -замещенные) этинилвиниловые соединения принадлежат к числу наиболее распространенных в природе соединений, содержащих ениновую группировку. Достаточно сказать, что первым природным полиацетиленом был так называемый *лахнофиллум-эфир* [361], содержащий ω -алкилзамещенную ендиновую систему. Замещенные этинилвиниловые соединения представляют большой теоретический интерес, так как введение разнообразных заместителей позволяет исследовать влияние их природы на электронную структуру и реакционную способность ениновой системы. Практическая ценность замещенных этинилвиниловых соединений состоит в возможности варьированием заместителей получать вещества с заданными свойствами. Это особенно важно в синтезах физиологических активных препаратов, которые должны удовлетворять определенным требованиям (например, растворимость, стабильность и др.).

Получение замещенных этинилвиниловых соединений

Из различных типов замещенных этинилвиниловых соединений соединения типа $R'C\equiv CCH=CHXR$ являются наиболее исследованными. Сюда относятся алкил(арил)замещенные, а также соединения, в которых заместитель у ацетиленовой связи содержит функциональную группу. Алкилзамещенные этинилвиниловые эфиры могут быть получены из ацеталей гомологов тетроло, вого альдегида [1041]:

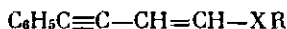


Однако наиболее распространенные методы синтеза ω -алкил- или ω -арилзамещенных этинилвиниловых соединений основаны на реакции присоединения по одной из тройных связей замещенных диацетиленов соответствующего реагента или на реакции алкилирования (арилирования) этинилвиниловых соединений [29, 59, 956а, 1042—1044]:



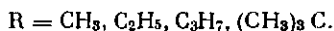
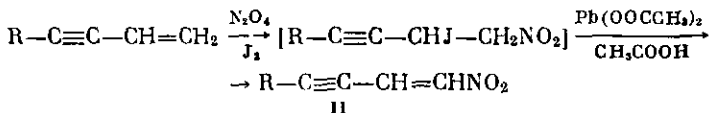
Замещенные этинилвиниловые эфиры (I) представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров с несколько меньшим содержанием *транс*-формы, чем в исходных эфирах.

ω-Фенилзамещенные этинилвиниловые эфиры и тиоэфиры могут быть получены арилированием медных производных этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров при помощи иодбензола в пиридине [956] или из фенилдиацетилена присоединением к нему спиртов и меркаптанов в присутствии каталитических количеств едкого кали; вторичные амины присоединяются без катализатора при нагревании [640]. Так получают с хорошими выходами фенилзамещенные этинилвиниловые эфиры, тиоэфиры и вторичные амины:

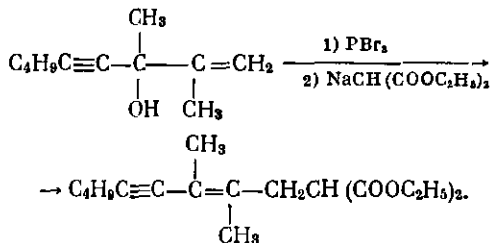


Значительно реже в качестве исходных веществ для получения алкилзамещенных этинилвиниловых соединений используют соединения, содержащие незамещенную винильную группу.

В целях изучения направления реакций присоединения к этинилвиниловым соединениям были синтезированы нитроениновые соединения II, представляющие интерес вследствие значительной полярности их молекул. Эти соединения получают взаимодействием винилацетиленов с тетраоксидом азота и иодом с последующим отщеплением молекулы иодистого водорода при помощи уксуснокислого свинца в уксусной кислоте [1045, 1046]:

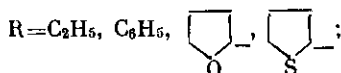
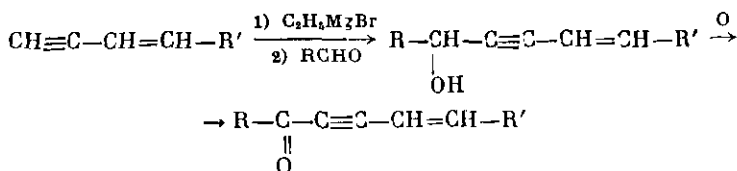


В синтезах некоторых замещенных ениновых кислот также используются винилацетиленовые соединения с незамещенной винильной группой, например [623]:

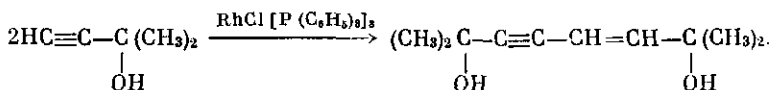


Этинилвиниловые соединения, у которых заместитель у тройной связи включает функциональную группу, получают из незамещенных этинилвиниловых соединений методами, основанными на реакциях по ацетиленовому водороду, описанных в предыду-

щем разделе этой главы. Так, путем магнийорганического синтеза с альдегидами получен ряд вторичных ениновых спиртов, которые были окислены в соответствующие ениновые кетоны [859]:

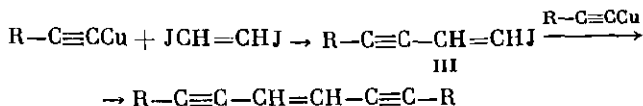


Как пентен-1-ин-3-олы-5, так и пентен-1-ин-3-оны-5 получают с хорошими выходами. Окисление можно проводить при помощи перекиси марганца в хлороформе или в присутствии «перекиси Ni» в абсолютном бензоле в токе азота. В последнем случае выходы больше. При помощи описанных методов могут быть синтезированы алкокси- и алкилтиоениновые спирты и кислоты, диалкиламиноениновые спирты и эфиры, этинилвиниловые оксикислоты и гликоли, алкокси- и алкилтиоениновые ацетали, и, наконец, кремний- и оловоорганические производные этинилвиниловых эфиров и аминов. Кроме этих общих методов синтеза ω -замещенных этинилвиниловых соединений, следует отметить методы, исходными веществами в которых являются моноацетиленовые соединения. Это — недавно найденный способ синтеза гликолей енинового ряда из α -ацетиленовых спиртов в присутствии *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорида. Каталитические количества последнего в растворе бензола, дихлорметана или хлороформа при кипячении вызывают димеризацию третичного ацетиленового карбинола с образованием ениновой системы [1047]:

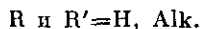
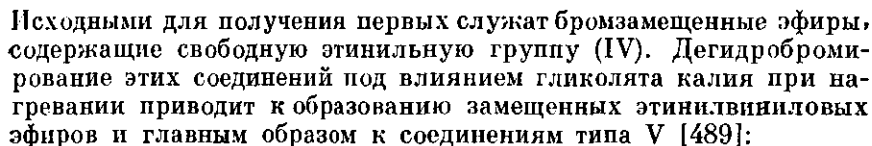


Отмечено, что ацетилены, не содержащие гидроксильных групп, не димеризуются в этих условиях. Предполагается, что димеризация происходит через образование металлического комплекса с ацетиленовым спиртом.

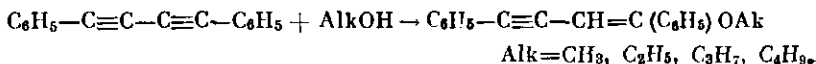
Описан также способ получения ениновых соединений из ацетиленидов меди и *транс*-диiodэтилена [1048]:



Кроме основного типа ω -замещенных этилвиниловых соединений, интерес представляют этилвиниловые эфиры с алкильным заместителем в α -положении [489, 642]:


$$\begin{array}{c}
 \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}, \xrightarrow[\text{пробиток}]{\text{NaNH}_2} \text{NaC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}, \text{OC}_2\text{H}_5 \\
 \text{VI} \\
 \longrightarrow \text{NaC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\bar{\text{C}}\begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}, \text{OC}_2\text{H}_5 \\
 \downarrow \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \\
 \text{V}
 \end{array}$$

Кроме того, условия этой реакции очень благоприятны для возникновения соединений, содержащих циклопропановое кольцо [489]. Этинилвинилалкиловые эфиры, содержащие фенильные заместители в 1,4-положении получают взаимодействием дифенилди-ацетиленов со спиртами [642]:



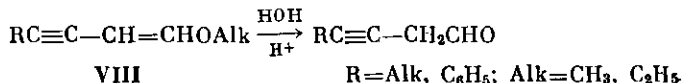
Реакция проходит при 120° С в присутствии едких щелочей.

Свойства замещенных этинилвиниловых соединений

4-Алкил(арил)-1-алкоксибутен-1-ины-3 (VIII)

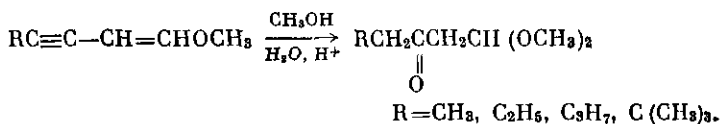
Взаимодействие с водой и спиртами

ω-Алкилзамещенные этинилвиниловые эфиры, получаемые алкилированием этинилвиниловых эфиров, способны к гидролитическому расщеплению под влиянием разбавленных кислот [29, 640, 956]:



Гидролиз происходит быстро, однако образующиеся ацетиленовые альдегиды — малоустойчивые соединения и легко полимеризуются [29, 59].

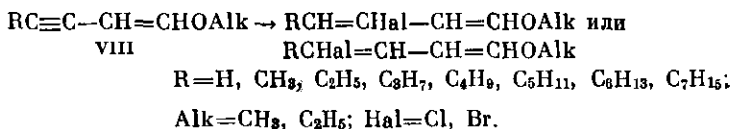
Подобно этинилвинилметилому эфиру [632а], ω-алкилзамещенные этого эфира при взаимодействии с метанолом и водой образуют диметилвые ацетали β-кетоальдегидов [1040б]. Реакция проходит при кипячении в присутствии сернистой ртути:



Ацетали β-кетоальдегидов — бесцветные жидкости, устойчивые при перегонке в вакууме, они являются удобными исходными веществами в синтезах разнообразных соединений, в том числе пятичленных азотсодержащих гетероциклов [632а, 1040б].

Присоединение галогенводородных кислот

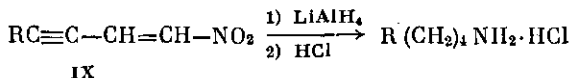
ω-Алкилзамещенные этинилвиниловые эфиры в безводной среде присоединяют по тройной связи молекулу галогенводорода, образуя аддукты диеновой структуры [1042, 1044]:



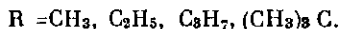
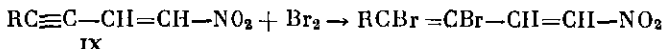
Реакцию проводят в растворе CCl_4 при $0-20^\circ \text{C}$, в случае высших гомологов — при 50°C . Реакция протекает на 50%, при этом возвращенные этилвиниловые эфиры содержат до 70% *транс*-изомера, в то время как исходный эфир состоял на 95% из *цис*-формы.

4-Алкил-1-нитробутен-1-ины-3 (IX)

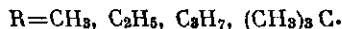
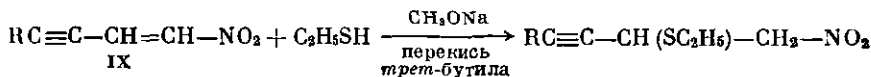
Алкилнитробутенины могут служить моделями молекул ениновых соединений с резко выраженной полярностью. Введение нитрогруппы в слабополярные молекулы ениновых углеводородов сильно повышает их дипольный момент, который у пентен-1-ина-3 равен $0,57D$, в то время как у 1-нитропентен-1-ина-3 составляет $4,42D$ [1049]. Резко выраженная полярность IX оказывает значительное влияние на направление присоединения к ним нуклеофильных и электрофильных реагентов. В то же время нитрогруппа и кратные связи сохраняют характерные для них свойства. Так, 1-нитроенины (IX) легко восстанавливаются при помощи LiAlH_4 в эфирном растворе до предельных аминов. Реакция проходит при комнатной температуре [1046]:



Присоединение брома в электрофильных условиях к нитроениновым соединениям IX проходит по тройной связи и приводит к образованию нитродибромидов диеновой структуры [1046, 1049]:

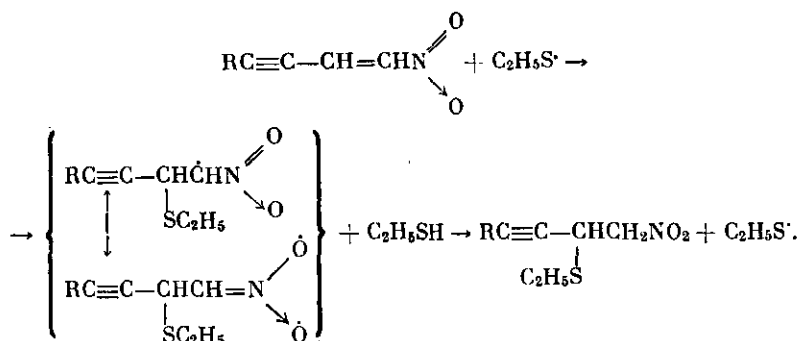


Реакция гладко протекает в растворе хлороформа при температуре от -15°C до комнатной. Диеновые нитродибромиды, выделяемые с хорошим выходом, представляют собой тяжелые жидкости с резким запахом: 1-нитро-3,4-дибромпентадиен-1,3 — кристаллическое вещество. 1-Нитроалкен-1-ины-3 легко присоединяют этилмеркаптан как в условиях нуклеофильного присоединения (в присутствии метилата натрия при -5°C), так и в условиях радикальной реакции (под влиянием перекиси *трет*-бутила при нагревании в запаянных ампулах). Присоединение в том и другом случаях происходит по нитровинильной группе с образованием 1-штро-2-этилтиоалкинов-3 [1046, 1049]:



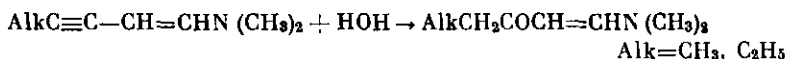
Этилтионитроалкины представляют собой малоустойчивые жидкие продукты.

Направление присоединения этилмеркаптана к нитроенинам по нуклеофильному и радикальному механизмам совпадают подобно тому, как это наблюдается в реакциях с меркаптанами α, β -непредельных карбонильных соединений и нитрилов [1049а, 1049б]. В этих случаях направление присоединения тиильного аниона или тиильного радикала к двойной связи определяется образованием иона или радикала, обладающего наименьшей энергией благодаря сопряжению [1049б]. Выход продуктов при радикальном присоединении этилмеркаптана к нитроенинам значительно выше, чем при нуклеофильном, что свидетельствует о большей склонности этих соединений реагировать по радикальному механизму, который авторы [1046] представляют следующей схемой:

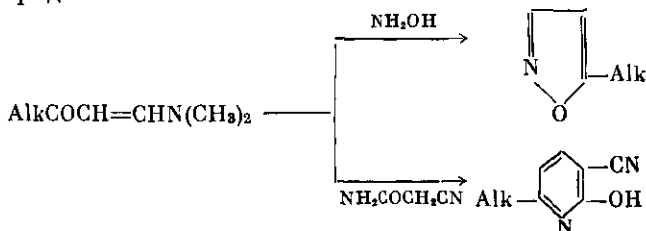


4-Алкил-1-диметиламинобутен-1-ины-3

Тройная связь в 1-диалкиламинопентен-1-ине-3 и в 1-диалкиламиногексен-1-ине-3 проявляет большую склонность к гидратации, которая протекает в соответствии с поляризацией ениновой системы в молекулах этих соединений [699]:

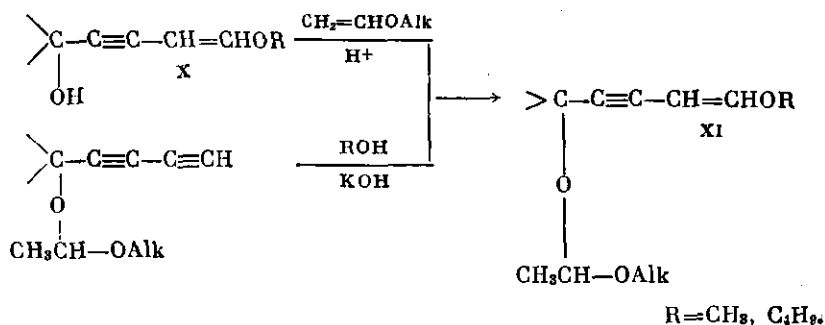


Реакцию ведут в присутствии каталитических количеств щелочи в избытке воды при нагревании. Образующиеся алкил- β -диметиламиновинилкетоны легко вступают в реакции циклизации в присутствии азотистых оснований [699, 1024]. Так, при нагревании с гидроксиламином в метаноле они образуют 5-алкилизоксазолы, а с водным раствором цианацетамида — 2-окси-3-циано-6-алкилпиридины:



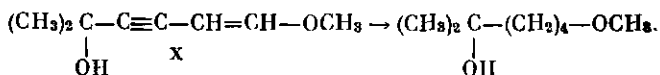
1-Алкокси-5-оксипентен-1-ины-3 (X)

Алкоксиениновые карбинолы (X), легко получаемые из этилвиниловых эфиров [148, 942, 964] или из диацетиленовых спиртов [826], принадлежат к наиболее исследованным производным замещенных этилвиниловых эфиров. Благодаря высокой реакционной способности они используются в синтезах разнообразных непредельных соединений со смешанными функциями. Карбинолы X обладают всеми свойствами спиртов. Они образуют ацетильные и ацетальные производные, которые во многих случаях применяются в синтезах, когда необходима защита гидроксильной группы [115, 786, 1050]. Ацетальные производные XI могут быть получены как из алкоксиениновых карбинолов с винилалкиловыми эфирами в кислой среде, так и при нагревании ацетальных производных диацетиленовых спиртов [592] с абсолютным спиртом в щелочной среде [827, 1050]:



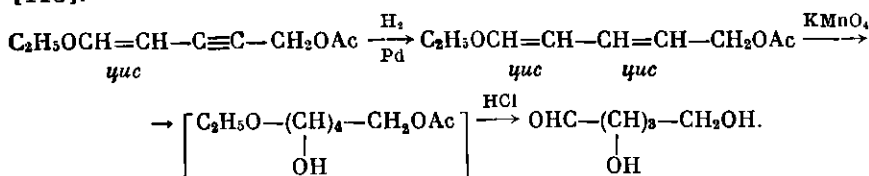
Гидрирование

Алкоксиениновые карбинолы могут присоединять одну или три молекулы водорода и превращаться в алкоксиспирты диенового или насыщенного ряда [59, 148, 942, 962]. Истощающее гидрирование X происходит над Pd/CaCO_3 в тетрагидрофуране при комнатной температуре и приводит к предельным алкоксиспиртам с очень хорошими выходами [59, 942]:



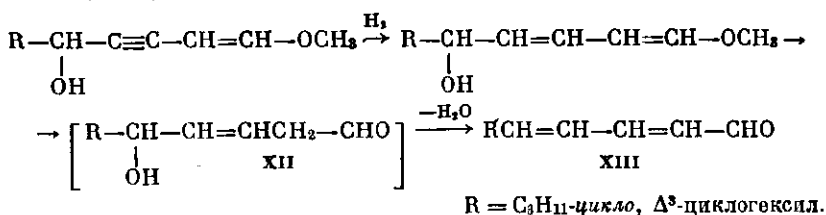
Полное гидрирование может быть осуществлено и над Pd/SrCO_3 в метаноле [963]. Частичное гидрирование проводят над палладиевыми катализаторами. Первичные алкоксиениновые спирты лучше гидрировать в виде их ацетильных производных, как

это было сделано при стереоспецифическом синтезе D,L-арабинозы [115]:

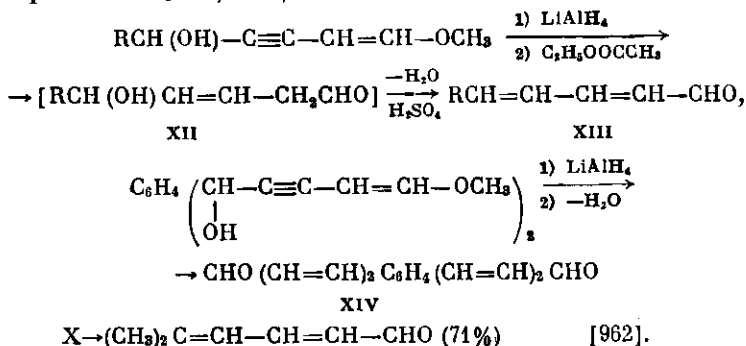


Вторичные и третичные алкоксиениновые карбинолы гидрируются над катализатором Линдлара или над палладием, осажденным на угле [148, 962].

Образующиеся алкоксиспирты диенового ряда могут быть омылены в альдегидоспирты (XII), которые при образовании семикарбазонов теряют молекулу воды, превращаясь в диеновые альдегиды (XIII) [568, 962], например:



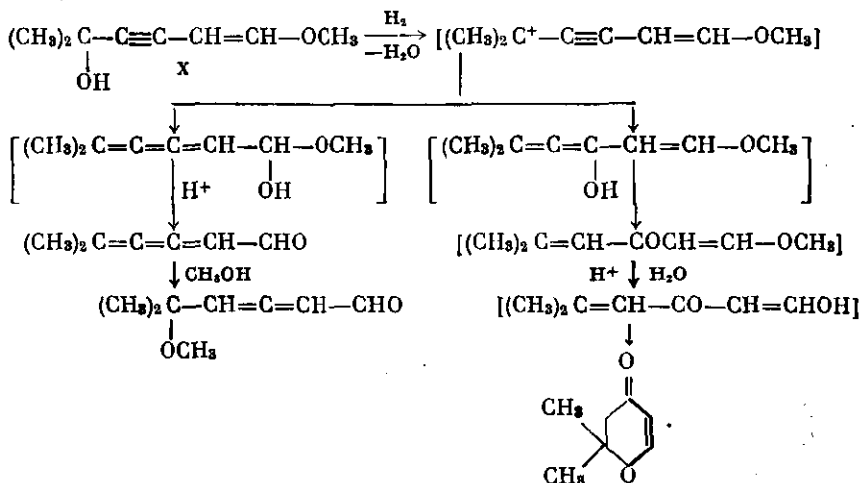
Альдегиды XIII могут быть получены восстановлением вторичных и третичных алкоксиениновых карбинолов при помощи LiAlH_4 в этилацетате или эфире и последующей дегидратацией альдегидоспиртов XII [635, 637, 960—962]:



Диеновые альдегиды XIII и XIV — неустойчивые соединения, хорошо сохраняются при -30°C в темноте; при комнатной температуре на воздухе медленно полимеризуются.

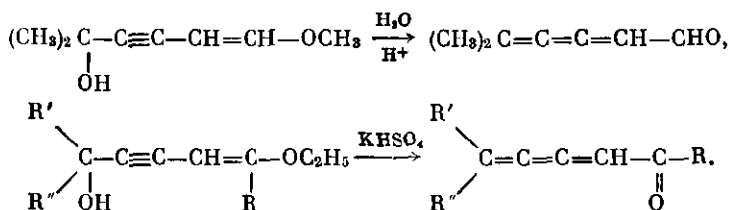
При перегонке третичного метоксиенинового карбинола (X) над кислым сернокислым калием получены кумуленовые 5-метилгексатриеналь и 5-метил-5-метоксигексадиеналь [996]. Кроме альдегидов, обнаружен 2,2-диметил-3,4-дигидропиранон-4. Ме-

ханизм образования этих соединений, показанный на схеме, по-видимому, включает пропаргильную перегруппировку исходных алкоксиспиртов в сочетании с аллильным сдвигом двойной связи [962, 1051]:



2,2-Диметилдигидропирон-4 может быть получен также с хорошим выходом при нагревании исходного карбинола с водным раствором *n*-толуолсульфокислоты в тетрагидрофуране [962].

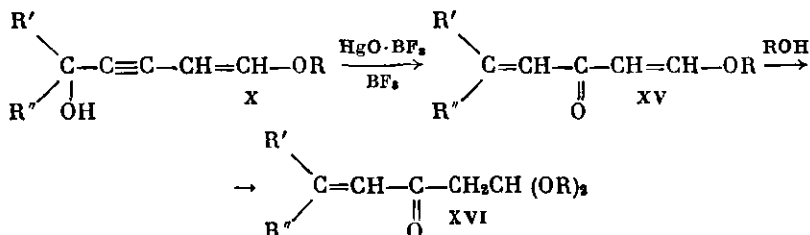
Имеется указание на возможность получения в водно-кислой среде из третичных алкоксиениновых карбинолов и их гомологов, малодоступных кумуленовых триеналей и триенов [1052—1054]:



Изомеризация алкоксениновых спиртов

Известно, что многие из неопределенных карбонильных соединений служат удобными промежуточными продуктами в синтезах природных полиенов и их аналогов. Такими промежуточными продуктами могут быть кетоны, кетолы, и кетоацетали, получающиеся различными путями из алкоксиениновых карбинолов типа X. Одним из таких путей является изомеризация этих соединений. Изомеризация в кислой среде описана на примере алифатических третичных и вторичных винилэтинилкарбинолов (Наза-

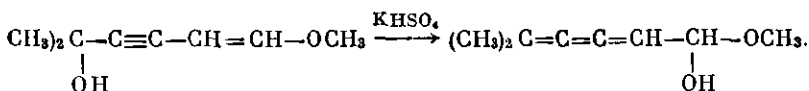
ров с сотр. [580, 1055—1058]), из которых получены дивинилкетоны. С третичными и вторичными алкоксиениновыми карбинолами алифатического ряда эта реакция проходит под влиянием катализатора из окиси ртути и эфира BF_3 при 25—30° С и приводит к образованию малоустойчивых дивинилкетонов (XV), которые, если проводить реакцию в спиртовой среде, присоединяют молекулу спирта и превращаются в стабильные 1,1-диалкил-5,5-диалкоксипентен-1-оны-3 (XVI), выделяемые с хорошими выходами [212, 568, 593, 964, 1050]:



$\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, C_3H_7 ; $\text{R}'-\text{R}''=-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4-$;
 $\text{R}'=\text{CH}_3$, C_4H_9 ;
 $\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\Delta^3$ -циклогексенил.

Аналогичная изомеризация алкоксиениновых карбинолов, содержащих циклоалифатические радикалы, происходит лишь в присутствии сернокислой ртути в спиртовой среде [964]. Основными продуктами реакции являются винилкетоны (XVI); промежуточные дивинилкетоны (XV) удается выделить при проведении реакции в растворе диоксана. В некоторых случаях при этом происходит частичная дегидратация исходных карбинолов. Кетоацетали (XVI) легко гидрируются над Pd до предельных кетоацеталей.

Пропаргильная перегруппировка алкоксиениновых карбинолов в сочетании с аллильным сдвигом двойной связи происходит при нагревании в присутствии кислого сернокислого калия [962, 1059].

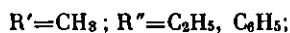
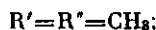
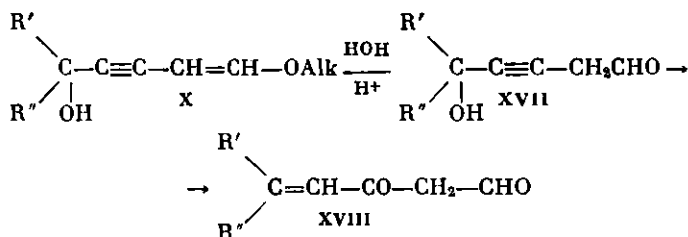


(см. также предыдущий раздел).

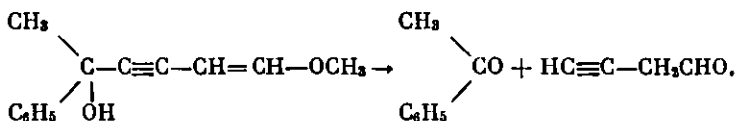
Гидролиз алкоксиениновых спиртов

Гидролитический распад алкоксиениновых карбинолов (X) происходит в присутствии разбавленных кислот, в результате чего образуются ацетиленовые альдегидоспирты (XVII), которые в зависимости от условий реакции могут претерпевать дальнейшие превращения [29, 568, 594, 1050]. Течение реакции определяется также природой исходного карбинола. Третичные алкоксиспирты алифатического ряда гладко омыляются в присутствии 20%-ной

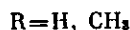
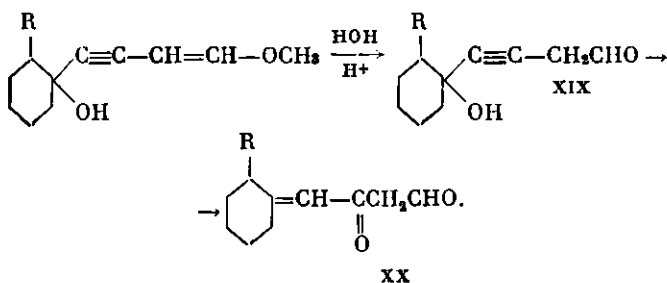
серной кислоты при 0° С, в то время как вторичные — при кипячении с 10%-ной щавелевой кислотой. Основными продуктами при этом являются альдегидспирты (XVII), выделяемые со средними выходами [29]:



При гидролизе 1-метокси-5-фенилгексен-1-ин-3-ола-5 наблюдалось отщепление ацетофенона и образование бутин-3-оля:

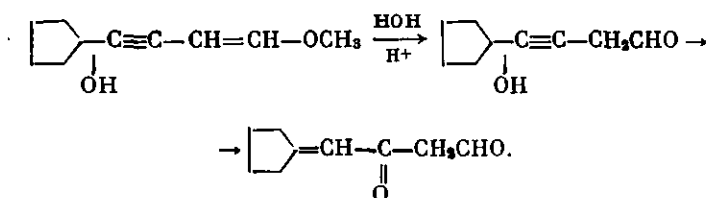


Однако при нагревании (до 60—65° С) в присутствии разбавленных серной и соляной кислот образующиеся альдегидспирты (XVII) претерпевают изомеризацию, превращаясь в кетоальдегиды (XVIII), выделяемые в качестве главного продукта реакции [1050]. В то же время гидролиз третичных алкоксиениновых спиртов алициклического ряда в присутствии разбавленной серной кислоты уже при комнатной температуре приводит к получению смеси ацетиленовых альдегидспиртов (XIX) и кетоальдегидов (XX), что свидетельствует об изомеризации XIX, происходящей в более мягких условиях [212, 594]:

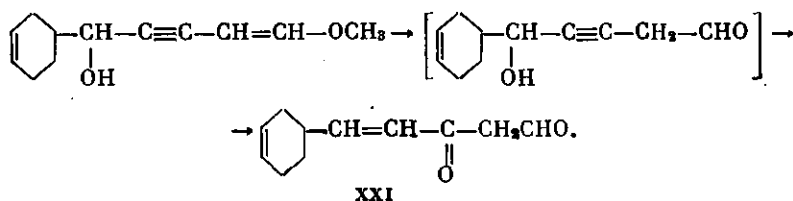


Из смеси ацетиленового и олефинового альдегидов (выход 75%), 25% приходится на долю кетоальдегида (XX; R = H) (по данным хроматографии).

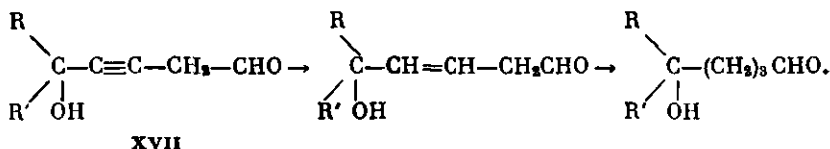
Аналогично ведет себя 1-(1'-оксициклопентил)-4-метоксибутен-3-ин-1:



Гидролиз вторичных алкоксиениновых спиртов Δ^3 -циклогексенового ряда проходит по этой же схеме, с той разницей, что в данном случае главным продуктом реакции является 4- Δ^3 -циклогексенил-2-кетопентен-4-аль (XXI), выделенный с хорошим выходом [568]:



Ацетиленовые альдегидоспирты (XVII) — жидкие продукты, перегоняющиеся в вакууме. В присутствии никелевого катализатора они присоединяют водород, образуя непредельные или насыщенные альдегидоспирты [29]:

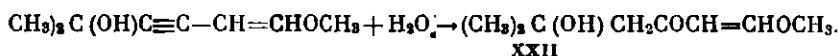


Гидрирование происходит под давлением водорода; частичное — при комнатной температуре, исчерпывающее — при 100° С и выше.

Гидратация алкоксиениновых спиртов

Алкоксиениновые спирты (X) в кислой среде присоединяют воду по тройной связи аналогично этинилвиниловым эфирам [116—118], тиозфиром [941] и этинилвиниламинам [650, 660]. При этом атом кислорода направляется в сторону винильной группы и образуется устойчивая кетовинильная группировка. 2-Метил-6-метоксигексен-5-ин-3-ол-2 присоединяет молекулу воды

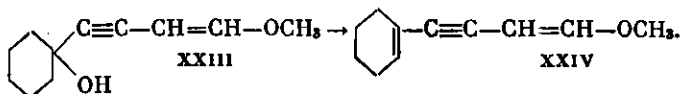
при нагревании в присутствии сернокислой ртути, образуя метоксикетол (XXII) [942]:



Реакция протекает при 80° С и приводит к 50%-ному выходу кетолла. Следует отметить, что тройная связь в алкоксиениновых спиртах менее активна в этой реакции, чем у этинилвиниловых эфиров, что, по-видимому, связано с экранированием ее третичной спиртовой группой.

Дегидратация третичных алкоксиениновых карбинолов алициклического ряда

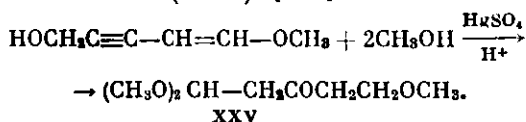
1-(1-Оксициклогексил)-4-метоксибутен-3-ин-1 (XXIII) при кратковременной обработке хлорокисью фосфора в пиридине теряет молекулу воды, превращаясь в замещенный этинилвиниловый эфир 1-циклогексенового ряда (XXIV), выделенный с хорошим выходом [594, 964]:



Подобным образом происходит дегидратация третичных ениновых карбинолов 2-метилциклогексанового и циклопентанового рядов. Дегидратация карбинола XXIII наблюдалась авторами и при кратковременной обработке его метанольного раствора катализатором из красной окиси ртути и эфира BF_3 при комнатной температуре.

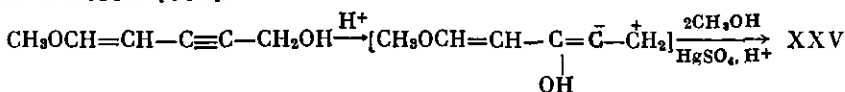
Присоединение спиртов к алкоксиениновым карбинолам

Взаимодействие алкоксиениновых карбинолов со спиртами недостаточно изучено и в обследованных условиях протекает неоднозначно. Первичный 1-метоксипентен-1-ин-3-ол-5 в кислой среде в присутствии HgSO_4 присоединяет молекулу спирта. Однако на этом реакция не останавливается и конечным продуктом является триалкоксикетон (XXV) [831]:

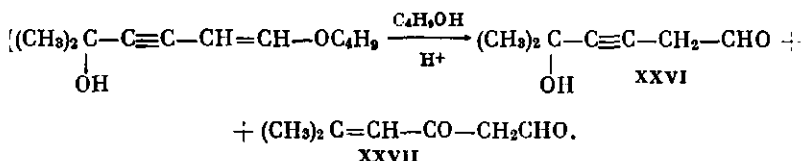


В растворе метанола в присутствии нескольких капель концентрированной серной кислоты реакция проходит экзотермично. Так как в реакционной среде вода отсутствует, то возможно, что реакции предшествует енолизация, вызывающая поляризацию молекулы, способствующую присоединению второй молекулы

спирта. После этого происходит изомеризация енола в устойчивый кетон [831]:

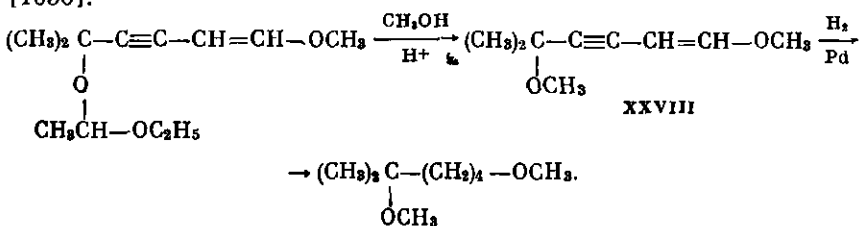


Несколько иначе ведут себя третичные алкоксиениновые карбинолы. При нагревании 5-метил-1-бутоксигексен-1-ин-3-ола-5 с бутанолом в присутствии каталитического количества концентрированной соляной кислоты вместо ожидаемого ацеталя получены альдегидоспирт (XXVI) и кетоальдегид (XXVII) [1050]:



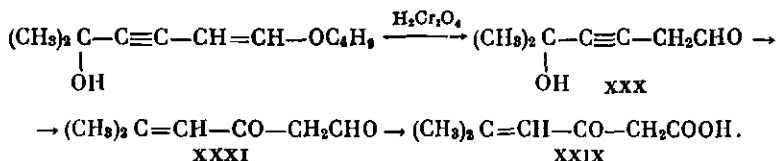
По-видимому, присутствие следов воды, вводимой с катализатором (соляная кислота), приводит к омылению и частичной изомеризации исходного оксиенинового эфира, подобно описанному выше [29, 568, 594].

Попытка присоединения спирта к ацетальному производному алкоксиенинового карбинола не привела к желаемому результату ни в щелочной, ни в кислой средах. В последнем случае с хорошим выходом выделен 5-метил-1,5-диметоксигексен-1-ин-3 (XXVIII) [1050]:



Окисление алкоксиениновых карбинолов

Окисление алкоксиениновых карбинолов хромовой кислотой в ацетоне сопровождается реакцией изомеризации, в результате чего образуется кристаллическая кетокислота (XXIX), выделенная с небольшим выходом [1050]:

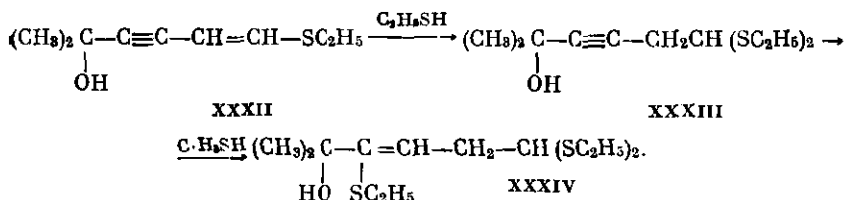


При помощи хроматографии и спектроскопически установлено, что в продуктах реакции отсутствует ожидаемая оксикислота, образованию которой мешает легко происходящая в условиях реакции изомеризация первичного продукта реакции — альдегидспирта (XXX) в кетоальдегид (XXXI), суммарный выход которых превышает 60%.

1-Алкилтио-5-оксипентен-1-ины-3 (XXXII)

Значительное изменение реакционной способности кратных связей в зависимости от заместителей наблюдается при реакции алкилтиоениновых карбинолов (XXXII) с меркаптанами. В первом разделе этой главы рассмотрена реакция незамещенных этилвиниловых эфиров и тиоэфиров с меркаптанами, из чего следует, что молекула меркаптана может присоединяться по тройной связи енинового соединения как в условиях ионного, так и в условиях радикального присоединения с образованием 1,4-диалкил(арил)-тиобутадиенов-1,3 [121, 123, 644, 992]. В условиях ионного присоединения реакция проходит стереоспецифично и получаются *цис*, *цис*-аддукты. Известно также [1038], что к незамещенной винильной группе винилалкилсульфидов молекула меркаптана в условиях радикальной реакции присоединяется чрезвычайно легко против правила Марковникова с образованием 1,2-диалкилтистанов.

Алкилтиоениновые карбинолы (XXXII) с трудом присоединяют меркаптан в этих условиях. Первую молекулу меркаптана удастся присоединить, длительно нагревая реагенты при 130° С в запаянной ампуле в присутствии кислорода воздуха. Кроме того, присоединение происходит в ином направлении, чем в случае винилалкилсульфидов, и приводит к образованию 2-метил-6,6-ди-(этилтио)гексин-3-ола-2 (XXXIII) [963, 1050]:

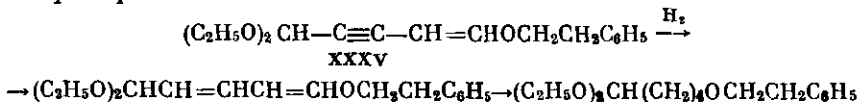


Присоединение молекулы меркаптана по тройной связи XXXIII происходит при более высокой температуре (180° С), в результате чего образуется 2-метил-3,6,6-три(этилтио)гексен-3-ол-2 (XXXIV). Оба продукта, выделенные со средними выходами, количественно расщепляются при обработке их спиртовым раствором сулемы, что использовано для доказательства их строения [1050].

Ацетали 1-алкокси(алкилтио)пентен-1-ин-3-ал-5

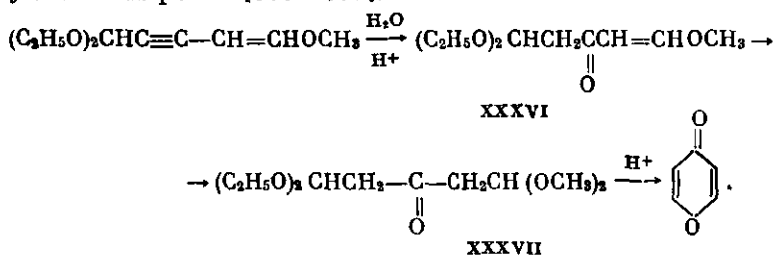
Гидрирование

Ацетали 1-алкоксипентен-1-ин-3-ал-5 (XXXV), получаемые из этинилвиниловых эфиров [634, 965—969], благодаря высокой реакционной способности используются в качестве промежуточных продуктов в синтезах разнообразных полифункциональных соединений. Они также могут быть гидрированы над окисью платины до соответствующих ацеталей диенового и предельного рядов [634], например:



Гидратация

Эфироацетали типа XXXV присоединяют воду в присутствии $HgSO_4$ в кислой среде, образуя винилкетоны, например XXXVI, которые, если проводить реакцию в растворе спирта, присоединяют молекулу последнего, превращаясь в предельные кето-бис-ацетали XXXVII, которые в условиях реакции легко циклизуются в пирон-4 [965—967]:

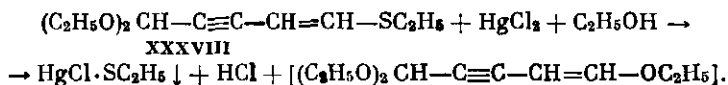


Таким образом, ацетали 1-алкоксипентен-1-ин-3-ал-5 могут служить исходными веществами для получения малодоступного пирона-4, выделяемого с выходом 92% [965].

Разложение ацеталей 1-алкилтиопентен-1-ин-3-ал-5

В молекулах алкилтиоацеталей типа XXXVIII тиовинильная группировка сохраняет присущие ей свойства, благодаря чему они реагируют со спиртовым раствором сулемы [634], подобно этинилвиниловым тиоэфирам [121]. Разложение ацеталей XXXVIII происходит быстро и используется для количественного их определения. Например, диэтиловый ацеталь 1-этилтиопентен-1-ин-3-ал-5 полностью разлагается спиртовым раствором сулемы с образованием эквивалентных количеств HCl и твердого этилмеркап-

томеркурхлорида [634] по уравнению:

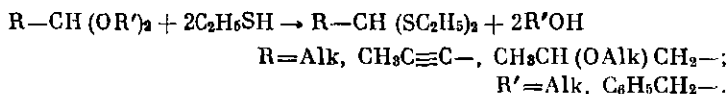


Количественное определение диэтилового ацетала 1-этилтиопентен-1-ин-3-аля [634] дает следующие результаты (в % от теорет.):

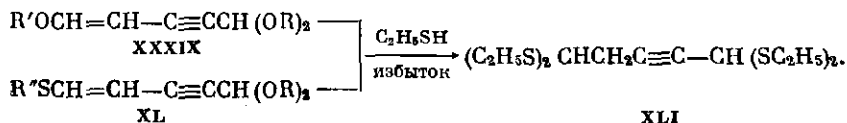
Содержание ацетала по данным
титрования HCl 97,34; 97,79
Количество выделенного этил-
меркаптомеркурхлорида 99,00; 100,00

Обмен алкоксигрупп на меркаптогруппы
в ацеталах 1-алокси(алкилтио)пентен-1-ин-3-аля-5
Синтез бис-меркапталей пентин-3-диаля-1,5

Известно, что алкоксильные группы в ацеталах и кеталах очень подвижны [1060—1065] и способны обмениваться на меркаптоалкильные радикалы [1063, 1066]:



Эта способность обнаружена и у алкокси- и алкилтиоацеталей пентен-1-ин-3-аля-5. При нагревании в запаянной ампуле ацеталей алкокси- (XXXIX) или алкилтиопентениналя (XL) с избытком этилмеркаптана образуется бис-(диэтилмеркаптал) пентин-3-диаля-1,5 (XLI) [968]:

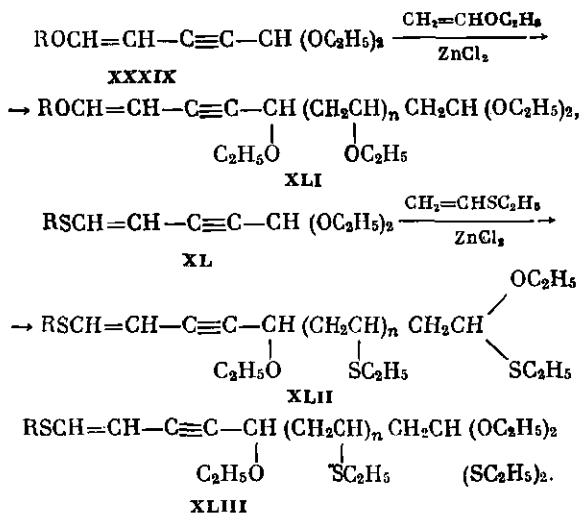


Образование XLI является следствием двух процессов: обмена алкоксигрупп в ацеталах XXXIX и XL на этилтиогруппы и присоединения молекулы этилмеркаптана по двойной связи исходных ацеталей, сопровождающегося диспропорционированием, приводящим к симметричному тетраэтиловому бис-меркапталю (XLI). Направление присоединения молекулы меркаптана к винильной группировке свидетельствует об особенностях двойной связи, находящейся в сопряжении с тройной связью в молекулах описываемых ацеталей. На основе этой реакции разработан общий метод получения из ацеталей соответствующих меркапталей и бис-меркапталей, которые другими методами получают с низкими выходами или, вообще, малодоступны. Реакция гладко протекает с разнообразными ацеталами ацетальдегида, тетролового альдегида, 3-бутоксипентанала и др. [968, 1067].

**Полная теломеризация ацеталей
1-алкокси(алкилтио)пентен-1-ин-3-ал-5.
Синтез полиалкокси(полиалкилтио)алкенинов**

Одним из методов наращивания углеродной цепочки в молекулах органических соединений является реакция ацеталей, кеталей и ортоэфиров с простыми виниловыми и тиовиниловыми эфирами в кислой среде. Реакция основана на подвижности алкоксигрупп в молекулах этих соединений и получила широкое распространение [1039, 1061, 1062, 1068—1073].

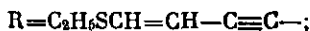
Ацетали алкокси- и алкилтиопентен-1-ин-3-ал-5 (XXXIX и XL) способны реагировать с простыми виниловыми и тиовиниловыми эфирами в кислой среде, образуя теломерные продукты, содержащие алкокси- и алкилтиогруппы (XLI—XLIII) [969, 1039]:



R=C₂H₅, C₄H₉; n = от 0 до 5

Реакция протекает в запаянных ампулах в избытке винилового эфира или тиоэфира в присутствии каталитических количеств хлористого цинка (в виде насыщенного раствора в серном эфире). Алкоксиацетали реагируют при 100—120° С, алкилтиоацетали — при 95—98° С. В отличие от ацеталей ацетальдегида в данном случае первая молекула винилового эфира присоединяется медленнее, чем последующие, что, по-видимому, связано с уменьшением подвижности алкоксигрупп исходного ацетала под влиянием соседней тройной связи. Этим, вероятно, объясняется и более легкое образование высших продуктов теломеризации, состав которых зависит от соотношения исходных веществ. Теломерные продукты XLI—XLIII выделены при помощи вакуумной разгонки или хроматографии и исследованы спектроскопически [1039]. Они представляют собой высококипящие маслообразные жидкости;

продукты, содержащие алкилтиовинильную группировку, титруются спиртовым раствором сулемы, что было использовано как для доказательства строения, так и для количественного их определения. Механизм последовательного присоединения алкилтиовинилового эфира к ацеталам алкокси- и алкилтиопентениналя на первых стадиях, по-видимому, аналогичен механизму присоединения тиовиниловых эфиров к ацеталам ацетальдегида и состоит в отрыве под влиянием катализатора алкоксигруппы ацетала в виде аниона и последующем присоединении этого аниона и образовавшегося катиона к молекуле тиовинилового эфира по двойной связи. Образующийся при этом смешанный меркаптал реагирует подобным образом со следующей молекулой тиовинилового эфира и т. д.

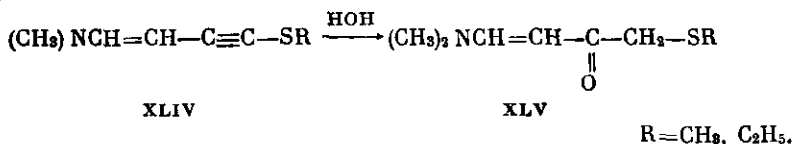


В качестве иона, ответственного за дальнейший процесс, фигурирует сложный катион:

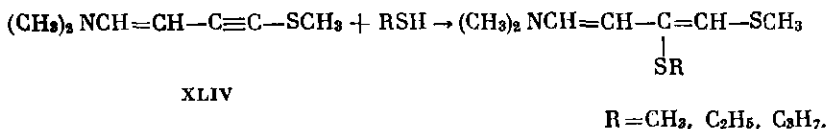
Реакция может оборваться симметризацией смешанных меркапталей, что было доказано при помощи титрования спиртовым раствором сулемы конечных групп теломеров [121, 634, 1039].

1-Диметиламино-4-алкилтиобутен-1-ины-3 (XLIV)

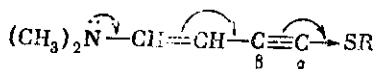
реакционной способности. Для изучения конкурирующего влияния диалкиламино- и алкилтиогрупп на реакционную способность ениновой системы, находящейся между ними, были исследованы реакции гидратации и присоединения меркаптанов к диалкиламинотиоэфирам енинового ряда (XLIV). Присоединение воды к ним происходит в отсутствие катализатора при нагревании с 8-кратным избытком воды в токе инертного газа и приводит к образованию 1-диметиламино-4-алкилтиобутен-1-онов-3 (XLV) [949]:



Меркаптаны присоединяются к 1-диметиламино-4-метилтиобутенину в нуклеофильных условиях (NaOH, в токе азота при нагревании) и единственными продуктами реакции являются 1-диметиламино-3-алкилтио-4-метилтиобутадиены-1,3 [951]:



Таким образом, как вода (в отсутствие катализатора), так и меркаптаны (в условиях нуклеофильной реакции) присоединяются к ениновым аминотиоэфирам (XLIV) по тройной связи в направлении, соответствующем поляризации в статическом состоянии молекул этих соединений [951]:

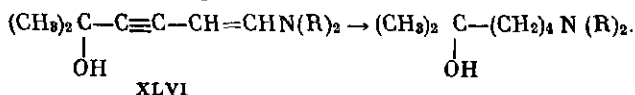


Анион адденда в том и другом случаях атакует β -углеродный атом.

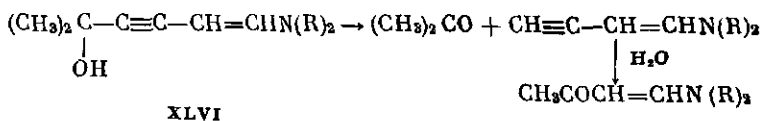
1-Диалкиламино-5-оксипентен-1-ины-3

Непредельные аминоспирты типа XLVI представляют большой практический интерес для фармакологии. Известно, например, что аминоспирты ацетиленового ряда и их эфиры обладают физиологической активностью холинолитиков [1074]. Возможность получения этих препаратов на основе диацетилена значительно упрощает их синтез. Ениновые аминоспирты легко получают при взаимодействии диацетиленовых карбинолов или гликолей со вторичными аминами [642, 665, 666, 834, 843, 1075] или натриевых производных этинилвиниламинов с алифатическими или алициклическими кетонами [699].

Из химических свойств ениновых аминоспиртов исследована реакция гидрирования и поведение их в условиях щелочного расщепления. 1-Диалкиламино-5-оксипентен-1-ины-3 гидрируются в присутствии палладия под давлением водорода, превращаясь в предельные аминоспирты [642, 666, 834]:



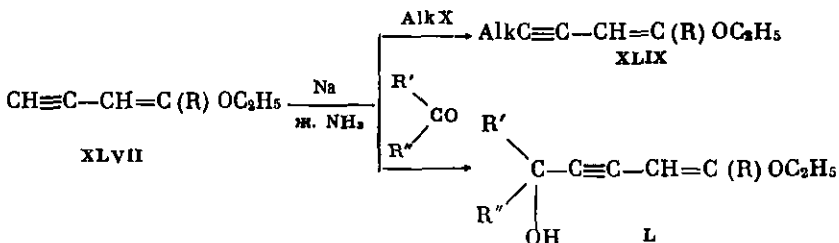
Подобно диацетиленовым спиртам и гликолям ениновые аминокарбинолы при нагревании в присутствии щелочи расщепляются с образованием кетона и этинилвиниламина [834]. То же происходит и при нагревании с водным раствором аминов, но при этом образующийся этинилвиниламин присоединяет воду и превращается в аминовинилкетон [642, 834]:



(см. также стр. 200).

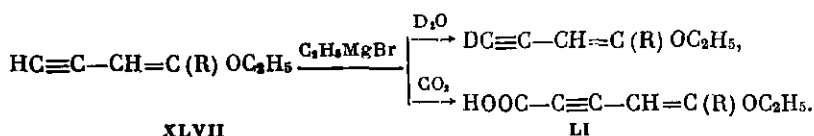
**1-Алкил-1-этоксипентен-1-ины-3
и 1,4-дифенил-1-алкоксипентен-1-ины-3**

Замещенные этинилвиниловые эфиры типа XLVII и XLVIII получают дегидрогалогенированием эфиров ацетиленовых бромидов [264] и представляют собой малоустойчивые соединения. Они очень чувствительны к гидролизу и легко реагируют с амидами натрия и лития или с реактивом Гриньяра, образуя металлорганические или магнийорганические производные, которые используются в различных синтезах [1052—1054]. Алкилированием или конденсацией с карбонильными соединениями натрий- или литийпроизводных 1-алкил-1-этоксипентен-1-инов-3 (XLVII) могут быть получены 1,4-диалкил-1-этоксипентен-1-ины-3 (XLIX) или 1-алкил-1-этоксипентен-1-ин-3-олы-5 (L) соответственно:

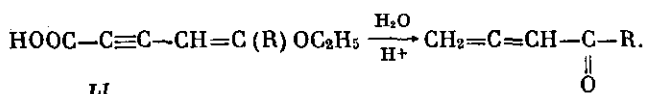


R=Alk; R' и R''=Alk, C₆H₅;
R'=H: R''=H, Alk, C₆H₅.

Кроме перечисленных карбонильных соединений в реакцию вступают окись пропилена, флуоренон и циклопентанон, ксантон и др. Магнийорганические производные, легко получающиеся из XLVII, используются в обычных магнийорганических синтезах с карбонильными соединениями, углекислотой и D₂O [1052, 1054]:

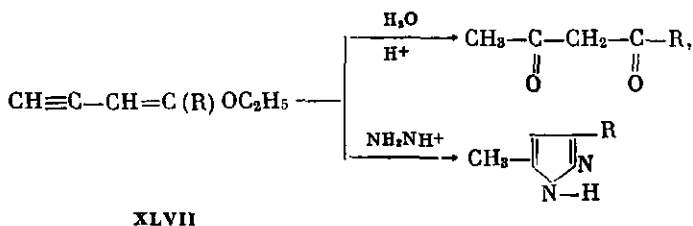


Карбоксилирование лучше проводить в автоклаве под давлением CO₂. 5-Алкил-5-этоксипентен-4-ин-2-овые кислоты (LI) — очень неустойчивые соединения, легко гидролизуются в кислой среде, образуя алленовые кетоны [1054]:

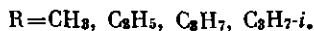
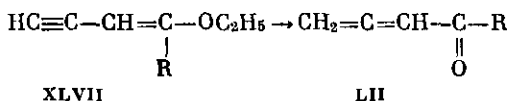


Конденсация с карбонильными соединениями при помощи магнийорганического синтеза приводит к меньшим выходам этокси-спиртов (L), чем конденсация натрий- или литийпроизводных,

Замещенные этинилвиниловые эфиры (XLVII) в присутствии 20%-ной серной кислоты присоединяют воду, превращаясь в β-дикетоны, а при обработке насыщенным раствором гидразинсульфата образуют 3,5-дизамещенные пиразолы, выделяемые с хорошим выходом [264]:

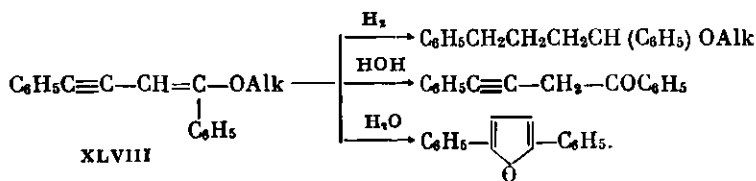


Гидролиз этинилвиниловых эфиров (XLVII) в кислой среде приводит к образованию алленовых кетонов (LII) [265]:



С целью определения экспериментальных условий получения кетонов LII гидролиз изучался под влиянием различных кислот в за-

1,4-Дифенилзамещенные этилвинилалкиловые эфиры (XLVIII) могут быть гидрированы до предельных эфиров и омылены до 1,4-дифенилбутин-1-она-4; они также присоединяют воду, образуя α, α' -дифенилфуран [642]:



ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТИЛЕНА

В настоящей главе освещены наиболее интересные и достоверные данные по практическому применению соединений, полученных на основе диацетилена и его производных, и высказаны соображения о возможных путях использования аналогичных веществ.

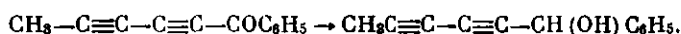
Ввиду ограниченности объема книги и сугубо химического ее профиля авторы не претендуют на полноту освещения литературы по использованию диацетиленовых соединений и их производных. Значительная часть такой литературы, представляющей узко специальный интерес, публикуется в медицинских, биологических или технологических журналах и выходит за рамки данной монографии.

Рассмотренные в предыдущих главах свойства соединений, которые могут быть получены на основе такого дешевого сырья, как диацетилен, свидетельствуют о широких возможностях для практического их использования. Наиболее четко определившимися в настоящее время областями практического использования химических и биологических свойств этих доступных соединений являются медицина, сельское хозяйство и химическая промышленность.

Биологическая активность была одним из первых свойств, обнаруженных у диацетиленовых соединений, найденных в природе [360, 361], и в настоящее время известно большое количество таких веществ. Из числа наиболее изученных в химическом отношении полиацетиленов подавляющее большинство обладает различного рода биологическим действием. Установлено, что большинство полиацетиленов бактериального и растительного происхождения обладает антибиотическим действием. Известно [1076], что антибиотики, занимающие одно из важных мест среди лечебных средств современной медицины, способны подавлять или убивать микроорганизмы (бактерии, грибы, вирусы и др.) и таким образом излечивать ряд опасных болезней, против которых не существует других радикальных средств борьбы. Открыты в ряду полиацетиленовых производных и вещества, обладающие антиопухолевой активностью [1077, 1078].

Из антибиотиков растительного происхождения (табл. 10) наиболее известны агропирен, капиллен и капиллин, принадлежащие к ряду диацетиленовых соединений и обладающие ярко выраженным фунгицидным действием. Капиллен и капиллин в ничтожных концентрациях подавляют *in vitro* рост дерматофитов, различных фитопатогенных грибов, а также грамположительных и грамотрицательных бактерий [129, 130, 134, 138, 363, 569, 1076, 1079—1082]. Эти соединения выделены из корней или эфирных масел дикорастущих растений (*Agropyrum repens*, *Artemisia scoraria*, *A. Capillaris*).

Исследование химизма биологической активности показало, в частности, что в присутствии мицелл *Penicillium italicum* и некоторых других грибов происходит стереоспецифическое восстановление капиллина в соответствующий вторичный спирт—капиллин [1086, 1087]:



Наиболее изученными полиацетиленовыми антибиотиками, образуемыми микроорганизмами, являются агроцибин, биформин, диатретин-2, микомин, немотин и немотиновая кислота, одиссин и одиссовая кислота. Эти вещества выделены из культуральных жидкостей различных плесневых грибов (базидиомицетов) методом экстракции или адсорбции [130, 363, 569, 1076]. Перечисленные соединения также обладают сильным антибиотическим действием на различные виды бактерий и грибов.

Т а б л и ц а 10

Некоторые полиацетиленовые антибиотики природного происхождения

Формула	Название соединения	Литературная ссылка
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Капиллен	[129, 138, 164, 367, 806, 1083]
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCOC}_6\text{H}_5$	Капиллин	[129, 138, 164, 806, 859, 891, 1079, 1083]
$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CONH}_2$	Агроцибин	[611, 612, 788, 1084]
$\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	Биформин	[1076]
$\text{NC}-\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-\text{COOH}$	Диатретин-2	[611, 612, 788]
$\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})\text{CH}_2\text{COOH}$	Микомин	[1076]
$\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	Немотин	[1076, 1085]
$\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Немотиновая кислота	[1076, 1085]
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	Одиссин	[1076]
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Одиссовая кислота	[1076]

Выделенные соединения принадлежат к различным классам органических соединений, содержащих диацетиленовую и ениновую группировки. Среди них найдены углеводороды, спирты, гликоли, кетоны, альдегиды, кислоты и их производные, амины, соединения со смешанными функциями, а также производные тиофена. Обнаружено, что род биологической активности связан с происхождением природных полиацетиленов, среди которых найдены сильные яды, инсектициды, фунгициды и активные против различных бактерий, в том числе и бактерий туберкулеза, вещества [133, 362, 363, 840]. Биологическая активность природных полиацетиленов имеет большое значение для фармакологии, однако терапевтическому применению этих соединений мешает их неустойчивость и высокая токсичность [1076, 1088], что вызвало ряд исследований, посвященных синтезу их аналогов и гомологов, обладающих подобной активностью, но более устойчивых и менее токсичных. В настоящее время синтезировано большое количество таких соединений и достаточно хорошо исследованы род и степень их биологической активности [130, 163, 164, 859].

С точки зрения использования в качестве лекарственных препаратов, диацетиленовые и ениновые производные представляют несомненный интерес и реальную основу, так как многие из подобных препаратов могут быть синтезированы на основе диацетиленовых гликолей [1089], синтезируемых в настоящее время на основе диацетиленов [592]. Показано [274], что различного рода биологическая активность изменяется и часто исчезает совсем при незначительных изменениях структуры ацетиленового соединения. Так, обнаружено, что восстановление кетогруппы или уменьшение числа ацетиленовых связей в молекуле капилина приводит к резкому ослаблению антимикробных свойств этого соединения, благодаря чему все производные капилина значительно активнее аналогичных соединений капиллена, что свидетельствует о том, что в данном случае именно группировка $C_6H_5COC\equiv CC\equiv C$ — обеспечивает антимикробную активность.

Антимикробная активность обнаружена и у некоторых аналогов и производных капиллена и капилина [163, 806, 858, 1089], синтез которых может быть также осуществлен на основе диацетиленов. Испытание антимикробной активности ряда синтезированных диацетиленовых и ениновых соединений [163, 350, 364, 559, 808, 858, 859, 1089, 1090] (см. табл. 11) позволило выявить спектр их бактериостатического действия и некоторые закономерности, связанные с влиянием их строения на эту активность [364, 1089]. В качестве подопытных организмов были взяты грамположительные и грамотрицательные бактерии, патогенные и апатогенные грибы и микобактерии. Степень активности синтезированных соединений измерялась в сравнении с капилином, обладающим, как известно, очень сильным фунгицидным и антимикробным действи-

ем [134, 138, 1079, 1082]. Отмечено, что синтетические аналоги капилина более активны против грибов, чем против бактерий [1076]. Тем не менее обнаружена высокая бактериостатическая активность против микобактерий туберкулеза у нормальных бутильных и фенильных замещенных капилина и капиллина [1089, 1089a]. Увеличение длины цепи радикала приводило к снижению этой активности. Бактериостатическим действием обладает также ряд производных 1-(нафтил-1')-гексадин-2,4-она-1, содержащих заместители в нафталиновом ядре [858]. Некоторые производные алкилбутадиинкарбоновых кислот обладают бактериостатической активностью в отношении кислотоупорных бактерий [559], как, например, изопропиламид, медная соль октадин-5,7-карбоновой кислоты и соль 1-хлороктадин-5,7-карбоновой кислоты (XVIII, XIX, XX). Соединение XIX активно также в отношении дифтерийной палочки. Противовирусной активностью обладают этилвинилловые тиоэфиры (XXX) и получающиеся из них 1,4-диалкилтиобутадиены-1,3 (XXXVI) [126, 808, 963]. Активность изучена в опытах *in vitro* с вирусом гриппа типа А (штамм PR-8). Несмотря на то, что наибольшая активность у исследованных соединений выявлена в отношении грибов, у них обнаружен довольно широкий спектр антибактериальной активности. Найдено также [364], что симметричные диацетилены не проявляют или незначительно проявляют фунгицидное действие, в то время как несимметричные замещенные являются очень активными фунгицидами. Это свидетельствует о том, что, подобно химической реакционной способности, биологическая активность связана с поляризацией системы кратных связей в молекуле, зависящей от природы заместителей.

Характерной структурной особенностью соединений, обладающих наибольшим антимикробным эффектом, является отсутствие свободной тройной связи, и особенно когда один из заместителей представляет собой фенильную группу, а другой — функциональную группу (вторичный спирт, альдегид), находящуюся по соседству с двойной или тройной связью диацетиленовой или ениновой системы. В то же время незамещенные этилвинилтиоалкиловые эфиры (XXX) оказались активными против некоторых видов плесени, развивающихся в хлорвиниловых покрытиях в условиях тропического климата [126, 808, 963]. Такой же активностью обладают 1,4-диалкилтиобутадиены (XXXVI). Очень часто биологическая активность соединений связана с их растворимостью. Например, гидрофильные соединения проявляют более сильную бактериостатическую активность. Высокий бактериостатический эффект обнаружен у 5-фенилпентен-2-ин-4-аля (XXXIV).

Активные антибиотики найдены и в ряду макроциклических полиинов и полиенов, содержащих лактонные циклы, связанные с одним или несколькими остатками аминокислот [284]. Эти соединения подавляют рост многих патогенных грибов и дрожжей и

Синтетические антибиотики диацетиленового и енинового рядов

№ соедине- ния	Формула	Литератур- ная ссылка	№ соедине- ния	Формула	Литератур- ная ссылка
I	$C_6H_5CH_2(C\equiv C)_2CH_3$	[1089]	XX	$(CH_3)_2C_1CH_2CH_2C\equiv CC\equiv C - COO)_2Cu$	[559]
II	$C_6H_5CH_2(C\equiv C)_2C_6H_5$	[163, 1089]	XXI	$CH_3(C\equiv C)_2COC_6H_5$	[364, 1089]
III	$C_6H_5CH_2(C\equiv C)_2C_6H_5 \cdot n$	[1089]	XXII	$C_6H_5(C\equiv C)_2COC_6H_5$	[163, 1089]
IV	$C_6H_5CH_2(C\equiv C)_2C_6H_5$	[1089]	XXIII	$n-C_4H_9(C\equiv C)_2COC_6H_5$	[1089]
V	$C_6H_5(C\equiv C)_2C_6H_5$	[364]	XXIIIa	$C_6H_5(C\equiv C)_2COC_6H_5$	[1089a]
VI		[364]	XXIV	$C_6H_5(C\equiv C)_2COC_6H_5$	[1089]
VII	$C_6H_5(C\equiv C)_2CH(OH)CH_3$	[364]	XXV	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2COC_6H_5$	[1089]
VIII	$C_6H_5CH(OH)(C\equiv C)_2CH(OH)C_6H_5$	[364]	XXVI	$CH_3(C\equiv C)_2COC_6H_5$	[358]
IX	$CH_3(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	[1089]	XXVII	$C_6H_5(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	[1089]
X	$C_6H_5(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	[364]	XXVIII	$C_6H_5(C\equiv C)_2CH = CHCOOH$	[1090]
XI	$C_6H_5CH_2(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	[1089]	XXIX	$CH\equiv CCH = CHOCH_3$	[364]
XII	$CH_3OH(C\equiv C)_2CH_2OH$	[364]	XXX	$CH\equiv CCH = CHSAik$	[808]
XIII	$CH_3CH(OH)(C\equiv C)_2CH(OH)CH_3$	[364]	XXXI	$CH\equiv CCH = CHCH_2OH$	[364]
XIV	$C_6H_5CH(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	[1089]	XXXII	$C_6H_5C\equiv CCH = CHCH_2OH$	[364]
XV	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	[364]	XXXIII	$C_6H_5C\equiv CCH = C(COOH)_2$	[364]
XVI	$CH_3(C_6H_5)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)CH_3$	[364]	XXXIV	$C_6H_5C\equiv CCH = CHCHO$	[364]
XVII	$\eta-C_4H_9(OH)(C\equiv C)_2-C_6H_5(OH)$	[364]	XXXV	$RCOC\equiv C-CH = CR'R''$	[859]
XVIII	$n-C_4H_9C\equiv CC\equiv C-CONHC_6H_5 \cdot i$	[559]	XXXVI	$AlkSCH = CHCH = CHSAik$	[808]
XIX	$(n-C_4H_9C\equiv CC\equiv C-COO)_2Cu$	[559]	XXXVII	$(C_6H_5)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH = CHCOOH$	[1090]

малоактивны в отношении бактерий, благодаря чему приобрели большое значение в борьбе с грибковыми заболеваниями, вызванными нарушением биологического равновесия в организме под влиянием тетрациклинов, стрептомицина и других антибиотиков массового применения. Аналогичной биологической активностью обладают диацетиленовые и полиацетиленовые лактоны и соответствующие им полиены [284, 285, 287, 1076].

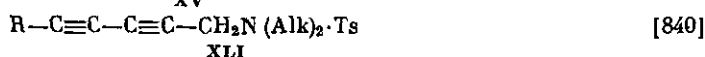
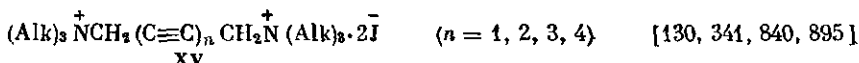
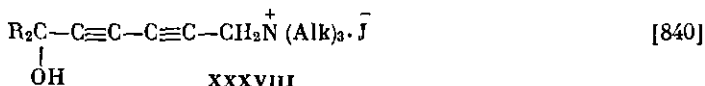
Недавно антибактериальная и противогрибковая активность обнаружена в ряду арилзамещенных диацетиленовых аминов, получаемых из арилдиацетиленов по реакции Манниха [1076a]. Для испытаний на микроорганизмах группы кислотоупорных бактерий были использованы хлоргидраты упомянутых аминов.

По аналогии с моноацетиленовыми соединениями можно было предполагать, что биологическую активность разного рода могут проявлять и другие диацетиленовые и ениновые функциональные производные. Известно [1091—1093], что сопряженная группировка $\text{COC}\equiv\text{C}$ в сочетании с фурановым циклом способствует появлению у соединений фунгицидной активности (на патогенных грибах). Отмечена физиологическая активность в ряду ацетиленовых 1,4-дипирролидинов (треморин и его аналоги) [1094], аминопиразолов [1095], активных при сердечной аритмии, и ентриновых производных, содержащих пириновый цикл и относящихся к клеточным ядам [1097]. Среди третичных ацетиленовых спиртов [1096] и гликолей [1098] найдены препараты, обладающие наркотическим и антиконвульсивным действием, а среди карбаматов третичных ацетиленовых карбинолов обнаружены вещества, обладающие противоопухолевой активностью [1078]. Известно также, что ацетиленовая связь, находящаяся по соседству с четвертичным атомом азота, интенсифицирует мускариновое действие [972].

Особенно биологически активными являются бифункциональные производные, содержащие аминогруппы: аминокислоты, аминокислоты, аминокислоты, аминокислоты и производные этих соединений [1099, 1100], например карбаматы [1077, 1078]. Часто встречаются физиологически активные вещества в ряду ацетиленовых третичных аминокислот, среди которых найдены спазмолитики [1101], холинолитики [1074], гипотензивные, сосудорасширяющие и анестетические средства [1100]. Некоторые аминокислоты представляют обоснованный клинический интерес, так как оказывают одновременно центральное холинолитическое действие, достаточное для лечебного эффекта, и слабо влияют на условнорефлекторную деятельность [1102]. Некоторые из них применяются в лечебной практике (при лечении бронхиальной астмы, синдрома Меньера и других заболеваний).

Исследование холинолитической активности третичных аминокислот и их эфиров [1074] приводит к выводу о том, что их М-холинолитические свойства, по-видимому, объясняются способностью ацетиленового водорода взаимодействовать с М-холинорецептором, подобно водороду гидроксидов, участвующему в образо-

вании водородной связи [602, 1103]. Таким образом, в данном случае физиологический эффект обуславливается сочетанием гидроксильной и аминной групп с тройной связью. По аналогии с некоторыми диацетиленовыми производными [1079, 1082], этот эффект должен усиливаться при введении в молекулу второй ацетиленовой связи, на основании чего аминоспирты и диамины диацетиленового ряда рассматриваются как потенциальные физиологически активные вещества [130, 167, 895]. Возможность получения на основе диацетилена диаминов, аминоспиртов и их производных делает доступным синтез таких веществ [594, 603, 604, 786], среди которых в настоящее время найдены некоторые фармакологические препараты [167, 341, 604, 840, 895, 1104, 1105]. Исследования диацетиленовых аминов и аминоспиртов в виде их иодалкильных производных XXXVIII—XL или в виде тозилатов XLI показали, что эти соединения обладают умеренной токсичностью и действуют угнетающе на центральную нервную систему [840]. По своей ганглиолитической активности эти препараты сравнимы с применяемыми в медицинской практике тетраэтиламонием и тексонием. Некоторые препараты обладают курареподобным действием.



Найдено также [341], что четвертичные соли полииновых диаминов (XL, $n = 1 \div 4$) способны парализовать нервную ткань. При этом наиболее активны производные C_8 ($n = 3$) в ряду ацетиленовых соединений и производные C_{10} — в ряду их насыщенных аналогов. Среди диаминов диацетиленового ряда найдены активные депрессанты кровяного давления [1106]. Особенно высокая активность обнаружена у 1,6-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидил)гексадина-2,4. Перспективными возбудителями мутаций оказались вторичные и третичные диеновые и еиновые амины [1107], легко синтезируемые из диацетилена [124, 650]. Значительный мутационный эффект показали 1,4-бис-(дибутиламино)бутадиен-1,3 и 1-дибутиламинобутен-1-ин-3, вызывающие наследственные изменения в опытах с личинками *Drosophila melanogaster*.

В ряду соединений, содержащих бутен-1-ин-3-овую группировку, также найдены биологически активные вещества, которые

могут быть полезны в медицине. Так, у этилвиниловых тиоэфиров и 1,4-диалкилтиобутадиенов-1,3 обнаружена противовирусная активность [126, 808, 963], которая изучалась в опытах *in vitro* с вирусом гриппа типа А (штамм PR-8) и измерялась количеством смертельных доз вируса, нейтрализуемых действием препарата в разведении 1 : 1000 и 1 : 10000. Как потенциальные лечебные средства можно рассматривать некоторые этилвинилкетоны [1100], ацетиленовые кремнийорганические соединения [1108], а также олово- и свинецорганические диацетиленовые и этилвиниловые соединения [906]. Значительная часть перечисленных классов соединений может быть синтезирована на основе диацетилена методами, описанными в предыдущих главах. Это имеет большое практическое значение. Например, поскольку биосинтез антибиотиков является очень дорогим способом их получения [1109], возможно удешевление их производства на базе доступных полупродуктов.

Биологическая активность соединений, содержащих тройную связь, используется в сельском хозяйстве сравнительно недавно. Среди моноацетиленовых производных найдены активные пестициды [906, 1098, 1110—1116] и другие полезные в различных отраслях сельского хозяйства препараты [1117].

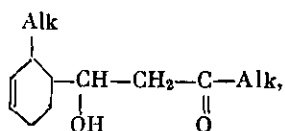
Активные вещества найдены в различных классах ацетиленовых производных. Встречаются галогензамещенные, спирты, гликоли, кислоты и их производные, сульфиды, а также элементоорганические соединения [906]. Среди хлор- и бромпроизводных несопряженных полиацетиленов найдены активные инсектициды и нематоциды [1116]. К числу наиболее активных гербицидов относятся, в частности, ацетиленовые спирты алициклического ряда и их простые и сложные эфиры [1111]. 1-Этилциклогексанол, кроме того, обладает избирательностью; он подавляет рост широколистных растений, не оказывая влияния на травы. Третичные ацетиленовые спирты алифатического ряда применяются в качестве стабилизаторов некоторых активных нематоцидов и гербицидов, которые неустойчивы к действию тепла и света [1113]. Стабилизация достигается добавкой 0,5—1,5%, например, 3-метил-3-оксипентина-1 или 3-метил-3-оксипентина-1. Некоторые ацетиленовые гликоли, содержащие циклические и гетероциклические заместители, обладают гербицидной [1098, 1118] и пестицидной [1118] активностью, а также используются как промежуточные продукты для синтеза таких веществ [1098].

Отмечено активное рострегулирующее или инсекторепелентное действие в ряду веществ, получающихся из продуктов цианоэтилирования некоторых спиртов [1119]. Особенно эффективными оказались амиды алкоксикислот. Некоторые ацетиленовые хлориды применяются в качестве полупродуктов в синтезах пестицидов [1114], а ацетиленовые сульфиды используются как гербициды или как исходные в синтезах подобных препаратов. В ряду производных ацетоксусной кислоты, содержащих ацетиленовые груп-

пировки, найдены соединения, обладающие гербицидным действием [1112]. Особенно активными оказались толуидиды и анизиды, содержащие свободные этинильные группы. Эти соединения уничтожают тлю, червей, жуков, подавляют рост овсяга и элодеи. Некоторые анизиды в концентрации 0,5 г/л вызывают 100%-ную смертность бобовой тли. Препараты аналогичного по характеру действия найдены в ряду диацетиленовых и этинилвиниловых производных.

В настоящее время химические средства защиты растений от вредителей, болезней и сорняков (пестициды), а также стимуляторы роста растений занимают важное место среди соединений, которые могут быть синтезированы на основе диацетилена. Такие вещества принадлежат к различным классам функциональных производных. Они обнаружены в ряду диацетиленовых галогенидов, спиртов, гликолей, аминов и аминокислот, а также в ряду этинилвиниловых эфиров, тиоэфиров, эфирацеталей, эфир- и тиоэфирспиртов и разнообразных производных, получающихся из перечисленных соединений [808, 963]. Среди дигалогенпроизводных сопряженных диацетиленов найден активный пестицид — 1,6-дихлоргексадин-2,4 [1115], применяющийся в виде эмульсий в воде или петролейном эфире, а также в виде дустов, диспергированных на меле, тальке или гипсе. Обработка почвы этим пестицидом убивает грибов, червей и нематод. В ряду диацетиленовых спиртов, гликолей и их производных найдены соединения, обладающие гербицидной активностью [1118, 1120, 1121]. Испытания арилоксиуксусных эфиров диацетиленовых спиртов на некоторых культурных и сорных растениях показали, что эти препараты действуют больше всего на двудольные растения (щирца). Пестицидная активность (против зерновой совки) перечисленных диацетиленовых производных оказалось значительно более низкой, чем у моноацетиленовых аналогов [1118]. Ростстимулирующее действие (на огородных культурах) отмечено в ряду некоторых несимметричных производных диацетиленовых гликолей пиперидинового ряда [805, 1120]. Симметричные диацетиленовые гликоли типа 1,6-диалкилоктадин-3,5-диола-2,7 рекомендуются для отпугивания птиц (репелленты) [1122]. Активными являются дивиниловые, дивинирильные и дитретичные гликоли алифатического, циклоалифатического и ароматического рядов. Как и в случае фармакологической активности полиацетиленов, рострегулирующая активность в этом ряду значительно выше у соединений со смешанными функциями.

Поиски необходимых для сельского хозяйства эффективных рострегулирующих веществ привели к открытию их в ряду циклоалифатических кетолов и кетонов типа



оказавшихся высокоэффективными стимуляторами роста растений [1123—1125]. Возможность получения на основе диацетиленов и этинилвиниловых эфиров аналогов и гомологов этих соединений [126, 212, 592—594, 964] делает их доступными для массового применения препаратами.

Испытания алифатических и циклоалифатических спиртов, ацеталей, кетолов, эфиров, тиоэфиров и соединений со смешанными функциями, принадлежащих к диацетиленовому или ениновому ряду, показали, что большинство этих соединений обладает рострегулирующей активностью. Характерным свойством большинства перечисленных соединений является селективность и специфичность их рострегулирующего действия, что очень важно в условиях сельского хозяйства. В зависимости от способа применения и концентрации препарата последний может стимулировать или подавлять рост растений, вызывать дефолиацию или десикацию его листьев. С другой стороны, при одной и той же концентрации препарат может подавлять рост одного растения и совершенно не действовать на другое.

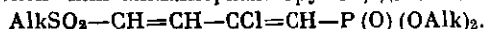
Для изучения характера и степени активности соединений были выбраны наиболее простые и легко получаемые вещества. Гербицидное, дефолиантное и ростстимулирующее действие соединений испытывалось на пшенице, фасоли, горчице, горохе, томатах и огурцах при обработке препаратом вегетирующих растений или при внесении его в почву (табл. 12).

Из табл. 12 следует, что гербицидной активностью обладают алкилтиокарбинолы енинового ряда (XLVII—L), которые по характеру действия на растения могут быть отнесены к числу системных гербицидов, вызывающих торможение роста, хлороз или усиление интенсивности окраски листьев. Высокоактивными контактными гербицидами и десикантами оказались ацетиленовые кетолы циклогексанового ряда (LI, LII). Исключительно узкая избирательность гербицидного действия обнаружена в ряду алкилтиоениновых гликолей (XLVIII).

Известны активные гербициды среди предельных и непредельных производных фосфиновых кислот [1117, 1126]. Например, диметиловый эфир пропинфосфиновой кислоты $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ является гербицидом, уничтожающим в концентрации 0,1—2% уколостенные растения. Различного рода физиологической активностью обладают производные бутадиенфосфиновой кислоты, получаемые на основе этинилвиниловых тиоэфиров и пятихлористого фосфора [109, 706]. Испытания показали, что некоторые препараты этих соединений могут быть использованы как гербициды и дефолианты [1127]. Свойствами гербицидов и дефолиантов избирательного действия обладают следующие вещества:



R=Alk, алкокси- или алкилмеркаптогруппы, диалкиламид, алкиленимид;



Рострегулирующая активность соединений, полученных на основе диацетиленов [808] *

№ соединения	Формула соединения	Характер активности
XLII	$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHOR}$	Ростстимулирующая
XLIII	$\text{RSCH}=\text{CHCH}=\text{CHSR}'$	Гербицидная
XLIV	$\text{ROCH}=\text{CHCH}=\text{CHSR}'$	»
XLV	$(\text{RO})_2\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CHOR}'$	»
XLVI	$(\text{R})_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHOR}'$	Ростстимулирующая, гербицидная, дефолиантная
XLVII	$(\text{R})_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHSR}'$	»
XLVIII	$(\text{CH}_2)_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHSR}'$ $\text{HO}\quad\quad\text{OH}$	Гербицидная
XLIX	$\text{RCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHSR}'$	Гербицидная, дефолиантная
L	$(\text{R})_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{SR}')_2$	»
LI	цикло- $\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C}-\text{COCH}_3$	Гербицидная, десикантная
LII	$\Delta^1\text{-цикло-CH}_2\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CCOCH}_3$	»
LIII	цикло- $\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{R})_2$	Гербицидная
LIV	$\Delta^1\text{-цикло-CH}_2\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{R})_2$	»

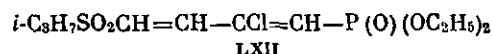
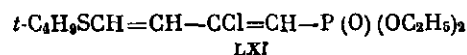
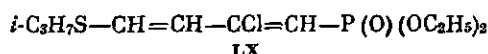
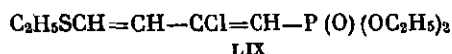
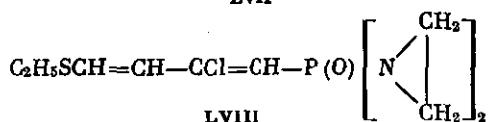
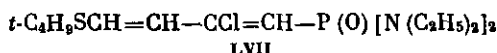
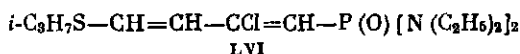
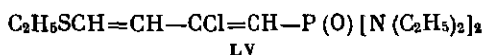
* Испытание рострегулирующей активности проводилось в ВНИИ фитопатологии растений Ю. В. Щегловым и сотр.

Наибольшая гербицидная активность обнаружена у тетраэтилдиамида 1-этилтио-3-хлорбутadiен-4-фосфиновой кислоты (LV), тетраэтилдиамида 1-изопропилтио-3-хлорбутadiен-4-фосфиновой кислоты (LVI) и тетраэтилдиамида 1-трет-бутилтио-3-хлорбутadiен-4-фосфиновой кислоты (LVII). Перечисленные препараты вначале вызывают стойкие контактные повреждения растений, затем появляются признаки их системного действия (торможение роста, хлороз молодых листьев).

Гербицидным действием обладают также диэтиленимид 1-этилтио-3-хлорбутadiен-4-фосфиновой кислоты (LVIII), диэтиловые эфиры 1-алкилтио-3-хлорбутadiен-4-фосфиновой кислоты и 1-изопропилсульфон-3-хлорбутadiен-4-фосфиновой кислоты (LIX—LXII). Вещества обладают четко выраженной избирательностью действия: двудольные растения повреждаются ими значительно сильнее, чем злаковые. У некоторых препаратов отмечена избирательность к разным семействам двудольных растений. В дозе 5—10 кг/га они рекомендуются для борьбы с двудольными сорняками в посевах некоторых злаковых культур. В качестве десикантов и дефолиантов рекомендуются тетраэтилдиамиды 1-изопропилтио- и 1-трет-бутилтио-3-хлорбутadiен-4-фосфиновой кислоты (LVI, LVII) и диэтиловый эфир 1-изопропилсульфон-3-хлорбутadiен-

4-фосфиновой кислоты (LXII). В дозе 3—5 кг/га могут применяться как средство для осеннего удаления листьев саженцев древесных пород. Перечисленные соединения, за немногим исключением, например LX, обладают сравнительно низкой токсичностью для теплокровных.

Ниже приведены гербициды и дефолианты в ряду производных бутадиефосфиновой кислоты [1127]:



Кроме гербицидной и дефолирующей активности, некоторые производные бутадиефосфиновой кислоты рекомендуются в ветеринарной практике для лечения различных паразитарных заболеваний животных и птиц [706].

Из соединений, принадлежащих к другим классам диацетиленовых или ениновых производных, следует отметить неароматические амины енинового ряда [1128], олово- и свинецорганические соединения диацетиленового и енинового рядов [906], рекомендуемые для использования в качестве инсектицидов.

Кроме самостоятельного значения, которое диацетиленовые и ениновые соединения, получаемые на основе диацетилена, приобрели в фармакологии и сельском хозяйстве, практическая их ценность заключается в возможности использования их в качестве исходных продуктов в различных отраслях химической промышленности. Диацетиленовые и ениновые соединения в последние годы находят применение в качестве мономеров при получении материалов, обладающих высокой термостойкостью, полупроводниковыми, магнитными и каталитическими свойствами [207, 222, 629, 773, 774, 1129]. Некоторые полиацетиленовые углеводороды являются промежуточными продуктами в синтезах сцинтилляторов

и веществ с повышенной электропроводностью [207, 773]. Особенно пригодными для этих целей оказались диарилзамещенные диацетилены благодаря большей устойчивости по сравнению с алкильными аналогами (выделен даже полностью сопряженный 1,16-дифенилоктадиин [160]), а также более ярко выраженным специфическим свойствам их полимеров. Несмотря на низкий молекулярный вес полимеров диарилдиацетиленов, получающихся под влиянием катализаторов Циглера, эти полимеры обладают высокой термической устойчивостью, полупроводниковыми и каталитическими свойствами [773].

У некоторых представителей полимеров обнаружена также фотопроводимость. При термической полимеризации дифенилдиацетилена образуются растворимые в бензоле полимеры, также невысокого молекулярного веса [774]. Перечисленные свойства полимеров, синтезированных из диарилдиацетиленов, значительно усиливаются после их термической или химической обработки. Изучена также зависимость электрофизических свойств олигомеров от нарушения сопряжения в цепи молекулы исходного мономера [1129]. Олигомеры получены методом окислительной поликонденсации при комнатной температуре в присутствии кислорода в пиридине под влиянием полухлористой меди. Введение различных группировок в цепь сопряжения молекулы мономера отражается на растворимости и проводимости образующихся олигомеров. Изменение этих свойств зависит от природы вводимых группировок. При комнатной температуре все полученные продукты оказались типичными диэлектриками, однако при нагревании их проводимость изменялась различно.

Из других материалов, получающихся на основе диацетиленовых производных, следует отметить полиуретановые эластики. По имеющимся данным [153], полиуретаны, полученные из полиацетиленовых гликолей, превосходят по свойствам таковые из полипропиленгликоля. Большое значение в производстве важных технических продуктов имеют предельные и ненасыщенные амины. На основе ацетиленовых и ениновых аминов получают смолы, пластификаторы [972], а также антиоксиданты и стабилизаторы полимеризации [1128].

Большое практическое значение в настоящее время приобретают кремнийорганические соединения диенового и енинового рядов (мономеры и полимеры). Эти вещества могут быть использованы в различных областях техники и народного хозяйства, например, для гидрофобизации изделий в промышленности строительных материалов, в текстильной и целлюлознобумажной промышленности, для защиты изделий от высоких температур, в качестве пеногасителей и т. д. [1130].

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТАБЛИЦЫ КОНСТАНТ ОПИСАННЫХ В ТЕКСТЕ СОЕДИНЕНИЙ

В таблицах I—VI собраны наиболее достоверные и современные физико-химические константы диацетилена, его гомологов и производных, а также соединений, полученных на основе перечисленных веществ. В редких случаях, когда полученные из диацетиленов соединения не были достаточно полно характеризованы, приведены константы этих веществ, синтезированных из моноацетиленов.

В таблицах впервые систематически собран экспериментальный материал по химии диацетилена, достаточно полно отражающий ее синтетические возможности. Сведения, содержащиеся в таблицах, могут служить вспомогательным материалом при идентификации по константам вновь получаемых соединений описанных классов. Материал по таблицам I—V распределен по принципу содержания основных группировок в молекулах описываемых в тексте соединений (диацетиленовой, ениновой, диеновой) и в той же последовательности. В пределах каждой таблицы соединения расположены по функциональным группам, а в пределах функциональных групп — по брутто-формулам.

Таблица VI включает полученные на основе диацетиленов соединения, не содержащие перечисленные выше группировки, и представляющие собой главным образом полифункциональные соединения. Эта таблица показывает примеры использования диацетиленов в синтезах многообразных химических соединений, среди которых также имеются практически полезные в народном хозяйстве вещества. Основные ссылки на литературу заключены в квадратные скобки; в круглых скобках помещены ссылки на литературу, в которой можно найти некоторые другие сведения о данном соединении.

Соединения диацетиленового ряда

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Диацетилен и монозамещенные гомологи							
C_2H_2	$H(C\equiv C)_2H$	9,5—10,5(760)	—	1,4198 ^s	0,7407 ^s	—	[71, 72, 1132]
		10	—	1,4198 ^s	0,710 ^s	—	[26]
		10,3(760)	—36 ÷ —35	—	0,7364 ^o	65	[13, 36]
		10(760)	—	—	—	80	[127]
		10,3(760)	—36	—	—	—	[10]
		10—10,5(760)	—	—	—	95—98	[970]
							[24, 29, 35, 40, 84, 95, 106, 382, 1131]
C_4H_2	$H(C\equiv C)_3CH_3$	76,5(742)	—	1,4790 ^{us}	—	25	[108]
		76	—	1,4750 ^{us}	—	50	[223]
		76—78	—	1,4642	0,7792	—	[673, 719, 901]
		73—74(680)	—	1,4748	0,7903	48—53	[352]
		32—34(160)	—	1,4642	0,7792	—	[717]
							(29, 40, 72, 175)
C_6H_2	$H(C\equiv C)_4C_2H_5$	59(200)	—	1,4772 ^{us,s}	—	45	[107]
		54(135)	—	1,4732	0,7821	48	[225, 226]
		35(5)	—	1,4755	—	—	[193]
C_8H_2	$H(C\equiv C)_5CH=CHCH_3$	44—44,5(760)	—	1,4340	0,7257	—	[1133]
C_8H_2	$H(C\equiv C)_5CH_2CH=CH_2$	42(150)	—	—	—	—	[107]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (алл. пр. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_7C_8	$H(C\equiv C)_2C(CH_3)=CH_2$	32—33(35)	—	1,5192 ²¹	—	30	[212]
C_8H_8	$H(C\equiv C)_2C_2H_2-n$	51—52(130) 51(135)	—	1,4735 1,4730	0,7857	—	[673] [901] (29)
		58(70)	—	—	—	80	[40]
		51—52(90) 415	—	1,4745 —	—	—	[901] [72] (29)
C_8H_{10}	$H(C\equiv C)_2C_2H_2-n$	67—68(24)	—	1,4693	—	—	[95] (107, 158)
		74 (73); 50 (47)	—	1,4735	0,8160	—	[225, 226]
C_8H_{10}	$H(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	68—68,5 (47)	—	—	—	48	[559]
C_8H_{12}	$H(C\equiv C)_2C_2H_2-n$	57—58 (100)	—	1,4600	0,7712	17	[673]
		46—48 (3)	—	1,4808 ¹⁹	—	31	[150]
	$H(C\equiv C)_2C(CH_3)_2C_2H_5$	53—54 (40)	—	1,4888 ¹⁹	—	28	[167]
$C_{10}H_8$	$H(C\equiv C)_2C_2H_5$	—	4—5 (разл.)	—	—	75	[160]
		40—50 (0,1)	—	—	—	—	[616]
		34—40 (0,04)	—	—	—	42	[216]
		37—40 (0,04)	—	—	1,6232 ^{21,5}	55	[213, 214] (155, 156, 609, 876)

Таблица I (продолжение)

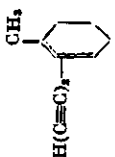
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{12}$		52 (0,03)	—	1,5460 ⁹⁴	—	28	[212]
$C_{13}H_{12}$	$H(C\equiv C)_2C_6H_4(CH_3)_{2,4,6}$	—	42—44 (разл.)	—	—	41	[216]
$C_{14}H_{10}$	$H(C\equiv C)_2C_6H_4-C_4H_9-p$	—	104—106 (разл.)	—	—	41	[216]
$C_{16}H_{14}$	$H(C\equiv C)_2C_6H_4CH_2CH_2C_4H_9-p$	—	63—64,5	—	—	28	[220]
Дизамещенные гомологи диациетилен							
C_8H_6	$CH_3(C\equiv C)_2CH_3$	129—130	65	—	—	—	[170, 171]
		—	66	—	—	58	[229, 1134]
		—	64	—	—	70	[223]
		129	64,5	—	—	—	[72]
		129—130 (760)	64	—	—	50	[172]
		—	66,5—67	—	—	—	[151, 719]
		67—75 (0,4)	67	—	—	65	[106, 250]
		130 (760)	64	—	—	21	[578]
C_7H_6	$CH_3(C\equiv C)_2CH=CH_2$	48—49 (20)	—	1,5612	0,8388	—	(26, 29, 40, 154, 155, 175, 342, 795, 1135)
C_8H_6	$CH_3(C\equiv C)_2C_6H_5$	59—60 (32)	—	1,4882	0,8032	—	[178]
		45 (18)	—	—	—	25	[179—181]
			—	—	—	12	[578]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_6H_6	$CH_2=CH(C\equiv C)_3CH=CH_2$	53—55 (12) 40 (5)	—	—	—	—	[850] [795]
C_7H_{10}	$C_3H_5(C\equiv C)_2C_2H_5$	163—164	—	1,4968 (0)	0,826 ⁰	50—60	[245] [406] [151] [719] [578]
C_8H_{10}	$CH_3(C\equiv C)_2C_2H_4-n$	69 (17) 42—44 (4,5) 40—42 (4,5) 51 (20)	—	1,4928 ²² 1,4950 1,4950 —	0,8124	—	[176], (441) [151, 719] [717] [251]
C_8H_{10}	$CH_2(C\equiv C)_2CH(CH_3)_2$	46—46,5 (10)	—	1,4898	—	—	[151, 719]
C_8H_{12}	$CH_3(C\equiv C)_2C_4H_9-n$	87—92 (30)	—	1,4905	—	—	[176], (441)
C_8H_{12}	$CH_3(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	51—51,5 (10)	—	1,4802	—	—	[151, 719]
C_9H_{10}	$CH_2=C=CH(C\equiv C)_3CH=C=CH_2$	51—51,5 (10)	—	1,4802	0,7920	—	[717]
C_9H_{10}	$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCH_3$	—	35—36	—	—	21	[251]
$C_{10}H_{10}$	$CH_2=C=CH(C\equiv C)_3CH=C=CH_2$	40 (0,3) (бана)	—	—	—	—	[236]
$C_{10}H_{10}$	$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCH_3$	38 (0,0')	—	1,5176	—	—	[106], (616) [850]
$C_{10}H_{10}$	$CH_2=C(CH_3)(C\equiv C)_2C(CH_3)=CH_2$	70 (11) 42 (1)	—	—	—	70	[795], (851) [370]
$C_{10}H_{10}$	$CH_3(C\equiv C)_2CH=CHCH=CHCH_3$	40—50 (0,05)	—	—	—	—	[370]
$C_{10}H_{14}$	$C_3H_7(C\equiv C)_2C_2H_5$	88 (12)	—	—	—	70—72	[231]
$C_{10}H_{14}$	$C_2H_5(C\equiv C)_2C_4H_9$	83 (0,5)	—	1,4920 ¹⁸	—	50	[106]
$C_{10}H_{14}$	$(CH_3)_2CH(C\equiv C)_2CH(CH_3)_2$	74 (12)	—	—	—	60	[229, 1134]
$C_{11}H_{10}$	$CH_3(C\equiv C)_2C_4H_9$	129 (20) 88—89 (3) 84 (1)	22	1,6368 ¹⁸ 1,6305 ²⁰	0,8090 0,9745	—	[72], (174) [178] [578]
		127—131 (16)	—	1,6330 ¹⁷	—	29	[806]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}$	$CH_2=C(CH_3)(C\equiv C)_2C_2H_5$	104 (13)	—	1,5135	0,8244	—	[225, 226]
$C_{12}H_{16}$	$CH_3(C\equiv C)_2CH_2C_2H_5$ (капиллен)	120 (0,008) 78 (0,05)	— 0—1 0—1	1,5791 ¹⁰ 1,5844 1,5802	— — 0,9740	— 40 —	[227] [164] [131]
$C_{12}H_{16}$	$C_2H_5(C\equiv C)_2C_2H_5$	75—77 (0,1) 65—71 (0,07)	— —	— 1,5864	— —	35 ~10	[163] [227]
$C_{12}H_{14}$	$CH_2=CH(CH_2)_2(C\equiv C)(CH_2)_2CH$ $\parallel$ CH_3	87—88 (11) 102—103 (20)	— —	1,5215 ²⁵ 1,5227 ^{19,2}	— 0,867	59 86	[1440] [1441]
$C_{12}H_{14}$	$C_4H_9(C\equiv C)_2C_2H_5$	103 (8) 104 (8)	— —	— —	— —	70—72 —	[231] [1136], (233)
$C_{12}H_{14}$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	—	130—132 130—131	— —	— —	— —	[229, 1134] [406], (159, 258)
$C_{12}H_{12}$	$C_2H_5(C\equiv C)_2CH_2C_2H_5$	88—89 (0,5) 153—153,5 (10)	— —	— 1,5722	— —	— 43	[164] [163]
$C_{14}H_{16}$	$C_4H_9(C\equiv C)_2C_2H_5$	120 (0,6) 107 (1)	3—4 —	1,5925 ²⁵ 1,5922 ²³	— —	23 30	[355] [233]
$C_{14}H_{16}$	$[-(C\equiv C)_2(CH_2)_2]_n$	—	18	—	—	17—40	[255]
$C_{14}H_{12}$	$C_6H_{11}(C\equiv C)_2C_2H_5$	118—119 (4)	—	—	—	70	[231], (1135)
$C_{14}H_{12}$	$C_2H_5C(CH_3)_2(C\equiv C)_2C(CH_3)_2C_2H_5$	94—96 (10)	—	1,4692 ¹⁹	0,8308 ¹⁹	—	[1437]
$C_{14}H_{14}$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH_2C_2H_5$	110—111 (0,5)	—	1,5564	—	37	[164, 828]
$C_{14}H_{14}$	$C_4H_9(C\equiv C)_2C_2H_5$	—	85—87 88	— —	— —	88 60	[13] [229, 1134]
$C_{14}H_{14}$	$C_4H_9(C\equiv C)_2C_2H_5$	—	86,5—87	—	—	76	[231, 232]

Таблица I (продолжение)

Вуото- формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{10}$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C_2H_5$	—	86—87 84—86 87—88 87 85—86 87 89	—	—	52 70 97 87 90 72 24	[256] [255] [307] [342, 725] [707] [4136] [355] 4, 36, 143, 148, 156, 230, 231, 233, 256, 258, 263, 306, 4138)
$C_{10}H_{10}$		—	60	—	—	—	[148]
$C_{17}H_{12}$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C_6H_4CH_2CH_3$	—	62,5—63	—	—	—	[565]
$C_{18}H_{14}$	$C_6H_5CH_2(C\equiv C)_2CH_2C_6H_5$	168—169 (2)	—	—	—	47	[851]
$C_{18}H_{14}$	$p-CH_3C_6H_4(C\equiv C)_2C_6H_4CH_2CH_3$	—	410 104	—	—	50—60 57	[354a] [231]
$C_{18}H_{12}$	$C_6H_5CH_2CH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2C_6H_5$	—	183—183,2 183	—	—	96	[258], (241)
$C_{20}H_{16}$	$m-(CH_3)_2C_6H_3(C\equiv C)_2C_6H_3(CH_3)_2$	—	118	—	—	50—60 57—62	[354a] [231], (232)
$C_{20}H_{16}$	$m-(CH_3)_2C_6H_3(C\equiv C)_2C_6H_3(CH_3)_2$	—	145,5—146	—	—	84	[231], (232)

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{24}H_{14}$		—	171	—	—	82	[232, 239]
$C_{26}H_{16}$		—	360 (не плавится)	—	—	64	[358]
Галогенпроизводные диацетиленов							
C_4Br_2	$Br(C\equiv C)_2Br$	67 (взрыв.)	49—50	—	—	—	[152], (554)
C_4Cl_2	$Cl(C\equiv C)_2Cl$	73 (взрыв.)	2—3	—	—	—	[152], (554)
C_4J_2	$J(C\equiv C)_2J$	—	104—102 (взрыв.)	—	—	—	[152], (156, 231)
C_4HBr	$H(C\equiv C)_2Br$	—	—18	—	—	15—18	[427, 554]
C_4HCl	$H(C\equiv C)_2Cl$	—	—41	—	—	25—30	[427, 554]
C_4HJ	$H(C\equiv C)_2J$	—	—30	—	—	59	[427, 554]
C_4H_2Br	$CH_3(C\equiv C)_2Br$	71	—	1,5058 ¹⁵	1,824 ¹⁵	65	[231]
C_4H_2J	$CH_3(C\equiv C)_2J$	—	51	—	—	99	[146]
$C_4H_2Cl_2$	$ClCH_2(C\equiv C)_2CH_2Cl$	64 (0,5)	34—35	—	—	63	[407]
		54 (0,1)	—	1,5770 ¹⁶	—	80	[223]
		65 (0,1)	—	1,5750	—	80	[415]
		55 (0,04)	—	1,5740	—	—	[11]
C_4H_4Br	$C_2H_5(C\equiv C)_2Br$	29—31 (1,5)	—	1,5552	—	59	[148] [475]

Таблица I (продолжение)

Ву́тто- формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_6H_5J	$C_6H_5(C\equiv C)_2J$	30 (0,04)	—	—	—	76	[107]
$C_7H_5Cl_2$	$ClCH_2(C\equiv C)_2CHClCH_2Cl$	31 (0,04)	—	—	—	35	[442]
C_7H_5Cl	$H(C\equiv C)_2(CH_2)_2Cl$	52—53 (4)	—	—	—	13	[559]
C_7H_4Cl	$H(C\equiv C)_2C(CH_3)_2Cl$	29—30 (6)	—	1,4926	—	91	[167]
C_7H_4OBr	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2Br$ OH	—	54	—	—	73	[830]
$C_8H_5Cl_2$	$ClCH_2CH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2Cl$	—	45	—	—	57	[415]
$C_8H_5Cl_2$	$CH_2CHCl(C\equiv C)_2CHClCH_2Cl$	58—60 (10 ⁻²)	—	—	—	68	[223]
$C_8H_5Cl_2$	$ClCH_2(C\equiv C)_2CHClC_2H_5$	60 (0,04)	—	—	—	—	[442]
C_8H_5Cl	$H(C\equiv C)_2C(CH_3)(C_2H_5)Cl$	67 (0,04)	—	—	—	42	[223]
C_8H_5J	$C_6H_5(C\equiv C)_2J$	48—49 (10)	—	1,5030	—	74	[167]
C_8H_5Cl	$(CH_3)_2CCl(C\equiv C)_2C_2H_5$	74 (10 ⁻²)	—	—	—	74	[107]
C_8H_5Cl	$(CH_3)_2CCl(C\equiv C)_2C_2H_5$	98—99 (20)	—	1,5126	—	78	[167]
$C_{10}H_5Cl$	$C_6H_5(C\equiv C)_2Cl$	50—90 (баня) (0,02)	—	—	—	33	[236]
$C_{11}H_{11}Cl$	$C_6H_5(C\equiv C)_2(CH_2)_2Cl$	76 (0,4)	—	—	—	29	[559]
$C_{11}H_{11}Cl$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C(CH_3)(C_2H_5)Cl$	78—80 (0,9)	—	1,5218	—	40	[167]
$C_{11}H_{11}Cl_2$	$[ClCH_2C\equiv C(CH_2)_2C\equiv C-]_2$	150—160 (10 ⁻¹) (баня)	—	1,5305 ²⁸	—	90	[923]
$C_{11}H_5Cl_2$	$ClC(CH_2)_2(C\equiv C)_2C_6H_5Cl-o$	—	139,5—140	—	—	—	[1135]
$C_{11}H_5Cl_2$	$ClC(CH_2)_2(C\equiv C)_2C_6H_5Cl-m$	—	87,5—88	—	—	—	[1135]
$C_{11}H_5Br$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C_6H_5Br-p$	—	148	—	—	86	[342]
$C_{11}H_{11}OBr_2$	$C_6H_5CHBr(C\equiv C)_2CHBrC_6H_5$	—	114—116 103—104	—	—	—	[214]

Таблица I (продолжение)

Вру́тто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{18}H_{13}Cl_2$		—	92—94	—	—	83	[707]
$C_{22}H_{10}Cl_2$		—	165—170 (разл.)	—	—	—	[286]
Диэтиленовые спирты и их производные							
C_6H_8O	$H(C\equiv C)_2CH_2OH$	37,5—40(0,2) 75(1)(субл.) 50(0,4)	—	1,5215 ²⁸	—	77	[592] [148] [876]
$C_8H_{10}O$	$H(C\equiv C)_2CH(OH)CH_3$	33(0,4) 57—58(0,8) 40—45(0,5) 30—32(0,55) 70(11) 100(45)	26—28	1,5230 ²⁸	—	45 64—70 46 52 46	[107, 367] [146] [592] [205] [107]
$C_8H_{10}O$	$CH_3(C\equiv C)_2CH_2OH$	—	47	—	—	89	[146], (819)
$C_8H_{10}O_2$	$H(C\equiv C)_2CH_2OCOSH_2$	64—66(8)	44	—	—	59	[806]
$C_8H_{10}O$	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	57(0,05)	—	1,5124	0,9920	—	[592]
$C_8H_{10}O$	$H(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	48—49(1—2) 71(15) 72—74(14) 59—61(7) 39,5(0,5)	—	1,5005 ¹⁸ 1,4835 ²⁸	—	26 80—85 85 34	[223] [594] [146] [7]
			8—9	1,4938 ¹⁸	—	65	[107]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_7H_4O	$H(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	36 (0,5) 45—47 (1,5)	—	1,4935	—	45	[557]
C_7H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2CH(OH)CH_3$	36—37 (0,4)	9—10	1,4935	—	80	[592]
C_8H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2CH_2OH$	20 (0,1) 84—86 (4)	—	1,4936	—	57	[205]
C_8H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2CH_2OH$	—	93	—	—	—	[203]
C_8H_4O	$H(C\equiv C)_2CH(OH)CH=CHCH_3$	—	90—92	—	—	55	[806]
$C_8H_4O_2$	$H(C\equiv C)_2CHCH_3$	85—90 (1) 55—61 (1,5)	—	—	—	97	[146]
C_8H_4	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	—	—	1,4480	—	81	[707]
C_8H_4	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	56—60 (1,5) 55—57 (0,45) 70—75 (15)	—	1,4858	—	33	[146]
C_8H_4O	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	—	—	1,4970	—	52	[592]
C_8H_4O	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	—	—	—	—	62	[592]
C_8H_4O	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	—	—	—	—	63	[205]
C_8H_4O	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	—	—	—	—	32	[587]
C_8H_4O	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	42—43 (0,4)	11—12	1,4956	—	64	[205]
C_8H_4O	$C_2H_5(C\equiv C)_2CH_2OH$	58 (2) 118—120 (15)	—	—	—	50	[203]
C_8H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2C(OH)_2$	100—102 (15) 78 (13)	44 46	—	—	81	[146]
C_8H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2C(OH)_2$	—	50	—	—	51	[806]
C_8H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2C(OH)_2$	—	42—43	—	—	55—70	[59]
C_8H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2C(OH)_2$	—	—	—	—	—	[339]
C_8H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2C(OH)_2$	—	—	—	—	33	[107]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. квл., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_{10}O$	$CH_3(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	95 (15)	45	—	—	93	[146]
$C_4H_{10}O$	$CH_3(C\equiv C)_2CH_2OC_2H_5$	50 (15)	—	—	—	65	[146]
$C_6H_{10}O$	$H(C\equiv C)_2C(OH)(CH_2)_4$	80—81 (0,4) 87 (4)	—	—	—	90	[146]
		55—56 (0,45)	30,5—31	1,5260 ¹⁹ 1,5248	—	80	[594]
$C_4H_{10}O$	$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2(CH_2)_2OH$	100 (0,02)	—	—	—	48	[819]
$C_4H_{10}O$	$CH_3=C(CH_3)(C\equiv C)_2CH_2CH_2OH$	93—94 (2)	—	1,5620	0,9553	62	[806a]
$C_4H_{10}O$	$CH_3=CH(C\equiv C)_2C(CH_3)_2OH$	59—62 (0,4)	—	—	—	40—55	[795]
$C_6H_{10}O_2$	$H(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ $OCOCH_3$	49—50 (0,5)	24—25	1,4760 ²¹	—	—	[592]
$C_6H_{12}O$	$H(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2OH$	44—45 (0,3)	19—20	1,4964	—	56	[205]
$C_4H_{10}O$	$CH_3(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	128 (19)	—	—	—	85—90	[59]
$C_6H_{12}O$	$CH_3(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ OH	100 (8); 112 (22) 96 (4)	—	1,5136 1,5158 ¹⁹	—	57	[59]
$C_6H_{12}O$	$C_2H_5(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ OH	72 (0,6) 103 (14)	—	1,4952 1,4992	0,8700	60	[806]
$C_6H_{12}O$	$CH_3(C\equiv C)_2CH=CHCH_2OH$	—	—	—	—	62	[225, 226]
$C_6H_{12}O$	$CH_3(C\equiv C)_2CH_2CH_2CH_2OH$	—	129	—	—	70	[59]
$C_{10}H_{18}O$	$CH_3(C\equiv C)_2CH_2CH_2CH_2OH$	—	128	—	—	95	[146, 337]
$C_{10}H_{18}O$	$CH_3(C\equiv C)_2C(CH_3)_2OH$	—	70	—	—	70	[707]
		—	25	—	—	89	[337]
		—	—	—	—	97	[146], (339)

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{12}O$	$H(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	55 (0,01) 67 (0,05)	—	—	—	—	[148] [594]
$C_{10}H_{12}O$	$CH_3CH=C(CH_3)(C\equiv C)_2CH_2CH_2OH$	102—103 (1,5)	—	—	—	96	[806a]
$C_{10}H_{12}O$	$CH_3=C(CH_3)(C\equiv C)_2CH_2CH(CH_3)OH$	92 (2)	—	1,5604	0,9550	87	[806a]
$C_{10}H_{12}O$	$CH_3=C(CH_3)(C\equiv C)_2C(CH_3)_2OH$	76—77 (2)	40—41	1,5486	0,9452	56	[806a]
$C_{10}H_{14}O$	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_6H_{11}$	80—81 (0,4)	—	—	—	37	[851]
$C_{10}H_{14}O$	$H(C\equiv C)_2CHCH_3$ 	—	—	—	—	91	[146]
	$C_6H_5O-CHCH_3$	55—56 (1,5)	—	1,4624	0,9084	87	[592]
$C_{10}H_{14}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C(CH_3)_2OH$	116—118 (15)	—	—	—	93	[146]
$C_{11}H_{14}NO_2$	$p-NO_2C_6H_4(C\equiv C)_2CH_2OH$	—	168	—	—	80	[146]
$C_{11}H_{14}O$	$H(C\equiv C)_2CH(OH)C_6H_5$	90 (0,01) (бавя)	—	—	—	—	[368], (146)
$C_{11}H_{14}O$	$H(C\equiv C)_2C_6H_4OCH_2CH_2CH_3$	—	61—62 (разл.)	—	—	—	[246]
$C_{11}H_{14}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2CH_2OH$ 	—	—	—	—	80	[819], (254)
$C_{11}H_{14}O$	$H(C\equiv C)_2$ 	—	65—66	—	—	94	[594]
$C_{11}H_{14}O$	$CH_3CH=C(C_6H_5)(C\equiv C)_2CH_2CH_2OH$	106—107 (1,5)	—	1,5500	0,9574	76	[806a]
$C_{11}H_{14}O$	$CH_3CH=C(C_6H_5)(C\equiv C)_2CH_2CH_2CH_2OH$ 	98—99 (2)	—	1,5478	0,9490	64	[806a]

Таблица I (продолжение)

Внутро- формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}O$		—	62	—	—	62	[806]
$C_{11}H_{14}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	86 (0,6)	—	1,4981	0,8973	69	[225, 226]
$C_{11}H_{14}O_2$	$H(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ 	48—49 (0,55)	—	1,4630	—	90	[786]
$C_{12}H_{16}O$	$C_2H_5O-CH=CH_2$	47—48 (0,5)	—	1,4637	—	86	[592]
$C_{12}H_{16}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2(CH_2)_2OH$	130 (0,01)	—	—	—	40	[819]
$C_{12}H_{16}O$	$CH_2(C\equiv C)_2CH(OH)C_6H_5$ (капиллярно)	—	86	—	—	59	[806]
$C_{12}H_{16}O$		156—159 (3)	86	1,5780	0,9708	45	[164]
$C_{12}H_{16}O$		134—135, 5 (2)	—	1,5748	—	62	[806a]
$C_{12}H_{16}O$	$CH_3CH=C(C_6H_5)(C\equiv C)_2CH_2CH_2CH_2OH$	126—128 (3)	—	1,5416	0,9237	44	[806a]
$C_{12}H_{16}O$	$n-C_4H_9(C\equiv C)_4(C\equiv C)_2OH$	120—122 (0,2)	—	1,5081	—	60	[1142]
$C_{12}H_{12}NO_2$	$p-C_4H_4NO_2(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	—	108	—	—	83	[146]
$C_{12}H_{12}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2(CH_2)_2OH$	—	50	—	—	80	[819]
$C_{12}H_{12}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C(CH_3)_2OH$	—	56	—	—	92	[146, 339]
$C_{12}H_{12}O$		150,5—152(2,5)	55	1,5702	—	70	[640]
$C_{12}H_{12}O$		—	—	—	0,9821	55	[806a]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жм. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}O$	$C_6H_5CH_2(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ 	110—111 (0,4)	—	1,5674	—	51	[164]
$C_{16}H_{18}O_4$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ 	125 (0,5)	29—30	1,4897	—	—	[592]
$C_{12}H_{16}O$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH(C_2H_5)OH$	124—125 (0,08)	—	1,5724	—	58	[164]
$C_{19}H_{18}O$	$C_7H_7(C\equiv C)_2$ 	—	59	—	—	60	[1819]
$C_{17}H_{24}O$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2CH=C(CH_3)_2$ 	130—132 (0,4)	60—61	—	—	67	[205]
$C_{17}H_{11}NO_2$	$H(C\equiv C)_2C$ 	—	164	—	—	67	[347]
$C_{17}H_{12}O$	$H(C\equiv C)_2C$ 	—	58	—	—	80—98	[146, 347, 591]
$C_{17}H_{12}O$	$H(C\equiv C)_2C$ 	—	55—56	—	—	~13	[107]
$C_{17}H_{12}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C_6H_5OCH_2P$	—	88	—	—	97	[342]
$C_{18}H_{14}O$	$CH_3(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2$	180 (0,5)	97	—	—	50—60	[354a]
$C_{18}H_{14}O$	$H(C\equiv C)_2C$ 	—	—	—	—	90	[146]
$C_{18}H_{16}O$	$H(C\equiv C)_2C$ 	—	106—109 (разл.)	—	—	—	[286]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}O$		—	~105—115	—	—	70	[796]
$C_{22}H_{18}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C\begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}C_6H_5$	—	120	—	—	49	[146, 204]
$C_{12}H_{14}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C(C_6H_5)_2$	—	86	—	—	87	[146, 204, 337, 339]
$C_{22}H_{18}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C(C_6H_5)_2$	—	83	—	—	94	[146], (339)
$C_{22}H_{18}N_2O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2[C(C_6H_5)(CH_3)_2]_2$	—	147	—	—	84	[146]
Диацетиленовые гликоли и их производные							
$C_6H_8O_2$	$HOCH_2(C\equiv C)_2CH_2OH$	80(10 ⁻⁴) (субл.) 118—120(2)	112	—	—	88	[106]
		—	111	—	—	~100	[84]
		—	112	—	—	58—93	[11, 824, 1143]
		—	111,5	—	—	72	[568, 592], (84, 119, 262, 263, 267, 586, 792, 794, 1144)

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{10}O_2$	$CH_3CH(OH)(C\equiv C)_2CH(OH)CH_3$ (стереоизомеры)	80 (10 ⁻⁶) (субл.)	65—66	—	—	71	[106]
		—	64—65	—	—	32	[568]
		—	67—69	—	—	—	[332]
		124—126 (4)	68	—	—	—	[84]
$C_8H_{10}O_2$	$CH_3CH(OH)(C\equiv C)_2CH(OH)CH_3$ (стереоизомеры)	—	67,5—68,5	—	—	—	[119]
		—	108—109	—	—	—	[84, 568]
		—	107—109	—	—	—	[332]
		94—136 (0,3)	108—109	—	—	—	[152]
$C_8H_{10}O_2$	$HOCH_2(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	—	103—106	—	—	—	[76, 261, 753]
$C_8H_{10}O_2$	$HOCH_2(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ OH	120 (0,01)	—	1,5335 ^{11,5}	—	52	[223]
		136—140 (0,4)	—	—	—	90	[146]
$C_8H_{10}O_2$	$CH_3OCH_2(C\equiv C)_2CH_2OCH_3$	60 (0,01)	—	1,5000	—	40	[445]
$C_8H_{12}O_2$	<i>p</i> - $CH_3OC_6H_4(C\equiv C)_2C_6H_4OCH_3$, <i>pp</i>	—	143,5	—	—	—	[354a, 777]
$C_8H_{12}O_2$	$CH_3CH(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	—	79	—	—	95	[146]
		134—136 (1,5)	76—77	—	—	71	[205]
$C_8H_{10}O_2$	$HOCH_2CH_2(C\equiv C)_2C(OH)(C_2H_5)_2$	—	—	1,5329	—	82	[806a]
$C_{10}H_{10}O_2$	$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCH_3$ OH	—	155—156 (разл.)	—	—	—	[272]
$C_{10}H_{10}O_2$	$CH_3OCOSCH_2(C\equiv C)_2CH_2OCOSCH_3$	60 (10 ⁻⁴) (бавня)	14—16	1,5145 ²²	—	80	[445]
		—	15	1,5135	—	—	[970]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}O_2$		40 (0,1) (бача)	—	1,4893 ¹⁹	—	48	[876]
$C_{10}H_{14}O_2$		—	133	—	—	51	[593]
$C_{10}H_{14}O_2$		154—158 (7)	—	—	—	—	[332]
$C_{11}H_{14}O_2$		—	129	—	—	87	[406]
$C_{11}H_{14}O_2$		—	130—131	—	—	—	[557]
		—	132—132,5	—	—	~100	[331]
		—	129—130	—	—	69	[152]
		—	130	—	—	85	[593]
		—	129—130	—	—	90	[592]
		—	—	—	—	—	[84, 203, 205, 255, 257, 259, 267, 291, 339, 342, 588, 589, 792, 793, 804, 813, 923]
$C_{10}H_{14}O_2$		108—111 (0,5)	43—44	1,5208	—	87	[205]
$C_{11}H_{14}O_2$		—	95—96,5	—	—	89 (сырой)	[792]
$C_{11}H_{14}O_2$		169—172 (1,5)	—	—	—	79	[806a]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}O_2$	$HOCH_2CH_2(C\equiv C)_2C\begin{matrix} CH_3 \\ \\ OH \end{matrix}C_6H_5$	147—148 (1,5)	—	1,5318	—	86	[1806a]
$C_{11}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)C(C\equiv C)_2CH(OH)C_6H_5$	118—120 (0,5)	—	1,5096	—	63	[205]
$C_{11}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C\begin{matrix} CH_3 \\ \\ OH \end{matrix}C_6H_5$	—	86	—	—	78	[146, 336]
$C_{12}H_{14}O_2$	$C_6H_5CH(OH)(C\equiv C)_2CH_2OH$	—	80	—	—	92	[146]
$C_{12}H_{14}Cl_4O$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(C_6H_5)_2$	—	63	—	—	80	[845]
	$Cl_3COOCOC(=O)C_6H_5$	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{12}O_2$	$CH_3CH(OH)CH_2(C\equiv C)_2C\begin{matrix} \\ OH \end{matrix}C_6H_5$	—	87—89	—	—	88	[806a]
$C_{12}H_{14}O_2$	$CH_2=CHC(C\equiv C)_2CCH=CH_2$	—	51,5—53,5	—	—	90	[795]
$C_{12}H_{14}O_2$	$CH_3CH=CH-C\begin{matrix} H_3C \\ \\ OH \end{matrix}H(C\equiv C)_2CHCH=CHCH_2$	—	125	—	—	66—93	[119, 267]
$C_{12}H_{14}O_2$	$HOCH_2CH_2(C\equiv C)_2C\begin{matrix} \\ OH \end{matrix}C_6H_5$	172—174 (2)	—	1,5608	—	69	[806a]
$C_{12}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C\begin{matrix} \\ OH \end{matrix}C_6H_5$	—	118—119 120 105—107	—	—	70 94 80—85	[205] [146] [259]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{16}O_3$	$C_2H_5CH(OH)(C\equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	147 (0,5) 138 (10 ⁻³) 159—162 (7) 106—108 (6·10 ⁻²)	— — — —	1,5170 1,5175 ^{19,8} — 1,5143	— — — —	— — — 21	[106] [261] [332] [568]
$C_{12}H_{18}O_3$	$(CH_3)_2CHCH(OH)(C\equiv C)_2CHCH(OH)_2$	148—150 (2) 168—172 (5)	50—60 75	— —	— —	76—81 —	[590] [587]
$C_{11}H_{16}O_3$	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C(C\equiv C)_2C \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_2H_5 \end{array} \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array} $	— — —	89 88—89 76—77 (бензол) 89—90 (вода) 89	— — — — — —	— — — — — —	76 — — — — —	[593] [203] [804, 807] [804, 807]
		100 (10 ⁻⁴) (субл.)	—	—	—	93	[106]
$C_{12}H_{18}O_3$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_2H_5)_2$	—	89	—	—	—	[813]
$C_{13}H_{18}O_3$	$CH_3CH(OH)CH_2(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2OH$	—	91	—	—	—	[589]
$C_{12}H_{16}O_4$	$CH_3(C_2H_5)_2C(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2CH_2$	—	73—74 60—61,5 44—45,5	— — —	— — —	63 80 91 (сырой)	[205] [806a] [792]
$C_{11}H_{16}O_3$	$C_4H_9CH(OH)(C\equiv C)_2CH(OH)CH_3$	135—137 (0,002)	—	1,5896	—	80	[227]

Таблица I (продолжение)

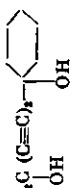
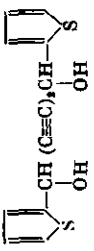
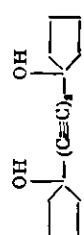
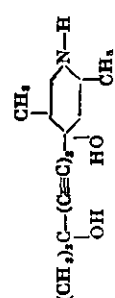
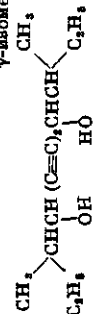
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{14}H_{10}O_2$		—	120—121	—	—	62	[205]
$C_{14}H_{10}O_4S_2$		—	92—94	—	—	50	[568], (242)
$C_{14}H_{14}O_2$ $C_{14}H_{14}O_4$ $C_{14}H_{16}O_2$	$C_4H_5CH(OH)(C≡C)CH(OH)C_4H_5$ $C_4H_5CH(OH)(C≡C)_2C(OH)(CH_3)_2$ $[CH_2=C-C-C(CH_3)_2C≡C-]_2$ $H_3C \quad OH$	130—142 (0,008) — —	— 86—87 89—90	1,5860 — —	— — —	79 55 32	[227] [205] [853]
$C_{14}H_{16}O_2$		—	138—140 135,5 133,2—134,2 136	— — — —	— — — —	89 53 ~100 82	[307] [593] [332] [796]
$C_{14}H_{17}NO_2$	 β-изомер γ-изомер	179—181 (2) 180—182 (2)	— —	— —	— —	70 62	[805] [805]
$C_{14}H_{18}O_2$		170—180 (3)	42	—	—	—	[587]

Таблица I (продолжение)

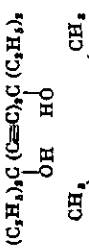
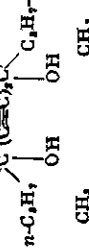
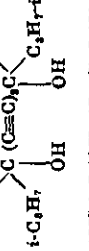
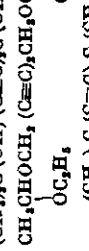
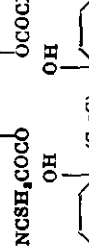
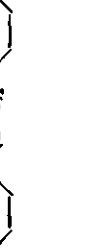
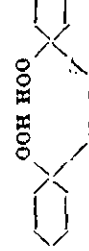
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{14}H_{22}O_2$	$(C_2H_5)_2C(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2$ 	—	119—120	—	—	78	[796]
$C_{14}H_{22}O_2$	$n-C_4H_9, CH_3, C(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2$ 	—	74—75	—	—	—	[807]
$C_{14}H_{22}O_2$	$CH_3, CH_3, C(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2$ 	—	127—128	—	—	~85	[260]
$C_{14}H_{22}O_2$ $C_{14}H_{22}O_4$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_2H_5)_2$ $CH_3CH(OH), (C\equiv C)_2CH_2OCHCH_3$ 	— 125—126 (0,5)	75 —	— 1,4734	—	72 66	[336] [970]
$C_{14}H_{16}N_2O_4S_2$ $C_{14}H_{22}O_2$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(C_2H_5)_2$ $NCNH_2COCOC(OH)(C_2H_5)_2$ 	—	72	—	—	72	[845]
$C_{14}H_{22}O_2$		—	174 174 172 173—174 177 170	— — — — — —	— — — — — —	83 57 90 ~100 93 —	[106] [593] [148] [256] [307] [565] [792]
$C_{14}H_{22}O_4$		—	96—97 (разл.)	—	—	81 (сырой)	

Таблица I (продолжение)

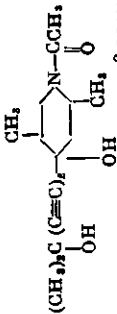
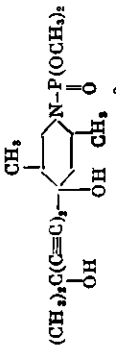
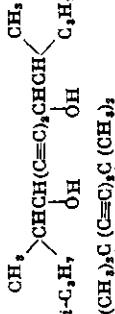
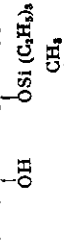
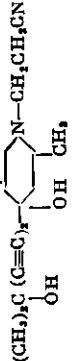
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{14}H_{13}NO_3$	 $(CH_3)_2C(C\equiv C)-C(OH)(CH_3)-C_6H_2(OH)(CH_3)-N(CSH_3)_2$ β-изомер γ-изомер	— —	40—44 37—38	— —	— —	91 93	[805] [805]
$C_{18}H_{23}NO_4P$	 $(CH_3)_2C(C\equiv C)-C(OH)(CH_3)-C_6H_2(OH)(CH_3)-N(CSH_3)_2-P(O)(OCH_3)_2$ β-изомер γ-изомер	— —	58—59 51—52	— —	— —	69 79	[805] [805]
$C_{14}H_{15}O_2$	 $(CH_3)_2C(C\equiv C)-C(OH)(CH_3)-C_6H_2(OH)(CH_3)-N(CSH_3)_2$ 174—178 (4)	174—178 (4)	—	—	—	—	[587]
$C_{18}H_{25}O_4Si$	 $(CH_3)_2C(C\equiv C)-C(OH)(CH_3)-C_6H_2(OH)(CH_3)-N(CSH_3)_2-Si(CH_3)_3$ 115 (3)	115 (3)	—	1,4720	0,9137	—	[836]
$C_{17}H_{21}N_3O_2$	 $(CH_3)_2C(C\equiv C)-C(OH)(CH_3)-C_6H_2(OH)(CH_3)-N(CSH_3)_2$ β-изомер γ-изомер	— —	26—27 19—20	— —	— —	91 92	[805] [805]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{12}O_2$		—	140	—	—	39	[146, 204, 336]
$C_{12}H_{14}O_2$		—	132	—	—	—	[609]
	(стереоизомеры)	—	132	—	—	60	[707]
		—	131—132,5	—	—	—	[565]
		—	132—133	—	—	—	[332]
		—	133	—	—	—	[106]
		—	106—107	—	—	80	[796]
$C_{12}H_{14}O_2$		—	122	—	—	—	[261] 213, 214 [419, 337, 338]
$C_{12}H_{14}O_2$		—	129	—	—	75	[146, 337, 338]
$C_{12}H_{14}O_2$		150—160 (баны) (10—4)	—	1,5170 ²³	—	80	[923]
$C_{12}H_{14}O_2$		—	105—107	—	—	39	[568]
$C_{12}H_{14}O_2$		—	121—123	—	—	61	[568]
$C_{12}H_{14}O_2$		—	123—125	—	—	—	
$C_{12}H_{14}O_2$		—	150—152	—	—	—	
$C_{12}H_{14}O_2$		—	166—167	—	—	80	[796]

Таблица 1 (продолжение)

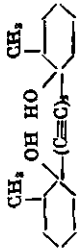
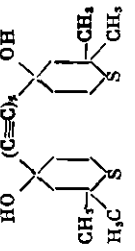
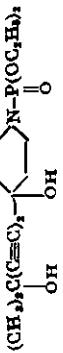
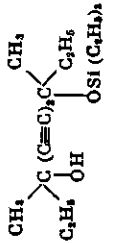
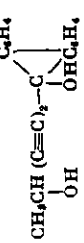
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}O_2$		—	175—176 146—148	— —	— —	66 62	[593] [796]
$C_{12}H_{14}O_2S_2$		—	147—148	—	—	77	[595]
$C_{12}H_{12}NO_4P$	 β-изомер γ-изомер	— — —	49—50 44—45 120	— — —	— — —	75 81 66	[805] [805] [593]
$C_{12}H_{14}O_2$	$(n-C_4H_9)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_2H_5-n)_2$	—	115 118—119	— —	— —	22	[1445] [807]
$C_{12}H_{14}O_2$	$(i-C_4H_9)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_2H_5-n)_2$	—	—	—	—	22	[836]
$C_{12}H_{14}O_2Si$		136 (3)	—	1,4790	0,9170	22	
$C_{12}H_{14}O_2$		—	150	—	—	84	[146, 204, 336]

Таблица I (продолжение)

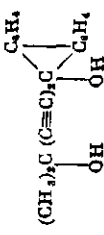
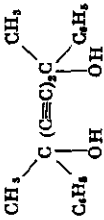
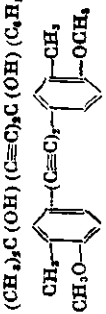
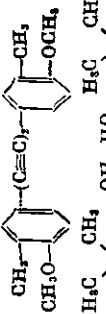
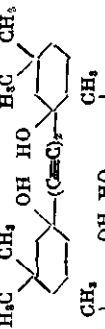
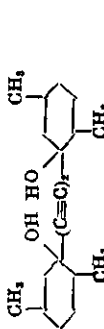
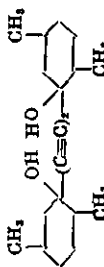
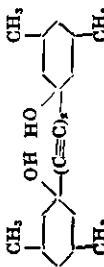
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	153	—	—	75—85	[146, 336]
$C_{12}H_{18}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$ (смесь изомеров)	—	195 192 142—143	—	—	61 40	[106] [152]
$C_{17}H_{14}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	198	—	—	—	[589]
$C_{20}H_{18}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	86	—	—	83	[146]
$C_{20}H_{18}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	164	—	—	—	[777]
$C_{20}H_{18}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	177—178	—	—	56	[595]
$C_{20}H_{18}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	150—151	—	—	64	[796]
$C_{20}H_{18}O_2$	 $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	165—167	—	—	84	[796]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{10}O_2$		—	184—185	—	—	80	[796]
$C_{10}H_{10}O_2$		—	167—168	—	—	72	[796]
$C_{12}H_{12}N_2O_2$		—	—	—	—	—	—
$C_{22}H_{16}O_2$		—	207—208 231—232	—	—	70 21	[595] [595]
$C_{22}H_{16}O_2$		—	177	—	—	95	[1446]
$C_{22}H_{18}O_2$		—	128—129	—	—	94	[815]
$C_{24}H_{20}O_2$		—	137—138	—	—	42	[592]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{22}H_{40}O_2$		—	168	—	—	50	[336]
$C_{22}H_{40}O_2$		—	122—123	—	—	81	[221]
$C_{22}H_{40}O_2S$		—	150	—	—	70	[336, 347]
$C_{30}H_{48}Br_2O_2$		—	204 95—100 (десольват.)	—	—	62	[347]
$C_{30}H_{48}Cl_4O_2$		—	169	—	—	—	[565]
$C_{30}H_{48}O_2$		—	267—268 267	—	—	65 87	[347] [565]
$C_{30}H_{48}Br_2O_2$		—	70—90 (десольват.)	—	—	52—85	[347, 866]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{11}ClO_2$		—	130	—	—	83	[866]
$C_{20}H_{21}NO_2$		—	138	—	—	85	[866]
$C_{30}H_{31}O_2$		—	149 147 150—151 147 140—144	— — — — —	— — — — —	97 80—88 84 74 48	[146] [565] [796] [347] [106]
$C_{32}H_{31}O_2$		—	109—111	—	—	—	[813]
$C_{30}H_{44}O_2$		150 (10 ⁻⁴) (субл.)	45—46	—	—	36	[106]

Т а б л и ц а I (продолжение)

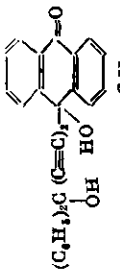
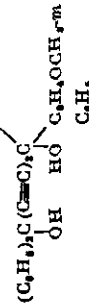
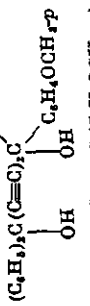
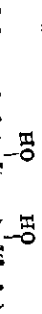
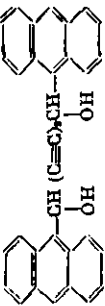
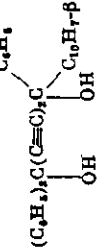
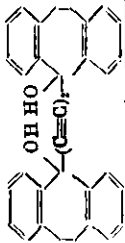
Вру́тто- формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{21}H_{10}O_2$		—	252	—	—	96	[1146]
$C_{21}H_{14}O_2$		—	75	—	—	70	[866]
$C_{21}H_{14}O_2$		—	70	—	—	70	[866]
$C_{22}H_{16}O_4$		—	168	—	—	50	[347]
$C_{22}H_{18}O_2$		—	135—140	—	—	—	[286]
$C_{22}H_{14}O_2$		—	80—100	—	—	78	[336, 347]
$C_{24}H_{16}O_2$		—	232—235	—	—	85	[796]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{16}O_2$	$(CH_3C_4H_9)_2C(C\equiv C)_2C(C_4H_9CH_2)_2$ (изомеры)	—	205—206	—	—	72	[796]
$C_{11}H_{16}O_4$	$(p-CH_2OC_4H_9)_2C(C\equiv C)_2C(C_4H_9OCH_2)_2$	—	158 60—80 (десольват.)	—	—	—	[868] [947]
$C_{11}H_{18}N_2O_2$	$(C_4H_9)_2C(C\equiv C)_2C(C_4H_9N(CH_2)_2)_2$	—	130 184	—	—	—	[868] [146]
$C_{12}H_{20}O_2$	$\beta-C_6H_5CH_2CH_2C(C\equiv C)_2C(C_6H_5)_2$	—	120—130 (десольват.)	—	—	35	[347]
Диациетиленовые кислоты и их производные							
C_4N_2	$NC(C\equiv C)_2CN$	—	64	—	—	36	[249]
$C_4H_2O_4$	$HOOC(C\equiv C)_2COOH$	—	65 170—180 (разл.)	—	—	—	[876], (877) [2, 113]
$C_4H_4O_2$	$CH_3(C\equiv C)_2COOH$	—	119,5—120,5	—	—	80	[881a]
C_4H_4N	$H(C\equiv C)_2CH_2CH_2CN$	50 (возгон.)	83	—	—	75	[351, 598, 599]
$C_4H_4O_2$	$H(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOH$	40 (1) (возгон.)	89 90	—	—	44	[351, 599, 600]
$C_4H_4O_2$	$C_2H_5(C\equiv C)_2COOH$	—	73—75	—	—	44	[876]
C_4H_4NO	$H(C\equiv C)_2CH_2CH_2CONH_2$	—	100—102 (разл.)	—	—	50	[442]
		—		—	—	80	[351, 599, 600]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_4H_5N	$CH_2CH=CH(C\equiv C)_2CN$	—	40—41	—	—	—	[144, 533]
$C_6H_5O_2$	$CH_2CH=CH(C\equiv C)_2COOH$	—	50—60	—	—	50	[876]
$C_8H_7O_4$	$HOOCCH_2(C\equiv C)_2CH_2COOH$	—	240	—	—	~100	[881]
C_8H_7NO	$CH_2CH=CH(C\equiv C)_2CONH_2$	—	155	—	—	—	[144, 533]
$C_8H_5O_2$	$H(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOCH_3$	50 (2)	30,3—30,8	—	—	60	[349]
$C_8H_5O_2$	$CH_3OCH_2CH_2(C\equiv C)_2COOH$	—	29,5—30,5	—	—	85	[351, 599]
$C_8H_5O_4$	$HOOCCH_2CH_2(C\equiv C)_2CH_2COOH$	—	102	—	—	80	[362]
C_8H_5N	$C_4H_5(C\equiv C)_2CN$	63—64 (1)	177	—	—	70	[362]
$C_8H_{10}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2COOH$	—	—	—	—	23	[355]
C_8H_5NO	$C_4H_5(C\equiv C)_2CONH_2$	—	32—37	—	—	40	[442], (559)
$C_{10}H_{11}O_4$	$C_7H_7OOC(C\equiv C)_2COOC_2H_5$	—	118	—	—	—	[559]
$C_{10}H_{11}O_4$	—	184 (200)	99—100	—	—	—	[355]
$C_{10}H_{11}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2CH_2COOH$	—	—	—	—	—	[2]
$C_{10}H_{11}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2COOCH_3$	55 (0,008)	47—47,5	—	—	90	[362]
$C_{11}H_{13}N$	$C_4H_5(C\equiv C)_2CN$	—	—	1,5040 ²¹	—	60	[362], (559)
$C_{11}H_9O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2COOH$	—	65—66	—	—	30	[355]
$C_{11}H_7NO$	$C_4H_5(C\equiv C)_2CONH_2$	—	148 (разл.)	—	—	75	[146, 339]
$C_{11}H_{11}O_2$		—	148 (разл.)	—	—	45	[344]
$C_{11}H_{11}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2COOH$	—	170 (разл.)	—	—	76	[146, 339]
$C_{11}H_{11}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2COOH$	—	115	—	—	7	[840]
$C_{11}H_{11}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	—	84,5—85,5	—	—	—	[574]
$C_{11}H_{11}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2CH=CHCOOCH_3$	88 (0,6)	18,5—19	1,5518	—	79	[574]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}O_4$	$HOOCCH_2CH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOCH_3$	—	101—104,5	—	—	80	[349]
$C_{11}H_{14}ClNO$	$Cl(-CH_2-)_2(C\equiv C)_2CONHC_4H_9$	—	83	—	—	—	[559]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOH$	—	65,5—66	—	—	90	[362]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_4H_9(C\equiv C)_2COOC_2H_5$	76—78 (0,05)	—	—	—	16	[355]
$C_{11}H_{14}O_2$	$n-C_4H_9(C\equiv C)_2COOCH_3$	40 (10 ⁻³)	—	—	—	—	[450]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH_2COOH$	—	146—148	—	—	65	[707]
		—	457	—	—	82	[446], (339)
$C_{12}H_{14}O_4$	$HOOCCH_2CH_2(C\equiv C)_3(CH_2)_2COOCH_3$	—	50	—	—	73	[362]
$C_{12}H_{14}O_4$	$CH_3CH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOCH_3$	—	35	—	—	93	[362]
	$COOCH_3$ $COOH$						
$C_{12}H_{14}O_4$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOCH_3$	123—125 (15)	—	—	—	89	[446]
$C_{12}H_{17}NO$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CONHC_4H_9$	—	69	—	—	—	[559]
$C_{12}H_{16}O_4$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$ <i>trans</i>	—	179,5—181,5	—	—	41	[344]
$C_{12}H_{16}O_2$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH=CHCOOC_2H_5$	105—106 (0,7)	—	1,5452	—	74	[571]
$C_{12}H_{16}O_2$	$CH_3(CH_2)_2COOCH_2CH_2$ $\downarrow$ $(C\equiv C)_2$	—	55,5—56	—	—	80	[277]
$C_{12}H_{16}O_2$	$CH_3(CH_2)_2COOCH(CH_3)CH_2$ $\downarrow$ $(C\equiv C)_2$	—	30,4—31,4	—	—	60	[277]
$C_{12}H_{16}O_2$	$CH_2=CH(CH_2)_4(C\equiv C)_2CH_2COOH$	—	37,5—38,5	—	—	—	[367]
$C_{12}H_{18}N_2O_2$	$CH_3CH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2$ $\downarrow$ $CONHC_4H_9$	—	200 (разл.)	—	—	86	[362]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Диацетиленовые алкены, кетоны и ацетали							
$C_4H_2O_2$	$ONC(C\equiv C)_2CHO$ (гидразон)	—	215—220 (разл.)	—	—	34	[113]
C_4H_4O	$CH_3(C\equiv C)_2CHO$	67—70 (взрыв. при 80°)	—	—	—	—	[612]
C_6H_4O	$HC\equiv C(C\equiv C)_2CH=CHCHO$	25—26 (0,7)	—	1,5496	—	34	[571]
C_6H_6O	$C_4H_5(C\equiv C)_2CHO$	40—43 (0,2)	114 (разл.)	—	—	—	[345]
$C_4H_8O_2$	$H(C\equiv C)_2CH(OC_2H_5)_2$	85 (15)	—	—	—	30	[251]
$C_{10}H_{14}O_2$	$CH_3(C\equiv C)_2CH(OC_2H_5)_2$	72—73 (0,5)	—	1,4708	—	52	[571]
$C_{11}H_{16}O_2$	$C_4H_5(C\equiv C)_2CH(OC_2H_5)_2$	63—64 (0,6)	—	1,4815	0,9290 ¹⁹	22	[343]
$C_{12}H_{18}O$	$CH_3(C\equiv C)_2COC_2H_5$	61 (0,55)	—	1,4838	—	55	[571]
			80—81	1,4792	—	54	[571]
			81	—	—	67	[164]
			—	—	—	47	[131, 356, 806]
		98—101 (0,5)	—	—	—	Хороший	[163]
		86—87 (0,7)	—	1,4798	—	54	[571]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_4H_7(C\equiv C)_2CH(OC_2H_5)_2$	—	—	—	—	92	[568a]
$C_{11}H_{16}O_2S$		—	85—86	—	—	—	[571]
$C_{12}H_{18}O_2$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH(OC_2H_5)_2$	98—99 (0,7)	—	1,4798	—	56	[571]
$C_{14}H_{22}O_2$	$C_6H_{11}(C\equiv C)_2CH(OC_2H_5)_2$	104 (0,15)	—	1,475 ²³	—	75	[887]
$C_{14}H_{22}O_4$	$(C_2H_5O)_2CH(C\equiv C)_2CH(OC_2H_5)_2$	122 (0,5)	—	1,459 ²²	—	—	[887]
$C_{11}H_7BrO_2$	$m\text{-}BrC_6H_4(C\equiv C)_2CO-\text{C}_4H_5$ 	—	102—103	—	—	81	[568a]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_8ClO_2$		—	135,5—136	—	—	84	[568a]
$C_{11}H_8O_2$		—	85,5—86,5	—	—	78	[586a]
$C_{11}H_8O$	$C_6H_5(C≡C)_2COC_6H_5$	135 (0,15)	—	1,5792	—	52	[164]
$C_{11}H_{10}O_2$	$C_6H_5(C≡C)_2CH(OC_6H_5)_2$	124 (1)	30—31	—	—	63	[887]
		—	30—31	—	—	49—71	[344, 886]
$C_{14}H_{10}O_2$	$p-CH_3C_6H_4(C≡C)_2CO-O-C_6H_5$	—	125—126	—	—	96	[568a]
$C_{14}H_{10}O_2$	$p-CH_3OC_6H_4(C≡C)_2CO-O-C_6H_5$	—	138—140 (разл.)	—	—	76	[568a]
$C_{11}H_{10}O$	$C_6H_5C≡CCH=C(C≡C)_2C_6H_5$ CHO	—	192,5	—	—	51	[344]
$C_{12}H_{10}O$	$C_6H_5(C≡C)_2COCN=C(C_6H_5)_2$	—	110	—	—	53	[853a]
Диацетиленовые амины							
C_8H_8N	$H(C≡C)_2CH_2NH_2$	60—70 (0,1)	—	—	—	10	[341, 603]
C_7H_7N	$H(C≡C)_2C(CH_3)NH_2$	45—46 (7)	15—16	—	—	54	[167]
C_7H_7N	$H(C≡C)_2CH_2N(CH_3)_2$	55—56 (0,2)	—	—	—	70	[341, 603]
		43—44 (7)	—	1,4936	—	60	[604]

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_7H_{11}N$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $	52—53 (7)	—	1,4964	—	46	[167]
$C_8H_{11}N$	$\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	82—83 (15)	—	1,5072	—	47	[604]
$C_8H_{11}N_2$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}\equiv\text{C})\text{CH}(\text{NH}_2)_2$	65 (0,04)	—	1,5085	—	50	[415]
$C_9H_{11}N$	$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCOCH}_3$	—	127—128	—	—	94	[167]
$C_9H_{12}N$	$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{H}_5$	46—47 (3)	—	1,4930 ¹³	—	19	[167]
$C_9H_{12}N$	$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	56—70 (8)	—	—	—	—	[604]
$C_9H_{12}N$	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	75—76 (7)	—	1,5148	—	42	[167]
$C_{10}H_{12}N$	$\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	103—104 (15)	—	1,5018	—	50	[604]
$C_{11}H_{13}N_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	75 (0,8)	32—33	—	—	81	[604]
		125—130 (15)	—	—	—	—	[262]
		134—135 (20)	33,2—33,8	—	—	—	[263]
		95—96 (0,5)	30	—	—	72	[341]
$C_{10}H_{10}N_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	28—29	—	—	50	[415, 819], (840)
		—	53,5—55	—	—	34	[895]
$C_{11}H_{12}NO$	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	87—88 (0,6)	—	1,5250	—	61	[249, 604]
$C_{11}H_{17}N$	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	107—108 (8)	—	1,4994	—	75	[604]
$C_{13}H_{11}N$	$\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	62	—	—	50	[1836, 896]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{11}N$	$C_6H_5(C\equiv C)_2N(CH_3)_2$	—	50	—	—	50	[896]
$C_{11}H_{11}N$	$C_2H_5(C\equiv C)_3CH_2N<\text{бензол}>$	75—76 (0,7)	—	1,5230	—	54	[604]
$C_{11}H_{11}N$	$CH_3-C(C\equiv C)_2CH_2N(C_2H_5)_2$ CH ₃	64—65 (0,3)	—	1,5310	—	74	[723]
$C_{11}H_{11}N_2O$	$(CH_3)_2NCH_2(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>O$	119 (0,85)	35—36	—	—	49	[604]
$C_{11}H_{11}N_2O$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$ NHCOCH ₃	—	121—122	—	—	93	[467]
$C_{11}H_{11}N$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C$ CH ₃ C ₂ H ₅ NH ₂	74—75 (0,85)	—	1,5232	—	41	[467]
$C_{11}H_{10}N_2$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ CH ₂ NH H ₂ NCH ₃	—	82—83,5	—	—	35	[895]
$C_{11}H_{10}N_2$	$(CH_3)_2NCH_2(C\equiv C)_2CH_2N(C_2H_5)_2$	85 (бавя)	—	—	—	62	[603]
$C_{11}H_{10}N_2$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2CH_2N(C_2H_5)_2$ H ₂ N	94—95 (0,55)	—	1,5021	—	58—70	[604, 840]
$C_{11}H_{10}N_2$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2CH_2N(C_2H_5)_2$ H ₂ N	89—90 (0,75)	—	1,5132 ²¹	—	54	[467]
$C_{11}H_{10}N_2$	$(CH_3)_2NCH_2(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$	110—111 (4)	—	1,5120	—	74	[604]
$C_{11}H_{10}N_2$	$\text{бензол}-N-CH_2(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$	—	51—53	—	—	75	[895]
$C_{11}H_{10}N_2O$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$ NHCOCH ₃	—	136—138	—	—	93	[467]

Т а б л и ц а I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{14}H_{10}N_2O_2$		—	107—108	—	—	26	[895]
$C_{14}H_{12}N_2O$	$(C_6H_5)_2NCH_2(C \equiv C)_2CH_2N \langle \bigcirc \rangle O$	125,5—126,5 (4)	—	1,5060	—	55	[604]
$C_{14}H_{12}N_2O$	$(CH_3)_2C(C \equiv C)_2CH_2N(C_6H_5)_2$ NHCOSH	—	107—108	—	—	79	[167]
$C_{14}H_{14}N_2$	$(C_6H_5)_2NCH_2(C \equiv C)_2CH_2N(C_6H_5)_2$	120 (4,3) 140—160 (8)	—	—	—	14	[895]
$C_{14}H_{14}N_2$	$CH_3CH(C \equiv C)_2CHCH_3$ $t-C_4H_9HN \quad NHC_4H_9$ $(CH_3)_2C(C \equiv C)_2C(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2 \quad N(CH_3)_2$	85 (баня) 94—95 (0,5)	—	—	—	62	[344]
$C_{14}H_{14}N_2$	$CH_3CH(C \equiv C)_2CHCH_3$ $t-C_4H_9HN \quad NHC_4H_9$ $(CH_3)_2C(C \equiv C)_2C(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2 \quad N(CH_3)_2$	—	61	—	—	71	[604], [791]
$C_{14}H_{14}N_2$	$CH_3CH(C \equiv C)_2CHCH_3$ $t-C_4H_9HN \quad NHC_4H_9$ $(CH_3)_2C(C \equiv C)_2C(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2 \quad N(CH_3)_2$	—	181—184	—	—	59	[894]
$C_{14}H_{14}NO$	$C_6H_5(C \equiv C)_2CH_2-N \langle \bigcirc \rangle O$	—	73,5—74	—	—	55	[605]
$C_{14}H_{14}N$	$C_6H_5(C \equiv C)_2CH_2N(C_6H_5)_2$ (хлоридат)	—	164—165	—	—	74	[605], [603]
$C_{14}H_{14}N_2$	$(C_6H_5)_2NCH_2(C \equiv C)_2CH_2-N \langle \bigcirc \rangle$	105—106 (10,55)	—	1,5218 ¹⁸	—	53	[604]
$C_{14}H_{14}N$	$C_6H_5(C \equiv C)_2CH_2-N \langle \bigcirc \rangle$ (хлоридат)	—	212—214 (разл.)	—	—	73	[605]
$C_{14}H_{14}N_2$		—	60—62	—	—	47	[895]

Т а б л и ц а I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{24}N_2O_2$		—	114—115	—	—	66—95	[791]
$C_{12}H_{22}N_2$		128—132 (0,06)	—	1,4952 ²¹	—	66—95	[791]
$C_{12}H_{22}N_2$		130—134 (0,2)	—	1,4958 ¹⁸	—	66—95	[791]
$C_{17}H_{12}N$		—	68	—	—	38	[1836, 896]
$C_{12}H_{21}NO$		—	67—68,5	—	—	52	[605, 1076a]
$C_{12}H_{22}N$		—	220—222 (разл.)	—	—	80	[605]
C_7H_{16}		—	142—144	—	—	80	[894]
$C_{10}H_{22}N_2O_2$		—	208—210 (разл.)	—	—	73	[895]
$C_{15}H_{22}N_2$		—	77—83	—	—	77	[895]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{12}N$	$1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3(C\equiv C)_2N<\bigcirc>$ (хлоргидрат)	—	225—227 (разл.)	—	—	82	[805, 1076a]
Элементарноорганические соединения диацетиленового ряда							
$C_8Fe_2^*$	$Fe(C\equiv C)_2Fe$	—	196—198	—	—	90	[915, 916]
$C_8Fe_2O_2$	$FeCO(C\equiv C)_2COFe$	—	161—164	—	—	70	[914]
$C_8H_4Fe_2$	$FeCH_2(C\equiv C)_2CH_2Fe$	—	128—134	—	—	57	[914]
$C_8H_4Fe_2O_2$	$FeCH(OH)(C\equiv C)_2CH(OH)Fe$	—	200 (разл.)	—	—	75	[913]
C_8H_2Si	$H(C\equiv C)_2Si(CH_3)_2$	—	196—200	—	—	56	[917a]
		57—60 (83)	—	1,4671	0,8025	40	[573, 929]
C_8H_2Hg	$(HC\equiv CC\equiv C)_2Hg$	40 (30)	—	1,4666	0,7970	25	[574]
$C_8H_4Fe_2O_2$	$CH_3-\overset{Fe}{\underset{OH}{\overset{OH}{\underset{OH}{C}}}}(C\equiv C)_2\overset{Fe}{\underset{OH}{\overset{OH}{\underset{OH}{C}}}}-CH_3$ (смесь изомеров)	—	85 (разл.)	—	—	—	[552]
		—	85—100	—	—	62	[913]
$C_8H_{10}S_2$	$C_2H_5S(C\equiv C)_2SC_2H_5$	—	96—98	—	—	54	[917a]
		98,5—100 (0,55)	—	1,6521	—	72	[922]
C_8H_2Ge	$CH_3(C\equiv C)_2Ge(CH_3)_2$	92—94 (0,3)	—	1,6526	—	—	[922]
$C_8H_{12}Si$	$CH_3(C\equiv C)_2Si(CH_3)_3$	42—42,5 (1,5)	—	1,5072	1,0869	36	[460]
$C_8H_{12}As$	$CH_3(C\equiv C)_2As(C_2H_5)_2$	36 (2)	—	1,4872	0,8195	—	[901]
$C_8H_{10}OP$	$CH_3(C\equiv C)_2P(OC_2H_5)_2$	70 (0,5)	—	—	—	83	[575]
		134,5—136,5 (1,5)	—	1,4930	1,0753	15	[475]

* Fe — дициклопентадиенилжелезо (ферроценил).

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жид. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_{11}P$	$CH_3(C\equiv C)_2P(C_2H_5)_2$	85 (1)	—	—	—	40	[492]
$C_6H_{14}Ge$	$C_2H_5(C\equiv C)_2Ge(CH_3)_2$	48,5—49,5 (1,5)	—	1,5058	1,0590	86	[489]
$C_6H_{14}Si$	$C_2H_5(C\equiv C)_2Si(CH_3)_2$	41,5 (1,5)	—	1,4868	0,8120	77	[901]
$C_{10}H_{18}Fe$	$Fe(C\equiv C)_2C_4H_9$	—	112—113	—	—	50	[915]
$C_{10}H_{18}Hg$	$(CH_3)_2C\equiv CC\equiv C_2Hg$	—	130 (разл.)	—	—	—	[552]
$C_{10}H_{18}OP$	$C_2H_5(C\equiv C)_2P(OC_2H_5)_2$	130—131 (0,5)	—	1,4897	1,0215	57	[475]
$C_{10}H_{18}OSi$	$(CH_3)_2Si(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ OH	85 (3)	67	—	—	68	[1148]
$C_{10}H_{18}Si$	$C_2H_5(C\equiv C)_2Si(CH_3)_2$	75 (2)	66	—	—	61	[573, 929], (461)
$C_{10}H_{18}Sn$	$H(C\equiv C)_2Sn(C_2H_5)_2$	66 (2)	—	1,4865	0,8197	63	[901]
$C_{10}H_{18}Si_2$	$(CH_3)_2Si(C\equiv C)_2Si(CH_3)_2$	67—68 (2)	—	1,5273	1,2391	—	[473]
		60 (1)	—	1,5262	1,2626	50	[902, 929], (906)
		—	107	—	—	60	[555]
		—	107—108	—	—	66	[572]
$C_{10}H_{18}Sn$	$(CH_3)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(CH_3)_2$	—	140	—	—	76	[552], (904)
$C_{11}H_{18}AsBr$	$[(C_2H_5)_2As(C\equiv C)_2CH_3]Br$	—	160	—	—	98	[575]
$C_{11}H_{18}OSi$	$(CH_3)_2Si(C\equiv C)_2CH_2CH_3$ OH	110 (4)	33	1,4900	0,8874	56	[1148]
$C_{11}H_{18}OSi$	$(CH_3)_2Si(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ OH	110 (4)	38	1,4900	0,8874	56	[1149]
$C_{11}H_{18}Hg$	$C_2H_5C\equiv CC\equiv C_2Hg$	—	150 (разл.)	—	—	—	[552]
$C_{11}H_{18}Ge$	$C_2H_5(C\equiv C)_2Ge(CH_3)_2$	58,5 (2)	—	1,5042	1,0355	56	[460]
$C_{11}H_{18}As_2$	$(C_2H_5)_2As(C\equiv C)_2As(C_2H_5)_2$	125,5—126 (0,7)	—	1,6039	1,2736	49	[575a]

Таблица 1 (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{10}Sn$	$C_2H_5(C\equiv C)_2Sn(C_2H_5)_2$	100—101 (1)	—	1,5293	1,2127	50—70	[473], [313, 906]
$C_{12}H_{12}Si_2$	$(CH_3)_2C_2H_5Si(C\equiv C)_2Si(C_2H_5)(CH_3)_2$	—	47—48	—	—	34	[474]
$C_{12}H_{14}CuP$	$C_6H_5(C\equiv C)_2CuP(CH_3)_3$	—	140 (разл.)	—	—	—	[631]
$C_{12}H_{18}Sn$	$H(C\equiv C)_2Sn(C_2H_5)_2$	103 (1)	—	1,5110	1,1343	30	[929], [902, 906]
$C_{14}H_{14}Hg$	$(C_2H_5)_2C\equiv C_2Hg$	—	173	—	—	—	[552]
$C_{15}H_{10}OP$	$O=P[(C\equiv C)_2CH_2]_2$	—	85 (разл.)	—	—	56	[552]
$C_{16}H_8P$	$P[(C\equiv C)_2CH_2]_3$	—	117	—	—	73	[552]
$C_{16}H_{11}As$	$H(C\equiv C)_2As(C_2H_5)_2$	—	55	—	—	48	[575]
$C_{16}H_{11}P$	$H(C\equiv C)_2P(C_2H_5)_2$	—	52	—	—	35	[492, 576]
$C_{17}H_{11}Hg$	$(C_6H_5)_2C\equiv C_2Hg$	—	158	—	—	—	[552]
$C_{18}H_{10}AsBr$	$[(C_2H_5)_2As(C\equiv C)_2C_6H_5]Br$	—	170—180 (разл.)	—	—	95	[575]
$C_{18}H_{10}As_2$	$(C_2H_5)_2As(C\equiv C)_2As(C_2H_5)_2$	141,5 (0,3)	—	1,5740	1,1766	41	[575a]
$C_{18}H_{10}As_2$	$(i-C_4H_9)_2As(C\equiv C)_2As(C_2H_5)_2$	133,5—134 (0,3)	—	1,5740	1,1717	38	[575a]
$C_{18}H_{10}O_2Si$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2OH$ $OSi(C_2H_5)_2$	115 (3)	—	1,4720	0,9137	17	[836]
$C_{18}H_{10}Pb_2$	$(C_2H_5)_2Pb(C\equiv C)_2Pb(C_2H_5)_2$	—	80	—	—	83	[552]
$C_{18}H_{10}Si_2$	$(C_2H_5)_2Si(C\equiv C)_2Si(C_2H_5)_2$	136 (2)	—	1,5035 ¹⁸	0,8565	32	[572]
$C_{18}H_{10}Sn_2$	$(C_2H_5)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_2H_5)_2$	70 (0,05)	—	1,5042	0,8560	24	[474]
$C_{17}H_{13}As$	$CH_3(C\equiv C)_2As(C_2H_5)_2$	156 (0,5)	—	1,5483	1,3646	46	[902, 906, 929]
$C_{17}H_{11}OP$	$CH_3(C\equiv C)_2P(C_2H_5)_2$ O	—	60	—	—	76	[575]
		—	84	—	—	71	[492]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жид. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{17}H_{13}P$ $C_{17}H_{12}PS$	$CH_3(C\equiv C)_2P(C_6H_5)_2$ $CH_3(C\equiv C)_2P(C_6H_5)_2$ 	— —	61 71	— —	— —	76 58	[492, 576] [492]
$C_{12}H_{10}Fe_2O_3$	$C_6H_5-C(Fe)(OH)-C(Fe)(OH)-C_6H_5$	—	144—148	—	—	48	[917a]
$C_{12}H_{12}P$	$PI(C\equiv C)_2C_2H_5$	—	71	—	—	62	[552]
$C_{12}H_{10}O_4Si$	$C_6H_5-C(CH_3)(SiO-C_6H_5)-C(CH_3)(OH)-C_6H_5$	136 (3)	—	1,4790	0,9170	22	[836]
$C_{12}H_{17}As$ $C_{11}H_{17}OP$	$C_6H_5-C(SiO-C_6H_5)(OH)-C_6H_5$ $C_6H_5(C\equiv C)_2As(C_6H_5)_2$ $C_6H_5(C\equiv C)_2P(C_6H_5)_2$	— —	40 64	— —	— —	75 67	[575] [492]
$C_{12}H_{17}P$ $C_{22}H_{10}Hg$ $C_{22}H_{14}As_2$ $C_{22}H_{14}As_2$ $C_{22}H_{14}As_2$ $C_{22}H_{14}OP$	$C_6H_5(C\equiv C)_2P(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2C\equiv C-C_6H_5$ $(C_6H_5)_2As(C\equiv C)_2As(C_6H_5)_2$ $(i-C_4H_9)_2As(C\equiv C)_2As(C_6H_5)_2$ $C_6H_5(C\equiv C)_2As(C_6H_5)_2$ $C_6H_5(C\equiv C)_2P(C_6H_5)_2$	— — 182—185 (0,6) 172—174 (0,6)	44 203—205	— — 1,5440 1,5407	— — 1,1082 1,1082	78 — 13 28 55 74	[492] [552], (213) [575a] [575a] [575] [492]
$C_{22}H_{14}P$ $C_{22}H_{14}PS$	$C_6H_5(C\equiv C)_2P(C_6H_5)_2$ $C_6H_5(C\equiv C)_2P(C_6H_5)_2$	— —	75 89	— —	— —	77 63	[492] [492]

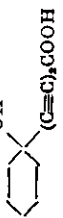
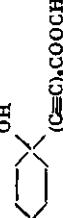
Т а б л и ц а I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жид. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{22}H_{16}Pb$	$H(C\equiv C)_2Pb(C_4H_9)_2$	—	93 (разл.)	—	—	30	[563, 905]
$C_{22}H_{16}Sn$	$H(C\equiv C)_2Sn(C_4H_9)_2$	—	99 (разл.)	—	—	30	[563], (465)
$C_{22}H_{16}Pb$	$H(C\equiv C)_2Pb(C_4H_9)_2$	415 (4) (разл.)	—	1,5764 ^{22,5}	—	90	[552]
$C_{22}H_{16}O_2Si_2$	$(CH_3)_3C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$ $(C_2H_5)_2SiO$ $OSi(C_2H_5)_2$ CH_3 CH_3	139 (3)	—	1,4700	0,8938	22	[836]
$C_{22}H_{14}O_2Si_2$	$C_6H_5-C(C\equiv C)_2-C-C_6H_5$ $(C_2H_5)_2SiO$ $OSi(C_2H_5)_2$	153 (3)	—	1,4739	0,8942	25	[836]
$C_{22}H_{16}Pb$	$CH_3(C\equiv C)_2Pb(C_4H_9)_2$	—	55	—	—	42	[563, 905]
$C_{22}H_{16}Sn$	$CH_3(C\equiv C)_2Sn(C_4H_9)_2$	Масло	—	—	—	40	[465, 563]
$C_{22}H_{16}Pb$	$C_2H_5(C\equiv C)_2Pb(C_4H_9)_2$	175 (760) (разл.)	68	—	—	80	[552]
$C_{22}H_{16}Pb$	$C_2H_5(C\equiv C)_2Pb(C_4H_9)_2$	140 (4) (разл.)	—	1,5854 ²¹	—	66	[552]
$C_{22}H_{16}Pb$	$C_4H_9(C\equiv C)_2Pb(C_4H_9)_2$	150 (4) (разл.)	—	1,5732	—	54	[552]
$C_{22}H_{16}P_2$	$(C_4H_9)_2P(C\equiv C)_2P(C_4H_9)_2$	—	105	—	—	42	[576]
$C_{22}H_{16}Pb$	$C_6H_5(C\equiv C)_2Pb(C_4H_9)_2$	—	81	—	—	55	[563, 905]
$C_{22}H_{16}Sn$	$C_6H_5(C\equiv C)_2Sn(C_4H_9)_2$	—	68	—	—	55	[563]
$C_{22}H_{16}As_2$	$(C_4H_9)_2As(C\equiv C)_2As(C_4H_9)_2$	—	88	—	—	60	[465]
$C_{22}H_{16}Sn_2$	$(C_4H_9)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_4H_9)_2$	—	114 (разл.)	—	—	40	[904]
$C_{20}H_{12}P$	$P[(C\equiv C)_2C_4H_9]_2$	—	115	—	—	40	[575]
$C_{20}H_{12}Cl_2Sn_2$	$(p-ClC_6H_4)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_4H_9Cl-p)_2$	Масло	—	1,5116 ²²	—	71	[552]
$C_{20}H_{10}Ge_2$	$(C_4H_9)_2Ge(C\equiv C)_2Ge(C_4H_9)_2$	—	127 (разл.)	—	—	28	[552]
		—	204	—	—	94	[904]
		—	294	—	—	—	[562]

Т а б л и ц а I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_8Pb_2$	$(C_6H_5)_2Pb(C\equiv C)_2Pb(C_6H_5)_2$	—	187 (разл.)	—	—	40	[562, 563]
$C_6H_8Sb_2$	$(C_6H_5)_2Sb(C\equiv C)_2Sb(C_6H_5)_2$	—	187 (разл.)	—	—	80	[905]
$C_6H_8Sn_2$	$(C_6H_5)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_6H_5)_2$	—	154 (разл.)	—	—	—	[562]
		—	245 (разл.)	—	—	40	[562, 563]
		—	245 (разл.)	—	—	35	[465]
$C_6H_8Pb_2$	$(C_6H_5)_2Pb(C\equiv C)_2Pb(C_6H_5)_2$	—	138	—	—	13	[552]
$C_6H_8Sn_2$	$(C_6H_5)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_6H_5)_2$	—	210	—	—	84	[899]
$C_4H_8Sn_2$	$(C_6H_5)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_6H_5)_2$	Масло	—	1,4946	—	76	[904]
$C_4H_8As_2$	$(\alpha-C_6H_5)_2As(C\equiv C)_2As(C_6H_5)_2$	—	218 (разл.)	—	—	50	[904]
$C_4H_8Sn_2$	$(p-CH_3C_6H_5)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_6H_5CH_2-p)_2$	—	208	—	—	94	[904]
$C_6H_{10}Sn_2$	$(n-C_4H_9)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_6H_5CH_2-p)_2$	Масло	—	1,4905	—	87	[904]
Диациетиленовые соединения со смешанными функциями:							
Оксикислоты и их эфиры							
$C_6H_8O_2$	$HOCH_2(C\equiv C)_2COOH$	—	135	—	—	84	[146]
$C_7H_8O_2$	$HOCH_2CH_2(C\equiv C)_2COOH$	—	80	—	—	94	[146]
$C_8H_8O_2$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2COOH$	—	117	—	—	95	
$C_9H_8O_2$	$HOCH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOH$	—	128,5—129	—	—	40	[349, 362]
$C_9H_{10}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2COOH$	—	126	—	—	96	[146]
	Амид кислоты	—	150	—	—	77	[146, 337]
$C_9H_{10}O_2$	$HOCH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOCH_3$	115—120 (0,08)	—	1,5223	—	33	[349, 362]
$C_{10}H_{10}O_2$	$CH_3=CHCH(OH)(C\equiv C)_2CH_2COOH$	—	82—83	—	—	52	[349, 362]
$C_{10}H_{12}O_2$	$CH_3CH(OH)CH_2(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOH$	—	68	—	—	50	[349, 362]

Таблица I (продолжение)

Внутро- формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выхол. %	Литература
$C_{10}H_{12}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)CH_2CH_2COOH$	—	—	—	—	95	[143]
$C_{11}H_{14}O_2$		—	156—157	—	—	64	[351]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_6H_5CH_2C(OH)(C\equiv C)CH_2CH_2COOH$	—	153—154	—	—	70	[840]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_6H_5CH_2C(OH)(C\equiv C)CH_2CH_2COOH$	—	106—107	—	—	71	[349, 362]
$C_{11}H_{14}O_2$	$CH_3CH(OH)CH_2(C\equiv C)CH_2CH_2COOH$	110—115 (0,06)	—	1,5151	—	65	[349, 362]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_2H_5CH(OH)(C\equiv C)CH_2CH_2COOCH_3$	110—112 (0,06)	—	1,5071	—	40	[349]
~~$C_{11}H_{14}O_2$~~		—	—	—	—	80	[362]
~~$C_{12}H_{16}O_2$~~		—	159—160	—	—	50	[840]
$C_{12}H_{16}O_2$	$C_6H_5CH_2C(OH)(C\equiv C)CH_2CH_2COOCH_3$	—	32—34	—	—	91	[351, 840]
$C_{13}H_{18}O_2$	$CH_3CH_2C(OH)(C\equiv C)CH_2CH_2COOCH_3$	95—96 (0,02)	—	1,5070	—	53	[349]
$C_{13}H_{18}O_2$		—	—	—	—	77—87	[362]
$C_{13}H_{18}O_2$		—	60—62	—	—	96	[840]

Т а б л и ц а I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{10}O_2$	$C_8H_7CH(OH)(C\equiv C)CH=CHCOOH$	—	—	—	—	82	[143]
$C_{11}H_{14}O_2$		120 (0,02)	—	1,5313	—	47	[349]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_8H_7CH_2CH(C\equiv C)CH_2CH_2COOH$	—	—	—	—	80	[362]
		—	116	—	—	55	[349, 362]
$C_{11}H_{16}O_2$	$O-(CH_2)_8(C\equiv C)_1(CH_2)_1CHCH_2CO$	—	66—67	—	—	56	[287]
$C_{11}H_{16}O_2$	$C_8H_7CH_2CH(OH)(C\equiv C)CH_2CH_2COOCH_3$	140—150 (0,007)	—	1,5690	—	55	[362]
$C_{10}H_{12}O_2$	$(C_6H_5)_2C(OH)(C\equiv C)COOH$	—	102 (разл.)	—	—	65	[146]
$C_{10}H_{12}O_2$	$(C_6H_5)_2C(OH)CH_2(C\equiv C)COOH$	—	160 (разл.)	—	—	93	[146]
$C_{10}H_{14}O_2$	$(C_6H_5)_2C(OH)(C\equiv C)CH_2COOH$	—	138	—	—	93	[146]
	Амид кислоты	—	170	—	—	98	[146]
$C_{10}H_{14}O_2$	$(C_6H_5)_2C(OH)(C\equiv C)CH=CHCOOH$	—	166	—	—	82	[337]
$C_9H_{11}NO$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)CH_2NH_2$	—	94	—	—	75	[341, 603]
$C_9H_{11}NO$		—	145	—	—	57	[341]
$C_{10}H_{13}NO$	$HOCH_2(C\equiv C)CH_2N<\square$ (хлоргидрат)	—	139—140	—	—	25	[895]
$C_{10}H_{13}NO$	$HOCH_2(C\equiv C)CH_2N(C_2H_5)_2$ (хлоргидрат)	—	116—118	—	—	30	[895]

Аминоспирты и их эфиры

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}NO$	$C_2H_5CH(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	106—107 (0,75)	—	1,5180	—	40	[604]
$C_{10}H_{14}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	—	105,5—106	—	—	81	[604, 1047]
$C_{10}H_{14}NO$	$(CH_3)_2C(O\equiv C)_2C(CH_3)_2$	—	112,5—113,5	—	—	42	[167]
$C_{11}H_{15}NO$	$C_2H_5OCH_2C\equiv C_2CH_2N(CH_3)_2$ (изомеризат)	—	102	—	—	90—97	[146, 339, 341, 603]
$C_{11}H_{15}NO$	$HOCH_2(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	—	142	—	—	82	[341, 603]
$C_{11}H_{15}NO$	$C_2H_5CH(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	—	154—156	—	—	6	[895]
$C_{11}H_{17}NO$	$CH_3-C(CH_3)(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	124 (0,9)	—	1,5136	—	85	[604]
$C_{11}H_{17}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	—	78—79	—	—	78	[604, 1047]
$C_{11}H_{17}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	—	124—125	—	—	19	[895]
$C_{12}H_{17}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	—	68—69	—	—	76	[604]
$C_{12}H_{17}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	—	149,5—152,5	—	—	31	[894]
$C_{13}H_{19}NO$	$(C_2H_5)_2C(O\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	—	54,5—55	—	—	79	[604, 1047]
$C_{13}H_{19}NO$	$C_2H_5OCH_2(C\equiv C)_2CH_2N(C_2H_5)_2$	135—136 (3)	—	—	—	80	[341, 603]

Таблица I (продолжение)

Взвешенная формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{13}NO_2$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ OH	—	81—82	—	—	63	[604, 1047]
$C_{14}H_{18}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$	—	48,5—49,5	—	—	88	[604, 1047]
$C_{14}H_{18}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$ OH	137—138 (1,2)	—	—	—	30—80	[344, 603], (1150)
$C_{14}H_{18}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$ OH	—	115—117	—	—	34	[895]
$C_{12}H_{16}NO$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_2)_2$ OH	—	62,5—63	—	—	—	[604]
$C_{12}H_{16}NO_2$	Хлорид амина CH_3 $>C(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$ C_6H_5 OH	—	186—188	—	—	8	[895]
$C_{14}H_{18}NO_2$	$t-C_4H_9CH(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(C_6H_5)_2$ OH	138—140 (0,65)	—	1,5328	—	69	[604, 1147]
$C_{14}H_{18}NO$	CH_3 $>C(C\equiv C)_2CH_2N(C_6H_5)_2$ C_6H_5 OH	146 (2—7)	56	—	—	—	[587, 613]
$C_{14}H_{18}NO$	C_6H_5 $>C(C\equiv C)_2CH_2N(C_6H_5)_2$ OH	—	32—33	—	—	80	[604, 1047], (1150)
$C_{14}H_{18}NO$	$C_6H_5CH(OH)(C\equiv C)_2CH_2N(CH_2)_2$	—	71,5—72	—	—	53	[164]
$C_{14}H_{18}NO$	$t-C_4H_9CH(OH)(C\equiv C)_2CH_2N<\text{бензол}>$	—	84—85,5	—	—	24	[895]
$C_{14}H_{18}NO$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2N<\text{бензол}>$ OH	—	125—127	—	—	52	[894]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_{11}NO$		—	68,5—69	—	—	87	[604, 1047]
$C_{14}H_{21}NO$		—	49	—	—	36	[594]
$C_{14}H_{21}NO$		—	132—135	—	—	65	[895]
$C_{14}H_{21}NO_2$		—	46—47	—	—	67	[604, 1047]
$C_{10}H_{11}NO$		—	42,5—43,5	—	—	83	[604, 1047]
$C_{18}H_{21}NO$		—	53	—	—	60	[1836]
$C_{18}H_{21}NO$		—	103—105	—	—	47	[895]
$C_{18}H_{21}NO_2$		—	88—90	—	—	15	[895]
$C_{18}H_{21}NO$		—	55—56	—	—	89	[604, 1047]

Таблица I (продолжение)

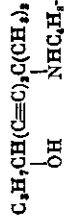
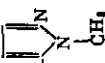
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{12}NO$		—	84—86 80 85	—	—	45 90 50	[895] [1150] [594]
$C_{11}H_{12}NO$		—	139—142	—	—	41	[895]
$C_{11}H_{12}NO$		—	76—78	—	—	31	[895]
$C_{10}H_{10}NO$		—	79,5—80	—	—	87	[164]
$C_{10}H_{12}NO$		—	105—106,5	—	—	35	[895]
$C_{14}H_{18}NO$		—	55	—	—	51	[594]
$C_{17}H_{22}NO$		—	155—157	—	—	40	[895]
$C_{17}H_{22}NO$		—	123—125	—	—	69	[895]

Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{19}NO$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \text{---} \text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	—	74—76	—	—	20	[895]
$C_{11}H_{17}NO$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	—	138	—	—	65	[341, 608]
$C_{10}H_{15}NO$	$ \begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	—	152	—	—	67	[341, 608]
$C_{10}H_{15}NO$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	—	143	—	—	55	[341, 608]
$C_{10}H_{15}NO$	$ \begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	—	169	—	—	90	[146, 355]
$C_{10}H_{15}NO$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	—	74	—	—	70	[1836]
$C_{11}H_{17}NO$	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	—	128	—	—	70	[341, 608]
<i>Эфиры и тиоэфиры спиртов и гликолей</i>							
$C_8H_{10}O$	$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	43 (20)	—	—	—	68	[183a]
C_8H_8S	$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	105—110 (10 ⁻³)	—	—	—	70	[183a]
C_8H_8S	$\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{SC}_2\text{H}_5$	62 (3)	—	—	—	67	[183a]
$C_{10}H_{14}O_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	100—103 (0, 1)	—	—	—	85	[146]
$C_{10}H_{14}OS$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	100—103 (10 ⁻³)	—	—	—	70	[924]
$C_{11}H_{16}S$	$\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$	135—140 (10 ⁻³)	—	—	—	81	[183a]
$C_{11}H_{16}S$	$\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{SC}_2\text{H}_5$	65—75 (10 ⁻³)	—	—	—	55	[183a]

Таблица I (продолжение)

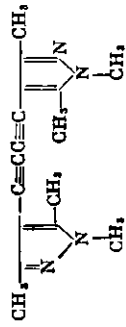
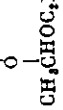
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{11}NO_2$	$HCONH(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$	—	127	—	—	60	[341, 603]
$C_{12}H_{17}NO_2$	$NH_2(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$	—	182	—	—	50	[341, 603]
$C_{12}H_{17}NO_2$	$(CH_3)_2NCH_2(C\equiv C)_2C(CH_3)_2COOCH_3$	96—97 (0, 2)	70, 5—71	—	—	75	[604]
$C_{12}H_{17}NO_2$	$HCONH(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$	—	132	—	—	75	[341, 603]
$C_{12}H_{17}NO_2$	$NH_2(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$	—	172	—	—	60	[341, 603]
$C_{14}H_{19}NO_2$	$HCONH(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$	—	123	—	—	80	[341, 603]
$C_{15}H_{21}NO_2$	 $\text{NCH}_2(C\equiv C)_2C(CH_3)_2COOCH_3$	132—133 (0, 2)	—	1, 5146	—	37	[604]
$C_{15}H_{21}NO_2$	$NH_2(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$ (цикрат)	—	156	—	—	25	[341, 603]
$C_{16}H_{23}NO_2$	$(C_4H_9)_2C(C\equiv C)_2CH_2CONH_2$ 	—	170	—	—	98	[146]
$C_6H_5N_2$	 $H(C\equiv C)_2$	—	43—45 (разл.)	—	—	65	[207]
C_8H_8O	 $H(C\equiv C)_2CH=$ (изомаэрин)	75—80 (16) (баня)	—	—	—	—	[345]
$C_{10}H_8NO_2$	$H(C\equiv C)_2C_2H_4NO_2$	—	>100 (разл.)	—	—	42	[216]

Другие соединения диацетиленового ряда

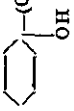
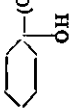
Таблица I (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_7N$		—	94	—	—	46	[207]
$C_{10}H_{10}N_2$		—	109—110	—	—	37	[207]
$C_{12}H_8S_2$		—	92 92	— —	— —	95 50—60	[242, 707] [354a]
$C_{12}H_{11}NO$		—	113—114	—	—	96	[578a]
$C_{12}H_{14}N_2O$		—	134,5	—	—	75	[207]

Т а б л и ц а I (окончание)

Вруто- формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_8N_4O_4$	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2p$	—	212	—	—	—	[244, 1139]
$C_{11}H_8NO_2$	$C_6H_5(\text{C}\equiv\text{C})_2C_6H_4NO_2p$	—	154—155 210	—	—	—	[244] [146, 339, 342]
$C_{11}H_{11}N$	$C_6H_5(\text{C}\equiv\text{C})_2$ — 	—	121—122	—	—	37	[207]
$C_{11}H_{11}NO$	 — $(\text{C}\equiv\text{C})_2C_6H_4\text{OCH}_3p$	—	99—100	—	—	77	[578a]
$C_{14}H_{12}N_2$	$p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}_6H_4\text{NH}_2p$	—	128	—	—	—	[244]
$C_{11}H_{10}N_4$		—	107,5—1080	—	—	91	[207]
$C_{11}H_{10}NO_2$	 — $(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 	140 (0,5)	—	1,5540	—	70	[578a]

Соединения винилдипацетиленового ряда

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жм. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
<i>Спирты, гликоли и их эфиры</i>							
C_7H_8O	$H(C\equiv C)_2CH=CHCH_2OH$	—	51	—	—	78	[876]
C_7H_8O	$H(C\equiv C)_2CH=CHOSCH_3$	30 (0,1)	—	—	—	33	[876]
$C_{10}H_{10}O$	$C_6H_7(C\equiv C)_2CH=CHCH_2OH$ («лактофиллольный» метанол)	—	39—40	—	—	43	[613]
$C_{10}H_{10}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH=CHOSCH_3$	117 (4)	39	—	—	84	[337]
			—	1,5690	—	80	[964]
$C_{11}H_8OS$		—	77,5	—	—	80	[819]
$C_{11}H_{10}O$	$C_6H_7(C\equiv C)_2CH=CHCH_2OH$	—	71	—	—	70	[337]
$C_{11}H_{10}O$	$C_6H_7(C\equiv C)_2CH=CHOSCH_3$	134—136 (0,07)	—	1,6900	—	72	[640]
$C_{13}H_{12}O_2$		130 (0,05)	—	1,5680	—	80	[964]
$C_{14}H_{10}O_2$	$CH_3C\equiv C_4(C\equiv C)_2C(CH_3)_2C\equiv CCH_2OH$	—	168—169	—	—	~50	[853]
$C_{11}H_{10}O$	$C_6H_7(C\equiv C)_2CH=CHOSCH_3$	165—167 (4)	—	1,6570	—	67	[640]
$C_{10}H_{12}O_2$		172 (1,5)	—	1,5652	—	82	[964]

Т а б л и ц а II (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
<i>Кислоты и их производные</i>							
$C_4H_7NO_3$	$NH_2OC(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	—	28	—	—	92	[337, 1151]
$C_6H_7O_4$	$H(C\equiv C)_2CH=CHCOOCH_3$	—	51	—	—	47	[876]
$C_8H_7N_3$	$NCCH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCN$	—	107	—	—	—	[1533]
$C_{10}H_7O_4$	$H(C\equiv C)_2(CH=CH)_2COOCH_3$	—	87 (разл.)	—	—	—	[876]
$C_{10}H_{11}O_4$	$C_2H_5(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$ (цис-изомер)	—	122	—	—	82	[337]
$C_{11}H_9O_4$	$(HOOC)_2CHCH_2CH=CH(C\equiv C)_2COOH$	—	72—74	—	—	—	[359]
$C_{11}H_{10}O_4$	$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCOOCH_3$ (транс, транс-изомер)	—	135 (разл.)	—	—	55	[362]
$C_{11}H_{10}O_4$	$HOOCCH=CH(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOCH_3$	—	37	—	—	—	[1151]
$C_{11}H_{10}O_4$	$HOOCCH=CH(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOCH_3$	—	121	—	—	94	[349]
$C_{11}H_{10}O_4$	$HOOC(C\equiv C)_2CH=CH(CH_2)_2COOCH_3$	—	83	—	—	55	[362]
$C_{11}H_{11}O_4$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	—	84	—	—	90	[362]
$C_{11}H_{11}O_4$	$C_4H_9(C\equiv C)_2CH=CHCOOCH_3$ цис (элактофилумастера)	—	32, 6—32, 8 18, 5—19	1, 5525 (35)	—	—	[361]
$C_{11}H_{11}O_4$	$CH_3COOCH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCOOCH_3$ транс (элактофилумастера)	50—55 (10 ⁻³)	106	—	—	—	[613]
$C_{11}H_{11}O_4$	$HOOCCH_2(C\equiv C)_2CH=CH(CH_2)_2CH_2COOCH_3$	—	96	—	—	50	[362]
$C_{11}H_{11}NO_4$	$NO_2C_6H_4(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	—	256 (разл.)	—	—	30	[337]
$C_{11}H_7O_4$	$C_6H_5(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	—	180	—	—	74	[337]
$C_{11}H_7O_4$	$HOOCCH=CH(C\equiv C)_2CH=CH(CH_2)_2COOCH_3$	—	144	—	—	52	[362]
$C_{11}H_7O_4$	$CH_3CH=CH(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$ $CH(COOH)_2$	—	153 (разл.)	—	—	92	[362]
$C_{11}H_{11}O_4$	$HOOC(CH_2)_2(C\equiv C)_2CH=CH(CH_2)_2COOCH_3$	—	109	—	—	90	[362]

Таблица 11 (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{14}H_{16}O_4$	$CH=CH(C\equiv C)_2CH=CH(CH_2)_2COOH$ CH_3CH_2COOH	—	250 (разл.)	—	—	90	[362]
$C_{14}H_{16}O$	$HOOC(C\equiv C)_2C\equiv CCH=CHCOOC_2H_5$ $H_3C\ CH_3$	—	—	—	—	—	—
$C_{14}H_{16}O_4$	$CH=CH(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOCH_3$ $CH_3CH_2COOCH_3$	—	129 123—124	—	—	—	[853] [853]
$C_{14}H_{16}O_4$	$CH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$ $CH_3CH(COOCH_3)_2$	—	88	—	—	92	[362]
$C_{10}H_{10}O_4$	$CH_2C=C(CH_2)(C\equiv C)_2C\equiv CCH_3$ CH_3COOCH_3 , $H_3C\ CH_3$, CH_2COOCH_3	—	84	—	—	80	[362]
$C_{12}H_{14}O_4$	$CH\equiv CHC=C(C\equiv C)_2C\equiv CCH=CH$ $COOC_2H_5$, CH_3 , $CH_2COOC_2H_5$	—	86,5—87,5	—	—	~10	[853]
$C_{12}H_{14}O_4$	$CH\equiv CHC=C(C\equiv C)_2C\equiv CCH=CH$ $COOC_2H_5$, CH_3 , $CH_2COOC_2H_5$	—	148,7—149,1	—	—	~50	[853]
Другие винилдиацилленовые соединения							
C_8H_8	$H(C\equiv C)_2C(CH_2)_2=CH_2$	32—33 (35)	—	1,5192	—	30	[212]
$C_8H_8O_2$	$HOOC(C\equiv C)_2CH=CHCH_2OH$	—	~170 (разл.)	—	—	69	[876]
$C_{10}H_{10}O_2$	$CH_2CH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCH_3$	38 (0,02)	—	1,5176	—	—	[406]
$C_{11}H_{12}OS$	$(CH_2)_2C(OH)(C\equiv C)_2CH=CHSC_2H_5$	—	36—37	—	—	87	[964]
$C_{12}H_{12}O_2$	$\text{Cyclopropyl}-C\equiv C-CH=CHCOOH$ OH	—	449	—	—	75	[337]

Таблица II (окончание)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}O_2$		—	174	—	—	72	[337], (291)
$C_{14}H_{18}S$	$C_6H_4(C\equiv C)_2CH=CHSC_2H_5$	—	36—37	—	—	80	[640]
$C_{14}H_{18}OS$		—	70—72	—	—	94	[973]
$C_{11}H_{18}N_2$	$CH=CH(C\equiv C)_2CH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$	155—160 (0.1)	—	1,5630 ²⁵	—	65	[791]

Таблица III

Соединения енинового ряда

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Ениновые углеводороды и галогенпроизводные							
$C_8H_{12}Cl_2$	$HC\equiv CCl=CHCl$	45—47 (100)	—	1,4990	1,4796	20	[532]
C_8H_8Br	$HC\equiv CCH=CHBr$	47—49 (130)	—	1,5123	1,4782	19	[717]
C_8H_8Cl	$HC\equiv CCl=CH_2$	62—65 (760)	—	1,4697	1,0300	—	[118]
C_8H_8J	$HC\equiv CCH=CHJ$	97,5 (49)	—	1,5813	1,8929	16	[717]
C_8H_8	$HC\equiv CCH=CH_2$	5 (757)	—	—	0,705°	—	[1152]
C_8H_8Br	$CH_3C\equiv CCH=CHBr$	46—48 (20)	—	1,5328	1,4290	15	[717]
C_8H_8Br	$CH_3C\equiv CCHBr=CH_2$	39—40 (20)	—	1,5299	1,3940	12	[717]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_4H_5Cl	$CH_3C \equiv CCCC \equiv CH_2$	53 (100)	—	1,4855	0,9912	35	[717]
C_4H_5J	$CH_3-C \equiv CCH=CHJ$	32—34 (2)	—	1,6105	1,6532	80	[717]
C_4H_5J	$CH_3C \equiv CCH=CH_2$	60—61 (4)	—	1,5884	1,7414	15	[717]
C_4H_6	$HC \equiv CCH=CHCH_3$	43—49 (760)	—	1,4350	—	70	[931]
C_4H_5Br	$CH_3C \equiv CCH=CHBr$	40—50 (5)	—	1,5336	1,3611	—	[719]
C_4H_6	$HC \equiv CCH=CHCH_3$	73—81 (760)	—	1,4415	—	66	[931]
C_4H_6	$HC \equiv CCH=C(CH_3)_2$	70—71 (760)	—	—	—	61	[859]
C_4H_{10}	$HC \equiv CCH=CHC_2H_5$	100—106 (760)	—	1,4455	—	70	[931]
$C_4H_{11}Br$	$C_2H_5C \equiv CH=CHC_2H_5$	56—58 (25)	—	1,5125	1,1465	—	[719]
$C_4H_{11}Br$	$i-C_4H_9C \equiv CCH=CHBr$	47—57 (2)	—	1,5163	1,2292	—	[719]
$C_4H_{11}Br$	$CH_3C \equiv CCH=CHC(CH_3)_2$	53—54 (2,5)	—	1,5083	1,2021	35	[717]
$C_4H_{11}Br$	$(CH_3)_2CC \equiv CCH=CHBr$	33—34 (1)	—	1,4898	1,0104	—	[719]
ЕДИНОВЫЕ СПИРТЫ И ГЛИКОЛЫ							
C_4H_8O	$HC \equiv CCH=CHCH_2OH$	71—73 (19)	—	1,4972 ¹⁹	—	—	[272, 874]
C_4H_8O	$HC \equiv CCH=CHCH_2CH_2OH$	80—81 (27)	—	1,4963	—	—	[272, 874]
C_4H_8O	$HC \equiv CCH=CHCH(OH)CH_3$	80—90 (2)	—	—	—	—	[50]
	$HC \equiv CCH=CHCH(OH)CH_3$	82—84 (32)	—	1,4860 ¹⁶	—	—	[272]
$C_4H_8O_2$	$HOCH_2C \equiv CCH=CHCH_2OH$	79—81 (30)	—	1,4842 ^{18,5}	—	—	[356, 874]
$C_7H_{10}O$	$HC \equiv CC(CH_3)=C(CH_3)CH_2OH$	120—130 (10 ⁻³)	58—59	1,5422 ¹⁸	—	—	[272]
		34—39 (1,5)	—	1,4910	—	—	[350]
			—	1,4928	—	—	
$C_4H_{10}O$	$HC \equiv CCH=C(CH_3)CH(OH)CH_3$	78—84 (20)	—	1,4813 ²³	—	—	[813]
$C_7H_{10}O$	$HC \equiv CCH=CHC(OH)(CH_3)_2$	91—93 (50)	—	1,4711 ^{24,5}	—	—	[813]
$C_7H_{10}O$	$CH_3C \equiv CCH=CHCH(OH)CH_3$	60 (2)	—	1,5015	0,9556	—	[937]
$C_4H_{10}O$	$HC \equiv CCH=CH_2CH(OH)CH_3$	62—65 (0,5)	—	1,5468 ¹⁶	—	—	[813]

Т а б л и ц а III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жид. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{10}O$	$CH_3CH=CHC\equiv CCH=CHCH_2OH$	92—93 (2)	—	—	—	60	[819]
$C_8H_{10}O$	$CH_3=CHC\equiv CCH=CHCH(OH)CH_3$	78 (4)	—	1,5388 ¹⁷	—	—	[813]
$C_8H_{14}O$	$C_4H_9C\equiv CCH=CHCH_2OH$	67 (0,1)	—	1,4920	—	—	[272]
$C_{10}H_{10}O_4$	$2-C_4H_9O-CH(OH)C\equiv CCH=CHCH_3$	120 (0,2)	—	1,5305 ²⁴	—	74	[859]
$C_{10}H_{10}OS$	$2-C_4H_9S-CH(OH)C\equiv CCH=CHCH_3$	102—104 (0,4)	—	1,5800 ²⁴	—	73	[859]
$C_{10}H_{12}O$	$HC\equiv C(CH=CH)_2CH(OH)CH_3$	—	82—83	—	—	—	[813]
$C_{10}H_{12}O$	 $C\equiv CCH=CHCH_2OH$	108—109 (2)	—	1,5398	1,0013	—	[936]
$C_{10}H_{14}O$	$CH_3CH=CC\equiv CCH=CHCH_2OH$	89—90 (2)	—	1,5155	0,9285	—	[936]
$C_{10}H_{14}O$	$CH_3CH=CC\equiv CCH=CHCH(OH)CH_3$	81—82 (4)	—	1,5210 ²¹	—	—	[813]
$C_{10}H_{14}O$	$CH_3CH=CC\equiv CCH=CHCH_3$	122 (46)	—	—	—	—	[813]
$C_{10}H_{14}O$	$CH_3CH=CC\equiv CCH(OH)CH=CHCH_3$	85 (0,5)	—	1,4970	—	—	[813]
$C_{10}H_{16}O$	$HC\equiv CCH=C(C_2H_5)CH(OH)C_2H_5$	127 (46)	—	—	—	—	[813]
$C_{10}H_{16}O$	$HC\equiv CCH=CC(C_2H_5)CH(OH)C_2H_5$	100—101,5 (14)	—	1,4791 ²³	—	—	[813]
$C_{10}H_{16}O$	$C_4H_9C\equiv CC(CH_3)=CHCH_2OH$	75—76 (3,5)	—	1,4858 ¹⁷	—	—	[813]
$C_{10}H_{16}O$	$C_5H_7CH(OH)C\equiv CC(CH_3)=CHCH_3$	106 (45)	—	1,4759 ²³	—	—	[813]
$C_{10}H_{16}O$	$C_4H_9C\equiv CCH=CHCH(OH)CH_3$	113—114	—	1,4833 ²²	—	—	[813]
$C_{10}H_{16}O$	$CH_3(C_2H_5)C(OH)C\equiv CC(CH_3)=CHCH_3$	117—120 (45)	—	1,4614 ²⁵	—	—	[813]
$C_{11}H_{10}O$	$C_7H_9C\equiv CCH=CHCH_2OH$	121 (2)	—	1,6144	1,0440	—	[936]
$C_{11}H_{10}O$	$HOCH_2C\equiv CCH=CHC_6H_5$	94—96 (40—5)	—	1,6173 ²⁴	—	—	[272]
$C_{11}H_{10}O$	$HOCH_2C\equiv CCH=CHC_6H_5$	108 (1)	—	1,5990	1,0380	10	[937]

Т а б л и ц а III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{12}OS$	$2-C_6H_5S-CH(OH)-C \equiv CCH=CHCH_2OH$	120 (0,2)	—	1,5757 ¹⁸	—	49	[859]
$C_{11}H_{14}O$		115—117 (2)	—	1,5595	1,0054	—	[936]
$C_{11}H_{16}O$	$C_6H_5C \equiv C-CH(OH)CH_2OH$	84 (2)	—	1,4786 ¹⁹	—	—	[813]
$C_{12}H_{12}O$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH=CHCH_2OH$	112—114 (0,4)	—	1,5689	—	60	[859]
$C_{12}H_{12}O$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH_2OH$	120 (0,4)	—	1,5493 ²⁴	—	85	[859]
$C_{12}H_{16}O$	$C_6H_5CH=CC \equiv CCH=CHCH_2OH$	98—99 (1,5)	—	1,5118	0,8999	—	[936]
$C_{12}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C=CHC \equiv CCH(OH)CH_2OH$	60 (10 ⁻⁴)	—	1,4962 ¹⁹	—	—	[813]
$C_{12}H_{16}O$	$C_6H_5C \equiv C-CH(OH)CH_2OH$	35 (10 ⁻⁴)	—	1,4774 ¹⁹	—	—	[813]
$C_{12}H_{14}O$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH=CHC_6H_5$	150—157 (0,1)	—	1,5988	—	44	[859]
$C_{12}H_{14}O$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH=CH_2$	—	—	1,5580	—	77	[859]
$C_{12}H_{14}O_2$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH=CHCH(OH)CH_3$	78 (10 ⁻⁴)	—	1,5694 ¹⁷	—	—	[813]
$C_{12}H_{14}O_2$		60 (10 ⁻⁴)	—	1,5424 ¹⁸	—	—	[813]
$C_{14}H_{18}O$	$C_6H_5CH=CC \equiv CCH=CHCH_2OH$	112—113 (1)	—	1,5001	0,8826	—	[936]

Таблица III (продолжение)

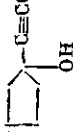
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{17}H_{14}O$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH = CHC_6H_5$	—	60—61	—	—	69	[859]
$C_{18}H_{16}OS$	$(CH_3)_2C(OH)C \equiv CC = CHC_6H_5$ SC ₆ H ₁₃	180 (1)	—	1,5792	—	76	[640]
$C_{18}H_{16}O_2$	$CH_3CH(OH)C \equiv CCH = CHOSCH_3$	62 (3)	—	1,5605	0,9110	16	[568, 942, 964]
$C_{18}H_{16}O_2$	$HOCH_2C \equiv CCH = C(CH_3)OC_6H_5$	83—85 (0,5)	—	1,5086 ²³	0,9986 ²³	50	[4052]
$C_{18}H_{16}O_2$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH = CHOSCH_3$	120 (15)	—	1,4863	0,9954	30	[29]
$C_{18}H_{16}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)C \equiv CCH = CHOSCH_3$	117 (5)	—	1,4780	0,9809	84	[29]
		64 (2)	—	1,5011	1,9800	57	[942, 964]
		110—111 (15)	—	1,5000	—	84	[827]
$C_{18}H_{16}O_2$	$HOCH_2C \equiv CCH = C(C_6H_5)OC_6H_5$	—	41	—	—	20	[4052]
$C_{18}H_{16}O_2$	$C_6H_5CH(OH)C \equiv CCH = CHOSCH_3$	93—95 (0,4)	—	—	—	31	[568]
$C_{18}H_{16}O_2$	$C_6H_5(CH_2)_2CC \equiv CCH = CHOSCH_3$ OH	147 (105)	—	1,5014	0,9751	68	[29]
$C_{18}H_{16}O_2$	 $-C \equiv CCH = CHOSCH_3$	88 (0,007)	—	1,5317	1,0502	57	[593, 964]
$C_{19}H_{16}O_2$	$HOCH_2CH_2C \equiv CCH = CHOSCH_3$	100 (2)	—	1,5025	0,9660	40	[942]
$C_{19}H_{16}O_2$	$HOCH_2C \equiv CCH = C(C_6H_5)OC_6H_5$	94—95 (0,7)	—	1,4922	0,9446 ^{2a}	—	[4053]
$C_{19}H_{16}O_2$	$HOCH_2C \equiv CCH = C(C_6H_7)OC_6H_5$	87—88 (0,5)	—	1,4919	—	49	[1052]
$C_{19}H_{16}O_2$	$CH_3CHCH_2C \equiv CCH = C(CH_3)OC_6H_5$ OH	84—85 (0,3)	—	1,4912	0,9514	74	[4053]
$C_{20}H_{18}O_2$	$C_6H_5CHC \equiv CCH = C(CH_3)OC_6H_5$ OH	90—92 (0,5)	—	1,4960	0,9578	64	[1052]

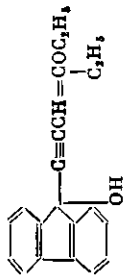
Таблица III (продолжение)

Вуutto- формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{16}O_2$	$(CH_3)_2C \equiv CCH(OH) = C(CH_3)OC_2H_5$	80 (0,7)	—	1,4891 ²⁵	—	88	[1051]
$C_{11}H_{18}O_2$		142 (8)	—	1,5300	1,0388	50	[593, 964]
$C_{11}H_{18}O_2$	$CH_3CHCH_2C \equiv CCH(OH) = COC_2H_5$	96 (0,8)	—	—	—	—	[1053]
$C_{11}H_{18}O_2$	$C_2H_5CHC \equiv CCH(OH) = COC_2H_5$	86—88 (0,5)	—	1,4890 ²⁵	—	84	[1052]
$C_{11}H_{18}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)C \equiv CCH(OH) = CHOC_2H_5$	117 (6)	—	1,4887	0,9639	63	[942, 964]
$C_{11}H_{18}O_2$	$(CH_3)_2CC \equiv CCH(OH) = COC_2H_5$	80—82 (0,5)	—	1,4907	—	79	[1052]
$C_{11}H_{18}O_2$		108—110 (0,09)	—	1,5170	1,0880	33	[593, 964]
$C_{12}H_{20}O_2$		104—106 (0,1)	—	1,5405	—	38	[598]
$C_{12}H_{20}O_2$		107 (0,2)	—	1,5311	1,0079	45	[593, 964]
$C_{12}H_{20}O_2$		114—116 (0,1)	—	1,5428	—	47	[568]

Таблица III (продолжение)

Врунто- формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	102 (37)	—	1,5235	1,0036	70	[29]
$C_{13}H_{16}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	103—105 (0,09)	—	—	—	45	[568]
$C_{13}H_{16}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	98—100 (0,4)	—	1,4871	0,9203 ²¹	63	[1054]
$C_{13}H_{16}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	88—89 (0,3)	—	1,4825	0,9116 ²²	81	[1054]
$C_{14}H_{18}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	74 (6)	—	1,5549	1,1062	36	[942, 964]
$C_{14}H_{18}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	105—106 (0,7)	—	1,5062	0,9609 ²⁸	66	[1054]
$C_{15}H_{20}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	135 (0,7)	—	1,5480 ²¹	1,030 ²¹	50	[1054]
$C_{15}H_{20}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	120 (2)	—	1,4882	0,9015	50	[942, 964]
$C_{15}H_{20}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	110 (2)	—	1,4671	—	45	[1049]
$C_{17}H_{22}O_2$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C \equiv CCH = CHOC_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	137—138 (1)	—	1,5368	0,9990 ¹⁸	56	[1054]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{13}H_{18}O_2$ $C_{13}H_{18}O_2$	$(C_6H_5)_2C(OH)C\equiv CCH=CHO(CH_2)_2C_6H_5$ $(C_6H_5)_2CC\equiv CCH=CHOC_6H_5$ 	149 (0,08) 140 (1)	—	1,5322 1,4660	0,9840 —	52 42	[593, 964] [1049]
$C_{21}H_{24}O_2$	$(C_6H_5)_2CC\equiv CCH=CHOC_6H_5$	—	102	—	—	45	[1054]
$C_{21}H_{22}O_2$	$(C_6H_5)_2CC\equiv CCH=CHOC_6H_5$	180 (0,3)	—	1,5823	1,0660 ²⁸	68	[1054]
$C_{22}H_{24}O_2$	$(C_6H_5)_2CC\equiv CCH=CHOC_6H_5$	180 (1)	—	1,5737	1,053 ²⁴	63	[1054]
Простые эфиры енинового ряда							
C_3H_6O	$CH\equiv CCH=CHOSCH_3$	40 (40) 122 (760) 63 (83) 57—58 (60) 146—120 (760) 34 (20) 35—37 (1) 30 (1)	— — -7 — — — — —	1,4770 1,4750 1,4620 1,4772 — 1,4799 1,5383 1,5075	0,9413 — 0,9400 — — 0,905 — — —	57 — 77 — — — 47 40	[118] [926] [29] [827] [50] [1043] [954] [954]
C_4H_8O	$BrC\equiv CCH=CHOSCH_3$ $ClC\equiv CCH=CHOSCH_3$						

Простые эфирные масла ряда

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_4H_6O	$HC \equiv CCH = CHOC_2H_5$	46 (20) 60—66 (50) 136—137 (760)	—	—	—	—	[632] [542] [50]
C_4H_6O	$CH_3C \equiv CCH = CHOSCH_3$	30 (14) 59 (20)	—	1,4660 1,4940	—	79	[705] [1043]
C_4H_6OS	$CH_3SC \equiv CCH = CHOSCH_3$	71 (60)	—	1,4921	0,901	—	[29]
C_7H_8BrO	$CH_3C \equiv CCHBr = CHCH_2OSCH_3$	79—81 (3)	—	1,5155	0,9242 ¹⁸	—	[950]
C_7H_8BrO	$BrC \equiv CCH = CHOC_2H_5$	56—57 (1)	—	1,5298	1,0515	33	[719]
C_7H_8ClO	$CH_3C \equiv CCH = CHCH_2OSCH_3$	49 (1)	—	1,5264	1,3445	—	[954]
$C_7H_{10}O$	$HC \equiv CCH = C(CH_3)OC_2H_5$	56—58 (3,5) 51—52 (28)	—	1,4992 1,4710 ²¹	1,0398 0,8690 ²¹	—	[719] [264, 265, 489]
$C_7H_{10}O$	$HC \equiv CCH = CHCH_2CH_2OSCH_3$	183—186 (760)	—	—	—	—	[50]
$C_7H_{10}O$	$HC \equiv CCH = CHOC_2H_5$	52 (19)	—	1,4708	—	70	[970]
$C_7H_{10}O$	$C_2H_5C \equiv CCH = CHOSCH_3$	70 (20) 74 (80)	—	1,4893	0,8870	—	[1043]
$C_7H_{10}OS$	$C_2H_5SC \equiv CCH = CHOSCH_3$	76 (1)	—	—	—	76	[29]
$C_8H_{11}ClO$	$CH_3C \equiv CCH = C(CH_3)CH_2OSCH_3$	55—57 (2)	—	1,5597	1,0174	45	[950]
$C_8H_{11}O$	$HC \equiv CCH = CHOC_4H_9$	60—60,5 (11) 176—178 (760)	—	1,5045 1,4702	1,0500 0,8662	—	[719] [117, 668]
		61,5 (12)	—	—	—	—	[50]
		56—57 (9)	—	1,4712	0,8664	—	[975]
$C_8H_{11}O$	$HC \equiv CCH = C(C_2H_5)OC_2H_5$	47—48 (14)	—	1,4659 1,4633 ²⁵	— 0,8540 ²⁵	78 53	[705, 935] [264, 265, 489]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_{12}O$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHOC_2H_5$	73—74 (14)	—	1,4800 ¹⁹	0,8710 ¹⁹	—	[1041, 1042]
$C_6H_{12}O$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHONH_2$	83 (20) 75 (70)	—	1,4849	8,879	—	[1043] [29]
$C_6H_{12}O_2$	$HC \equiv CCH = CHO(CH_2)_3CH_2OH$	80—81 (0,2)	—	1,5020	1,0099	15	[706]
$C_6H_{12}OS$	$C_6H_5SC \equiv CCH = CHONH_2$	88—89 (2)	—	1,5476	0,9940	76	[950]
$C_6H_{12}DO$	$DC \equiv CCH = C(C_2H_5)OC_2H_5$	56—57 (11)	—	1,4620	0,8610 ²⁶	43	[1054]
$C_6H_{12}O$	$HC \equiv CCH = C(C_2H_5)OC_2H_5$	56—57 (11)	—	1,4650 ²¹	0,8533 ²¹	—	[264, 265, 489]
$C_6H_{12}O$	$HC \equiv CCH = C(C_2H_5-i)OC_2H_5$	56—56,5 (18)	—	1,4620	0,8491	51	[264, 489]
$C_6H_{12}O$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHOC_2H_5$	84—85 (15)	—	1,4780 ¹⁹	0,8750 ¹⁹	38	[1041, 1042]
$C_6H_{12}O$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHONH_2$	95—97 (20)	—	1,4821	0,872	—	[1043]
$C_6H_{12}O$	$i-C_4H_9C \equiv CCH = CHONH_2$	55 (4)	—	1,4760	0,8325	—	[956a]
$C_6H_{12}O_2$	$(CH_3)_2C(ONH_2)C \equiv CCH = CHONH_2$	56—57 (1,5)	—	1,4735	—	56	[1050]
$C_6H_{12}OS$	$C_6H_5SC \equiv CCH = CHONH_2$	99 (0,5)	—	1,5402	0,9822	38	[950]
$C_{10}H_{12}O$		92—93 (4)	—	1,5515	—	63	[594]
$C_{10}H_{12}O$	$HC \equiv CCH = CHOC_6H_{11-cyclo}$	85—86 (9)	—	1,5035	0,9463	40	[117]
$C_{10}H_{12}NO$		100—102 (15) 110 (3)	—	—	—	—	[668] [966]
$C_{10}H_{12}NO_2$	$O < \text{cyclohexene} > NCH_2C \equiv CCH = CHONH_2$	124 (2)	—	—	—	23	[966]
$C_{10}H_{12}O$	$C_6H_{11}C \equiv CCH = CHONH_2$	110 (20)	—	1,4800	0,867	—	[1043]
$C_{11}H_{12}O$	$HC \equiv CCH = CHONH_2C_2H_5$	104—104,5 (3)	—	1,5620	1,0219	51	[123, 668, 891]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жид. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}O$		105 (4)	—	1,5523	—	84	[594]
$C_{11}H_{11}OSi$	$(CH_3)_2SiC \equiv CCH = CHOC_6H_5$	110—112 (4,5)	—	1,4895	0,8589	51	[975]
$C_{11}H_{10}O$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHOC_6H_5$	123—125 (20)	—	1,4780	0,865	—	[1043]
$C_{11}H_{10}NO$	$CH_3C \equiv CCH = CHOC_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$	120—125 (20)	—	1,4870	—	40	[640]
$C_{12}H_{12}O$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHOC_6H_5$	108—110 (0,2) 106 (2)	—	1,5480 ¹⁹ 1,5958	0,9910 ¹⁹ —	15 70	[1042] [640]
$C_{12}H_{14}O$		113 (4)	—	1,5510	—	64	[594]
$C_{12}H_{10}O$	$HC \equiv CCH = CHOC_6H_5$	67,5 (1)	—	1,4630	0,8500	50	[970]
$C_{11}H_{14}O$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHOC_6H_5$	125 (4)	—	1,5762	—	65	[640]
$C_{11}H_{10}O$	$HC \equiv CCH = CHOC_6H_5$, α - β	130,5 (4)	—	1,5268	0,9945	60	[117, 668]
$C_{11}H_{10}O$	$HC \equiv CCH = CHOC_6H_5$, α - β	122 (4)	—	1,4660	0,8554	60	[970]
$C_{11}H_{10}OSi$	$(C_2H_5)_2SiC \equiv CCH = CHOC_6H_5$	105—106 (7)	—	1,4895	0,8886	52	[975]
$C_{11}H_{10}O^{2-n}$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHOC_6H_5$	107—108 (0,5)	—	1,5098	1,1760	98	[929]
$C_{12}H_{14}O_2$	$C_6H_5C \equiv CCH = C-C(CH_3)_2$	—	107	—	—	40	[640]
$C_{14}H_{14}NO$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHOC_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$	110—115 (1,5)	—	1,5698	—	52	[640]
$C_{17}H_{14}OSn$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHOC_6H_5$	148—149 (1)	—	1,5038	1,1467	83	[929]
$C_{20}H_{18}OSn$	$(C_4H_9)_2SnC \equiv CCH = CHOC_6H_5$	165—165,5 (1)	—	1,4987	1,0902	70	[929]
$C_{21}H_{14}NO$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHOC_6H_5CH_2N(C_4H_9)_2$	120—125 (1,5)	—	1,5430	—	56	[640]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кап., °С (жм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Екиновые кислоты и их эфиры							
$C_4H_6O_2$	$HC \equiv CSH = CHCOOH$	—	94	—	—	—	[272]
$C_4H_6O_2$	$HC \equiv CSH = CHCOOSH$	54 (34)	19—20	1,4820 ²¹	—	—	[272]
$C_4H_6O_2$	$HC \equiv CSH = C(CH_3)COOH$	—	72—73	—	—	—	[4153]
$C_4H_6O_2$	$HOOC - C \equiv CSH = CHCH_2OH$	—	137	—	—	—	[272]
$C_4H_6O_2$	$CH_3OOC \equiv CSH = CHCOSH$	140 (7)	—	1,5208	—	60	[956]
$C_4H_6O_4$	$HOOC \equiv CSH = CHCH = CHCOOH$	—	—	—	—	—	—
	<i>транс, транс</i>	—	—	—	—	—	—
$C_4H_{10}O_2$	$HOOC \equiv CSH = C(CH_3)OC_2H_5$	—	150	—	—	—	[881]
$C_4H_{10}O_2$	$C_4H_9OOC \equiv CSH = CHCOSH$	—	89,5—90	—	—	—	[4052]
		131 (2)	—	—	—	17	[967]
$C_4H_{10}O_2$	$HOOC \equiv CSH = C(C_2H_5)OC_2H_5$	—	—	—	—	—	—
$C_4H_{10}O_2$	$C_4H_9OOC \equiv CSH = CHOC_2H_5$	145 (2)	—	1,4920	—	65	[956]
$C_4H_{10}O_2$	$CH_3OOC \equiv CSH = CHCH = CHCOOSH$	150 (17)	80,5	—	—	—	[1052, 1054]
	<i>цис</i>	—	—	1,4921	—	63	[956]
	<i>транс</i>	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{18}O_2$	$HC \equiv CC \equiv CSH = CHCOOSH$	—	56—57	—	—	—	[881]
	$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ H_3C \end{array}$	—	114—115	—	—	45	[881]
$C_{10}H_{18}O_2$	$HOOC \equiv CSH = C(C_2H_5)OC_2H_5$	—	61—61,5	—	—	—	[350]
$C_{11}H_{18}O_2$	$HC \equiv CC \equiv CSH = CHCOOC_2H_5$	—	92	—	—	—	[4052]
	$\begin{array}{c} H_3C \\ \\ H_3C \end{array}$	—	—	—	—	—	—
	<i>цис</i>	—	42	—	—	—	[350]
	<i>транс</i>	—	43—43,5	—	—	—	[350]
	Смесь изомеров	45—55 (0,06)	—	—	—	—	[350]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Ениновые кетоны, альдегиды и ацетали							
C_4H_6O	$HC \equiv CCH = CHCOCH_3$	60—63 (20)	—	1,4954 ¹⁶	—	—	[874]
C_4H_8O	$HC \equiv CCH = C(CH_3)CHO$	48—49 (24)	—	—	—	—	[1153]
C_4H_8O	$HC \equiv CC(CH_3)_2 = C(CH_3)CHO$	25—30 (2)	—10	1,5080	1,5424	—	[350]
$C_4H_{10}O_2$	$HC \equiv CCH = CHCOCH_2CH(OH)CH_3$	56—60 (0,3)	—	1,5110	—	—	[854]
$C_{10}H_{18}O_2$	$2-C_4H_9O-COC \equiv CCH = CHCH_3$	130 (0,05)	—	1,5924 ²³	—	74	[859]
$C_{10}H_{18}OS$	$2-C_4H_9S-COC \equiv CCH = CHCH_3$	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{14}O_2$	$HC \equiv CCH = CHCOCH(CH_3)CH(OH)C_2H_5$	140—160 (0,05)	—	1,6287 ²²	—	90	[859]
$C_{10}H_{14}O_2$	$(C_2H_5O)_2CHC \equiv CCH = CHCOCH_3$	55—56 (0,45)	—	1,5020	—	—	[854]
$C_{11}H_{16}O_3$	$2-C_4H_9S-COC \equiv CCH = C(CH_3)_2$	124—125 (12)	—	—	—	32	[965]
$C_{13}H_{18}O$	$C_4H_9COC \equiv CCH = CHCH_3$	—	—	1,6280 ¹⁷	—	56	[859]
$C_{13}H_{18}O$	$C_4H_9COC \equiv CC(CH_3) = CH_2$	150 (0,05)	—	—	—	61	[859]
$C_{13}H_{18}O$	$C_2H_5COC \equiv CCH = CHC_2H_5$	110 (0,3)	—	1,5657	—	83	[859]
$C_{13}H_{18}O$	$C_2H_5COC \equiv CCH = CHC_2H_5$	75—90 (10 ⁻³)	—	1,6205 ²²	—	34	[859]
$C_{13}H_{18}O$	$C_4H_9COC \equiv CCH = C(CH_3)_2$	100 (0,05)	—	1,6000 ¹⁹	—	68	[859]
$C_{13}H_{18}O_2$	$(C_2H_5O)_2CHC \equiv CCH = CHCOCH_3$	133 (3)	—	1,4698	0,9422	70	[988]
		77 (9·10 ⁻⁴)	—	1,4690	—	—	[634]
$C_{10}H_{18}O_2$	$(C_2H_5O)_2CHC \equiv CCH = CHCOCH_2C_2H_5$	119—120 (0,01)	—	1,5247	1,1242	61	[968, 1039]
$C_{17}H_{24}O$	$C_4H_9COC \equiv CCH = CHC_2H_5$	—	59—60	—	—	57	[859]
$C_{17}H_{22}O_2$	$(C_2H_5O)_2CHC \equiv CCH = CHO(CH_2)_2C_2H_5$	142 (7·10 ⁻³)	—	1,5223	1,0202	45	[634, 968]
$C_{17}H_{20}O_4$	$(C_2H_5O)_2CHCH_2CHC \equiv CCH = CHCOCH_3$ OC_2H_5	109—110 (9·10 ⁻³)	—	1,4600	0,9557	—	[1039]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_{10}O_2$	$(C_2H_5O)_2CHCH_2[CH_2CH(OC_2H_5)]_2CHC\equiv C-CH=CHOC_2H_5$	126 (5·10 ⁻³)	—	1,4520	0,9921	—	[1039]
Ениновые амины, нитрилы и нитросоединения							
C_4H_5N	$HC\equiv CCH=CHCN$	60—80 (12)	—	—	—	—	[533]
C_4H_7N	$CH_3C\equiv CC(CH_3)=CHCN$	45 (1,5—2)	—	1,5025	0,9065	70	[937a]
$C_4H_7NO_2$	$C_4H_7C\equiv CCH=CHNO_2$	68,5—70 (15)	—	1,5330	1,0605	41	[1046]
$C_7H_{11}N$	$CH_3C\equiv CCH=CHN(CH_3)_2$	52—53 (5)	—	1,5380	0,8690	53	[699]
$C_7H_{11}NS$	$CH_3SC\equiv CCH=CHN(CH_3)_2$	92—95 (2)	—	1,6180	1,0585	39	[699]
C_6H_9NO	$HC\equiv CCH=CHN<\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}>\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}>C=O$	—	78,5—79	—	—	15	[710]
		—	96,8—97,2	—	—	41	[710]
$C_6H_{11}N$	$HC\equiv CCH=CHN<\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}>\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}>$	64 (1,5)	—	1,5683	0,9141	51	[654]
$C_6H_{11}NO$	$HC\equiv CCH=CHN<\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}>\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}>C=O$	74 (1,5)	—	1,5626	1,0432	59	[654]
$C_6H_{11}NO_2$	$(CH_3)_2CC\equiv CCH=CHNO_2$	53—54 (15)	—	1,5109	0,9806	57	[1046]
$C_6H_{11}N$	$CH\equiv CCH=CHNHC_2H_5$	50 (14)	—	1,4895	—	55	[653a]
$C_6H_{11}N$	$HC\equiv CCH=CHN(C_2H_5)_2$	80 (15)	—	1,5177	0,8570	70	[654]
$C_6H_{11}N$	$HC\equiv CCH=CHN(C_2H_5)_2$	89 (15)	—46	1,5236	—	1—5	[654]
	цис	{66—68 (9)}	—	1,5177	0,8570	60	[650]
	транс	{75—82 (12)}	—	1,5089	—	—	[651]
	Смесь изомеров	83 (22)	—	1,5177	—	—	[645]
		{42—45 (3)}	—	—	—	—	[648]

Т а б л и ц а III (продолжение)

Взвеш.- формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{13}N$	$C_8H_9C \equiv CCH = CHN(CH_3)_2$	70—72 (4)	—	1,5260	0,8627	—	[699]
$C_8H_{13}NO$	$(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH = CHOCH_3$	92—93 (12)	—	—	—	66	[966]
$C_8H_{13}NS$	$C_8H_9SC \equiv CCH = CHN(CH_3)_2$	94—98 (2)	—	1,5042	1,0312	46	[699]
$C_8H_{11}N$	$(CH_3)_2CHC \equiv CC(CH_3) = CHCN$	49 (3)	—	1,4880	0,8662	52	[937a]
$C_8H_{12}N$	$HC \equiv CCH = CHN < \text{цикл} >$	62 (1)	—	1,5529	0,9401	54	[654]
$C_8H_{12}N_2$	$(CH_3)_2NCH_2C \equiv CCH = CHN(CH_3)_2$	68—69 (0,5)	—	1,5339	—	30	[666]
$C_8H_{17}NSi$	$(CH_3)_2SiC \equiv CCH = CHN(CH_3)_2$	63—64 (2)	—	1,5272	0,8541	40	[944]
$C_{10}H_{13}N$	$HC \equiv CCH = CHN(CH_2CH = CH_2)_2$	94 (10)	—	1,5364	0,8897	70	[652]
$C_{10}H_{13}N$	$C_4H_9C \equiv CC(CH_3) = CHCN$	79—81 (1)	—	1,4920	0,8847	—	[937a]
$C_{10}H_{17}NO$	$HC \equiv CCH = CHO(CH_2)_5N(C_2H_5)_2$	98 (10)	—	1,4832	0,9014	80—90	[122, 124, 645, 668]
$C_{10}H_{17}NO$	$(C_2H_5)_2NCH_2C \equiv CCH = CHOCH_3$	112 (12)	—	—	—	51	[966]
$C_{11}H_{15}NSi$	$(CH_3)_2SiC \equiv CCH = CHN(C_2H_5)_2$	67—69 (2)	—	1,5218	0,8642	—	[944]
		98 (3)	—	1,5125	0,8511	38	[573]
$C_{11}H_{15}NO$		148—151 (0,3)	—	1,5575	0,9995	42	[699]
$C_{12}H_{13}N$	$HC \equiv CCH = CHN(C_4H_9)_2$	115 (8)	—	1,5024	0,8499	60	[650]
$C_{12}H_{13}NSi$	$(CH_3)_2(C_2H_5)SiC \equiv CCH = CHN(C_4H_9)_2$	117 (2)	—	1,5150	0,8562	35	[573]
$C_{12}H_{13}NSn$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHN(CH_3)_2$	79—80 (0,03)	—	1,5427	1,1732	35	[928]
$C_{13}H_{15}NO$	$(C_2H_5)_2NCH_2C \equiv CCH = CHOCH_2H_5$	130—130,5	—	1,4782	0,8854	65	[634]
$C_{13}H_{15}NO_2$	$(CH_3)_2CC \equiv CCH = CHN(CH_3)_2$ 	83—84 (0,5)	—	1,5084	—	—	[666]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}N_2$	$(C_2H_5)_2NCH_2C\equiv CCH=CHN(C_2H_5)_2$	89—90 (0,35)	—	1,5159	—	—	[666]
$C_{10}H_{17}N$	$C_4H_9C\equiv CCH=CHN(C_2H_5)_2$	148—150 (2)	—	1,6820	—	70	[640]
$C_{11}H_{14}N$	$HC\equiv CCH=CHN(C_2H_5)_2$	139 (7)	—	1,4992	0,8474	65	[650]
$C_{14}H_{18}NS_1$	$(C_2H_5)_2SiC\equiv CCH=CHN(C_2H_5)_2$	137 (2)	—	1,5191	0,8727	36	[573]
$C_{11}H_{18}NO$	$(C_2H_5)_2NCH_2C\equiv CCH=CHOC_2H_5$	159 (3)	—	1,5345	0,9786	30	[634]
$C_{11}H_{17}NO$	$(C_2H_5)_2C(OH)C\equiv CCH=CHN(CH_3)_2$	121—124 (4)	—	1,5290	0,9557	54	[699]
$C_{11}H_{17}NO$	$(C_2H_5)_2NCH_2C\equiv CCH=CHOC_2H_5$	174—174,5 (23)	—	1,5108	0,9657	57	[634]
Енинные серосодержащие соединения							
C_4H_6S	$HC\equiv CCH=CHSCH_3$	54 (15)	—	1,5578	0,9763	50	[669]
C_4H_7BrS	$BrC\equiv CCH=CHSC_2H_5$	—	—	1,6018	—	35	[954]
C_4H_7OS	$HC\equiv CCH=CHSCH_2CH_2OH$	93 (0,01)	—	—	1,107	—	[667]
C_4H_8S	$HC\equiv CCH=CHSC_2H_5$	65—65,5 (17)	—	1,5468	0,9516	58	[121]
		63—64 (14)	—	1,5449	0,9581	62—70	[669, 706]
$C_7H_{11}S$	$HC\equiv CCH=CHSC_2H_5$	66—68 (6)	—	1,5340	0,9383	70—75	[669]
		56 (2)	—	—	—	—	[706]
$C_7H_{10}S$	$HC\equiv CCH=CHSC_2H_5$	80—80,5 (22)	—	1,5283	0,9256	61	[941]
		65—66 (11)	—	—	—	74	[669], [667]
$C_8H_{10}S_2$	$CH_3S\equiv CCH=CHSC_2H_5$	90—93 (0,5)	—	1,6265	1,0855	52	[953]
$C_8H_{12}OS$	$HOCH_2CH_2C\equiv CCH=CHSC_2H_5$	125 (5)	—	1,5360	1,1122	18	[943]
$C_8H_{11}OS$	$CH_3CH(OH)C\equiv CCH=CHSC_2H_5$	98 (2)	—	1,5583	0,9620	32	[943]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кпл., °С (из рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_{11}S$	$HC \equiv CCH = CHSC_2H_5$	73—75 (3)	—	1,5240	0,9130	72—80	[669, 706], [993]
$C_4H_{11}S$	$HC \equiv CCH = CHSC_2H_5$	63—64 (12)	—	1,5212	0,9154	76—82	[669, 706]
$C_4H_{11}S_2$	$C_2H_5SC \equiv CCH = CHSC_2H_5$	104—106 (0,5)	—	1,6080	1,0680	54	[953]
$C_4H_{11}O_2S$	$HC \equiv CCH = CHCH_2S(CH_3)_2COOCH_3$	76—77 (0,1)	—	—	1,074	—	[667]
$C_4H_{11}OS$	$(CH_3)_2C(OH)C \equiv CCH = CHSC_2H_5$	87 (2)	—	1,5390	1,1014	71	[943, 964]
$C_4H_{11}S_2$	$C_2H_5SC \equiv CCH = CHSC_2H_5$	117—119 (0,5)	—	1,5908	1,0522	46	[953]
$C_4H_{11}SSi$	$HC \equiv CCH = CHS(CH_3)_2Si(CH_3)_3$	85—87 (3)	—	1,5170	0,9137	74	[671, 929]
$C_{10}H_{16}S$	$HC \equiv CCH = CHSC_2H_5$	92—92,5 (2)	—	1,6298	1,0739	31	[123, 668]
$C_{10}H_{14}OS$	$CH_3C(OH)C \equiv CCH = CHSC_2H_5$	110 (2)	—	1,5486	0,9360	38	[943, 964]
$C_{10}H_{14}OS$	$CH_3CH = CHCH(OH)C \equiv CCH = CHSC_2H_5$	130 (3)	—	1,5700 (17)	0,9800	21	[568, 943, 964]
$C_{10}H_{16}OS$	$C_2H_5CH(OH)C \equiv CCH = CHSC_2H_5$	116 (2)	—	1,5460	0,9750	57	[568, 943, 964]
$C_{10}H_{16}O_2S$	$HOCH_2CH_2C(OH)(CH_3)C \equiv CCH = CHSC_2H_5$	125 (0,08)	—	1,5398	—	40	[593, 964]
$C_{10}H_{16}SSi$	$HC \equiv CCH = CHS(CH_3)_2Si(CH_3)_3$	80 (1,5)	—	1,5115	0,9042	78	[671, 929]
$C_{10}H_{16}SSi$	$HC \equiv CCH = CHSCH_2Si(CH_3)_3CH_3$	104—106 (4)	—	1,5221	0,9262	72	[671, 929]
$C_{11}H_{18}OS_2$	$2-C_4H_9S-CHC \equiv CCH = CHSC_2H_5$	145—148 (0,15)	—	1,6030	—	35	[568]
$C_{11}H_{18}OS$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ \text{---}C \equiv CCH = CHSC_2H_5 \\ \\ OH \end{array}$	127 (3)	—	1,5629	1,0494	79	[593, 964]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}OS$		86 (18)	—	1,5155	0,9914	41	[943, 964]
$C_{11}H_{12}O_2S$		127 (4) 85—87 (7·10 ⁻³)	—	1,5125 1,5120	0,9908 —	59 —	[634, 968] [1039]
$C_{12}H_{14}OS$		124—126 (0,1)	—	1,5722	—	69	[568]
$C_{12}H_{14}OS$		134 (4)	38—39	1,5621	—	79	[593, 964]
$C_{12}H_{10}O_2S$		121 (0,06)	—	1,5368	—	54	[593, 964]
$C_{12}H_{14}S$		—	55	—	—	—	[151a]
$C_{14}H_{16}OS$		132—133 (0,15)	—	1,5643	—	69	[568]
$C_{14}H_{16}OS$		122 (0,07)	58—60	1,5550 (21)	—	65	[593, 964]
$C_{14}H_{16}O_2S$		147 (4)	—	1,5045	0,9713	80	[634, 968]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}OS$	$(C_2H_5)_2C(OH)C \equiv CCH = CHSC_2H_5$	112 (4)	—	1,5175	0,9573	53	[943, 964]
$C_{11}H_{14}SSi$	$HC \equiv CCH = CHS(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	110—112 (1)	—	1,5155	0,9171	20	[671, 929]
$C_8H_{10}S$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHSC_2H_5$	164 (2)	—	1,6210	—	75	[640]
$C_{11}H_{14}OS$	$(C_2H_5)_2C(OH)C \equiv CCH = CHSC_2H_5$, i	97 (0,09)	—	1,5170	0,9265	58	[593, 964]
$C_{11}H_{14}S$	$HC \equiv CCH = CHSC_{10}H_{17}$, n	56 (0,08)	—	1,5018	0,8975	82	[700]
$C_{11}H_{14}OS_2$	$(C_4H_9S)_2CHCH_2CH - C \equiv CCH = CHSC_2H_5$ OC_2H_5	—	—	1,5440	1,0368	—	[1039]
$C_{11}H_{14}O_2S_2$	$C_2H_5SCHCH_2CHC \equiv CCH = CHSC_2H_5$ C_2H_5O OC_2H_5	—	—	1,5312	—	—	[1039]
$C_{11}H_{14}O_2S$	$(C_2H_5O)_2CHCH_2CHC \equiv CCH = CHSC_2H_5$ OC_2H_5	112—113 (6·10 ⁻³)	—	1,4932	0,9921	—	[1039]
$C_{11}H_{16}S$	$C_6H_5C \equiv CCH = CHSC_2H_5$, n	180 (3)	—	1,5892	—	43	[640]
$C_{11}H_{14}OS_4$	$(C_2H_5S)_2CHCH_2CHCH_2CHC \equiv CCH = CHSC_2H_5$ C_2H_5S OC_2H_5	—	—	1,5414	1,0473	—	[1039]
$C_{11}H_{12}S$	$p-CH_3C_6H_4C \equiv CCH = C - SCH_2C_6H_5$ $C_6H_4CH_2$, p	—	91	—	—	—	[151a]
$C_{11}H_{14}O_2S$	$(C_2H_5O)_2CHCH_2CHCH_2CHC \equiv CCH = CHSC_2H_5$ C_2H_5O OC_2H_5	126 (3·10 ⁻³)	—	1,4890	1,0413	—	[1039]
$C_{11}H_{12}O_2S$	$p-CH_3OC_6H_4C \equiv CCH = C - SCH_2C_6H_5$ $C_6H_4OCH_2$, p	—	73	—	—	—	[151a]

Таблица III (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Элементоорганические соединения винного ряда							
$C_7H_{10}Se$	$HC \equiv CCH = CHSeC_2H_5$	59,5—60 (3,5)	—	1,5510	1,2904	—	[647]
$C_8H_{14}Br_2Si$	$C_2H_5C \equiv CBr = CBrSi(CH_3)_3$	71—72 (0,5—0,7)	—	1,5573	1,4507	40	[574]
$C_{10}H_{14}Br_2Si$	$C_2H_5C \equiv CCB r = CBrSi(CH_3)_3$	82—83 (0,5—0,7)	—	1,5588	1,4483	42	[574]
$C_{10}H_{14}Sn$	$HC \equiv CCH = CHSn(C_2H_5)_3$	50—51 (2)	—	1,5062	1,2306	—	[473]
$C_{11}H_{18}SSn$	$(CH_3)_3SnC \equiv CCH = CHSC_4H_9$	125,5 (3)	—	1,5482	1,2441	73	[977]
$C_{10}H_{14}Sn$	$C_2H_5C \equiv CCH = CHSn(C_2H_5)_3$	88—89 (2)	—	1,5093	1,1757	—	[473]
$C_{10}H_{18}SSn$	$(C_2H_5)_3SnC \equiv CCH = CHSC_4H_9$	132 (1,5)	—	1,5170	0,9101	42	[977]
$C_{10}H_{18}HgS_2$	$Hg(C \equiv CCH = CHSC_4H_9)_2$	—	115— 115,2	—	—	93	[644]
$C_{10}H_{18}Ge$	$CH_3 = C(CH_3)C \equiv CCH = CC(CH_3) = CH_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Ge(C_2H_5)_3$	121 (2)	—	1,5100	1,0560	7	[797]
$C_{10}H_{18}Si$	$CH_3 = C(CH_3)C \equiv CCH = CC(CH_3) = CH_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Si(C_2H_5)_3$	96 (3)	—	1,4976	0,8799	18	[836]
$C_{10}H_{18}Ge$	$(C_2H_5)_3GeC \equiv CCH = C(C_2H_5)C_2H_5$	107—108 (1)	—	1,4885	1,9763	—	[460]
$C_{10}H_{18}GeO_2$	$(CH_3)_3C(OH)C \equiv CCH = CC_2(OH)(CH_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Ge(C_2H_5)_3$	152 (2)	—	1,4990	1,0630	—	[797]
$C_{10}H_{18}O_2Si$	$(CH_3)_3CC \equiv CCH = CC(OH)(CH_3)_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OH$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Si(C_2H_5)_3$	121 (2)	—	1,4890	0,9225	59	[836]
$C_{11}H_{18}O_2Si$	$(CH_3)_3CC \equiv CCH = CC(OH)CH_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OH$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad Si(C_2H_5)_3$	129 (2)	—	1,4920	0,9251	53	[836]

Таблица III (продолжение)

Взвешенная формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{17}H_{14}OSn$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHOC_2H_5$	148—149 (1)	—	1,5038	1,1467	82	[977]
$C_{17}H_{14}SSn$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHSC_2H_5$	171,5 (2)	—	1,5321	1,1370	72	[977]
$C_{17}H_{14}NSn$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHN(C_2H_5)_2$	156—157 (3)	—	1,5105	1,1590	50	[977]
$C_{18}H_{16}Ge$	$CH_3CH = CC \equiv CCH = CC(C_2H_5) = CHCH_3$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad Ge(C_2H_5)_2$	125 (2)	—	1,5260	1,0309	9	[797]
$C_{18}H_{16}Si$	$CH_3CH = CC \equiv CCH = CC(C_2H_5) = CHCH_3$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad Si(C_2H_5)_2$	113 (4)	—	1,5100	0,8822	24	[836]
$C_{18}H_{16}GeO$	$CH_3-C \equiv CCH = CC(C_2H_5) = CHCH_3$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OH \quad \quad \quad Ge(C_2H_5)_2$	146—148 (2)	—	1,5200	1,0428	56	[797]
$C_{18}H_{16}SiO$	$CH_3-C \equiv CCH = CC(C_2H_5) = CHCH_3$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OH \quad \quad \quad Si(C_2H_5)_2$	122 (2)	—	1,4920	0,9043	17	[836]
$C_{18}H_{16}GeO_2$	$CH_3-C \equiv CCH = CC(OH)CH_3$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad C_2H_5 \quad \quad \quad Ge(C_2H_5)_2$	164 (2)	—	1,4964	1,0534	70	[797]
$C_{18}H_{16}HgS_2$	$Hg(C \equiv CCH = CHSC_2H_5)_2$	—	167,5—168	—	—	75	[546]
$C_{19}H_{18}OSn$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHOC_2H_5$	165—165,5 (1)	—	1,4987	1,0902	70	[977]
$C_{20}H_{20}NSn$	$(C_2H_5)_2SnC \equiv CCH = CHN(C_2H_5)_2$	170 (2)	—	1,5010	1,1414	51	[977]

Таблица III (окончание)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{22}H_{14}O_2Si_3$	$\begin{array}{c} (CH_3)_2CC\equiv CCH=CC(OH)(CH_3)_2 \\ \\ (C_2H_5)_2SiO \\ \\ Si(C_2H_5)_3 \end{array}$	149 (3)	—	1,4832	0,9068	32	[837]
$C_{22}H_{14}GeO_2Si$	$\begin{array}{c} (CH_3)_2CC\equiv CCH=CC(OH)(CH_3)_2 \\ \\ (C_2H_5)_2SiO \\ \\ Ge(C_2H_5)_3 \end{array}$	172 (3)	—	1,4940	1,0027	27	[797]
$C_{22}H_{14}GeO_2Si$	$\begin{array}{c} CH_3(C_2H_5)CC\equiv CCH=CC(C_2H_5)(OH)CH_3 \\ \\ (C_2H_5)_2SiO \\ \\ Ge(C_2H_5)_3 \end{array}$	167 (1)	—	1,5100	1,0305	40	[797]
$C_{22}H_{14}O_2Si_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - C\equiv CCH = C - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ (C_2H_5)_2SiO \qquad OH \\ \\ Si(C_2H_5)_3 \end{array}$	198 (2)	—	1,5080	0,9604	24	[837]
$C_{22}H_{16}O_2Si_3$	$\begin{array}{c} Si(C_2H_5)_3 \\ \\ (CH_3)_2CC\equiv CCH=CC(C_2H_5)_2 \\ \\ (C_2H_5)_2SiO \\ \\ OSi(C_2H_5)_3 \end{array}$	162 (3)	—	1,4800	0,8947	18	[837]
$C_{24}H_{16}O_2Si_4$	$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2SiO \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - C\equiv CCH = C - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ (C_2H_5)_2SiO \qquad Si(C_2H_5)_2SiO \\ \\ Si(C_2H_5)_3 \end{array}$	223 (2)	—	1,5030	0,9536	17	[837]

Соединения диенового ряда

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Углеводороды и галогенпроизводные							
C_4Br_2 C_4Cl_4	$CBBr_2=CBBr-CBr=CBBr$ $CCl_4=CCl-CCl=CCl_4$	— 214 (755) 57,5—58 (2) 58—60 (2,5)	114 — — —	— 1,5540 1,5542 —	— — — —	— 67 — —	[13] [535] [535] [535]
	$CJ_2=CJ-CJ=CJ$ $CHCl=CCl-CCl=CHCl$ $CHBr=CH-CH=CHBr$ $C_4H_5CH=CHCH=CHC_4H_9$ $C_6H_5CBr=CBBrCBBr=CBBrC_6H_5$ $C_6H_5CH=CHCH=CHC_6H_5$	— — — 215 (760) 210 (760) 64—65 (0,5) — 59—60,5 (10) 59—60 (10) 120 (3) — 70—70,5 150—151	— — — — — 165,5—166,5 — — — 173 — — —	— — — 1,5542 1,5531 — — 1,5340 1,5625 — — — — —	— — — 1,6820 — — — 1,5086 1,8964 — — — — —	— — — — — — 88 ~18 42 77 — — — — —	[13] [535] [535] [535] [1154] [1155] [1155], (1156) [13] [532] [717] [757] [736]
C_4I_4 $C_4H_2Cl_4$ $C_4H_4Br_2$ C_4H_8 $C_6H_{10}Br_2$ $C_{10}H_{16}$	$CJ_2=CJ-CJ=CJ$ $CHCl=CCl-CCl=CHCl$ $CHBr=CH-CH=CHBr$ $C_4H_5CH=CHCH=CHC_4H_9$ $C_6H_5CBr=CBBrCBBr=CBBrC_6H_5$ $C_6H_5CH=CHCH=CHC_6H_5$ <i>цис, транс</i> <i>транс, транс</i> <i>цис, цис</i>	— — — 215 (760) 210 (760) 64—65 (0,5) — 59—60,5 (10) 59—60 (10) 120 (3) — 70—70,5 150—151	— — — — — 165,5—166,5 — — — — 173 — — —	— — — 1,5542 1,5531 — — 1,5340 1,5625 — — — — —	— — — 1,6820 — — — 1,5086 1,8964 — — — — —	— — — — — — 88 ~18 42 77 — — — — —	[13] [535] [535] [535] [1154] [1155] [1155], (1156) [13] [532] [717] [757] [736]
$C_{10}H_{16}$ $C_{10}H_{18}$ $C_{11}H_{18}Br_2$ $C_{11}H_{14}Br_2O_2$	$C_6H_{11}CH=CHCH=CHC_6H_{11}$ <i>цикло</i> $C_6H_9CH=CHCH=CHC_6H_{11}$ $C_6H_5(CBr=CBBr)_2C_6H_5$ $[C_6H_5CH(OH)CBBr=CBBr]_2$	— — ~100 (0,1) 120 (0,01)	— — — 237 166	— — — — —	— — — — —	— — — — —	[36] [36] [757] [36] [757] [757] [736] [736]

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Диеновые спирты, гликоли и их производные							
C_4H_8O	$CH_2=CHCH=CH-CH_2OH$	34—40 (1,5)	—	1,4770— 1,4893	—	—	[272]
$C_6H_{10}O_2$	$CH_3(OH)CH=CHCH=CHCH_2OH$	95—97 (100)	—	1,4902 ¹⁸	—	—	[272]
$C_7H_{12}O$		44—46 (2,5)	—	1,4990	—	45	[970]
$C_7H_{12}O$		91—93 (0,03)	—	—	—	—	[970]
$C_8H_{10}O_4$	$CH_3=CHCH=CHC(OH)(CH_3)_2$	110—114 (0,3)	—	1,5288	—	—	[970]
	$CH_3OCOSCH=CHCH=CHOCOSCH_3$	61—62 (23)	—	1,4560	0,8649	55	[592]
	чис, чис	—	101—102	—	—	13	[4028]
	чис, транс	—	34—36	—	—	~70	[4028]
$C_8H_{14}O$	$CH_2=CHCH=CHCH(OH)C_2H_5$	—	103—104	—	—	—	[4028]
$C_8H_{14}O$	$CH_3CH=CHCH=CHC(OH)(CH_3)_2$	40—41 (1)	—	1,4508	—	77	[592]
		76 (8)	—	1,4464	0,8825	~90	[59]
		80 (21)	—	—	—	—	[59]
$C_8H_{14}O_2$	$CH_2=CHCH=CHC(CH_3)_2OCOSCH_3$	75—75,5 (21)	—	1,4575	0,9407	61	[592]
$C_{10}H_{16}O_4$	$CH_3OCOSCH_2(CH=CH)_2CH_2OCOSCH_3$	90—93 (0,5)	—	1,4650	—	—	[970]
$C_{10}H_{16}O_2$	$(CH_3)_2CCH=CHCH=CHC(OH)(CH_3)_2$	—	—	—	—	—	—
	OH	—	—	—	—	—	—
	транс, транс	—	117—118	—	—	73	[593]
	чис, чис	—	—	—	—	(общий)	—
		98—99 (2)	—	1,4800	—	48	[592, 593], [793, 817]
$C_{11}H_{18}O_2$	$C_6H_5CHCH=CHCH=CHCH_2CH_2OH$	—	103—104	—	—	—	[565]

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}O_2$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{OH})\text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array} $	—	114—115	—	—	—	[815]
$C_{30}H_{34}O_4$	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCH}=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{OH} \end{array} $	—	147	—	—	—	[565]
Простые эфиры диенового ряда							
C_5H_8ClO	$\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	37—37,5 (4)	—	1,4680	1,2157	—	[118]
C_5H_8O	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	50 (8)	—	1,4680	1,2179	—	[104]
C_6H_8BrO	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CBrCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	43—44 (157)	—	1,4620	—	—	[640a]
$C_6H_{10}O$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	35 (160)	—	1,4995	—	36—42	[640a]
	$\text{CH}_3=\text{CHCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	34 (0,6)	—	1,5182 ²⁵	1,337 ²⁵	40—50	[1044]
$C_7H_{11}BrO$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CBrCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	60—61 (132)	—	1,4579	—	—	[640a]
$C_7H_{11}BrO$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	58 (127)	—	1,4579	—	47	[640a]
$C_8H_{13}BrO$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CBrCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	61—63 (2)	—	1,514 ²⁵	1,285 ²⁵	40—50	[1044]
$C_8H_{13}BrO$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	75—76 (2)	—	1,508 ²⁵	1,250 ²⁵	40—50	[1044]
$C_8H_{14}O$	$\text{CH}_3=\text{CHCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	45—46 (10)	—	1,4560	0,8210	—	[1010]
		50—52 (16)	—	1,4570	0,8226	79	[668]
		49—50 (16)	—	1,4573	0,8226	—	[226]
$C_9H_{15}BrO$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CBrCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	71 (0,25)	—	1,504 ²⁵	1,188 ²⁵	40—50	[1044]
$C_9H_{15}BrO$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	71—72 (14)	—	1,472 ¹⁸	0,834 ¹⁸	—	[1042]
$C_{10}H_{17}O$	$\text{CH}_3=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{OC}_4\text{H}_9$ -цикло	67—68 (6)	—	1,4900	0,9052	89	[998]
		66—69,5 (6)	—	—	—	—	[668, 1010]

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{16}O_4$	$CH_3OCH=CHC=CHCOOC_2H_5$ OC_2H_5	140,5—141	—	—	—	66	[1967]
$C_{10}H_{17}BrO$	$C_6H_{11}CH=CHCH=CHOCN$	89—91 (0,5)	—	1,503 ²⁵	1,163 ¹⁵	40—50	[1044]
$C_{11}H_{17}BrO$	$C_6H_{11}CH=CHCH=CHOCN$	119—120 (3)	—	1,503 ²⁵	1,157 ²⁵	40—50	[1044]
$C_{12}H_{19}BrO$	$C_7H_{13}CH=CHCH=CHOCN$	134—136 (1)	—	1,501 ²⁵	1,132 ²⁵	40—50	[1044]
$C_{12}H_{19}O$	$CH_2=CHCH=CHOC_2H_5$	110,4 (2)	—	1,5040	0,9533	80	[117, 998]
		108—110,4 (2)	—	—	—	—	[668, 1010]
Дienesовые альдегиды и ацетали							
C_6H_8O	$CH_2=CHCH=CH-CHO$	52—54,5 (48)	—	1,5110 ²⁵	0,885 ²⁵	25	[1960]
C_6H_8O	$CH_3CH=CHCH=CHCHO$	68—68,5 (20)	—	1,5367 ²⁷	0,894 ²⁵	57	[1960]
$C_7H_{10}O$	$C_6H_8CH=CHCH=CHCHO$	84—84,5 (20)	—	1,5313 ²⁷	0,881 ²⁵	64	[1960]
$C_7H_{12}O$	$C_6H_8CH=CHCH=CHCHO$	83—85 (11)	—	1,5234 ²⁷	0,875 ²⁶	77	[1960]
$C_8H_{14}O$	$C_6H_8CH=CHCH=CHCHO$	97—99 (10)	—	1,5184 ²⁷	0,862 ²⁵	67	[1960]
$C_{10}H_{16}O$	$C_6H_{11}CH=CHCH=CHCHO$	114—116 (10)	—	1,5119 ²⁸	0,861 ²⁵	54	[1960]
$C_{11}H_{18}O$	$C_6H_{13}CH=CHCH=CHCHO$	128—129 (10)	—	1,5102 ²⁸	0,857 ²⁵	67	[1960]
$C_{12}H_{20}O$	$C_7H_{15}CH=CHCH=CHCHO$	136—137 (8)	—	1,5067 ²⁷	0,858 ²⁶	61	[1960]
$C_{12}H_{20}O_2$	$C_6H_{11}CH=CHCH=CHCH(OC_2H_5)_2$	80 (0,15)	—	1,4481 ²⁵	—	—	[837]
Дienesовые амины, сульфиды и их производные							
$C_6H_8S_2$	$HSCH=CHCH=CHSH$	38 (0,3)	—	—	—	—	[569a]
$C_6H_{10}N$	$CH_2=CHCH=CHN<\square$	54 (3)	—	1,5660	0,9113	76	[554]
$C_6H_{10}NO$	$CH_2=CHCH=CHN<\square>O$	62 (2)	—	1,5438	—	65	[554]
$C_6H_{10}O_2S_2$	$C_6H_8S(O_2)CH=CHCH=CHS(OC_2H_5)_2$	—	84—85	—	—	56	[1027]

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_{11}S_2$	$C_6H_9SCH=CHCH=CHSC_2H_5$	120 (5)	—	1,6062	1,0134	91—99	[668, 992]
$C_7H_{11}NO$	$CH_3OCH=CHCH=CHCH_2N(CH_3)_2$	56—57 (0,03)	—	1,5898	0,9959	34	[993], (421)
$C_8H_{11}NS_2$	$(CH_3)_2NCH=CHC(SC_2H_5)=CHSCH_3$	79—80 (13)	—	—	—	72	[966]
$C_8H_{11}N$	$CH_2=CHCH=CHN<\img alt="cyclohexene ring" data-bbox="340 650 380 680"/>$	125—130 (1)	—	1,6445	1,0470	61	[951]
$C_8H_{11}S_2$	$CH_2=CHCH=CHSC_2H_5$	51 (2)	—	1,5448	—	74	[654]
$C_8H_{11}NS_2$	$CH_3SCH=CHCH=CHSC_2H_5$	64—66 (0,03)	—	1,5900	1,0030	33	[993]
$C_{10}H_{11}NO$	$(CH_3)_2NCH=CHC(SC_2H_5)=CHSCH_3$ $CH_3=C(OH)CH=CHN(CH_2CH=CH_2)_2$	135—137 (0,5)	—	1,6240	1,0339	70	[951]
$C_{10}H_{11}N_2$	кетонная форма смесь 1 : 1 $[CH_2=C-CH=CH-NHCH_2CH=CH_2] \cdot NHCH_2CH=CH_2$	148 (2,5) 171 (4) 101 (11)	—	1,5543 1,5753 1,5341	0,9525 — 0,9309	28 55 77	[652] [652] [652]
$C_{10}H_{11}OS$	$C_6H_9OCH=CHCH=CHSC_2H_5$	102,8 (2)	—	1,5198	0,9461	96	[668, 992]
$C_{10}H_{11}S_2$	$C_6H_9SCH=CHCH=CHSC_2H_5$	70—72 (0,03)	—	1,5850	0,9900	44	[993]
$C_{10}H_{11}NO$	$CH_3OCH=CHCH=CHCH_2N(C_2H_5)_2$	100—101 (12)	—	—	—	76	[966]
$C_{10}H_{11}NS$	$(C_4H_9)_2NCH=CH-CH=CHSC_2H_5$	101—102 (3)	—	—	0,9294	50—60	[651]
$C_{10}H_{11}NS_2$	$(CH_3)_2NCH=CHC(SC_2H_5)=CHSCH_3$	140 (0,5—0,3)	—	1,6105	1,0114	60	[951]
$C_{10}H_{11}N_2$	$[CH_2=C-CH=CH-N(C_2H_5)_2] \cdot NHC_2H_5$	144 (7) 149 (9)	—	1,4996	0,8555	80	[650, 651]

• Согласно последним исследованиям [653a], более вероятной структурой этих соединений является структура $CH_2=C-CH=CH-NR$ или $\begin{array}{c} CH_2-C-CH=CH-NHR \\ || \\ NR \end{array}$

$CH_2-C-CH=CH-NHR$

$\begin{array}{c} || \\ NR \end{array}$

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}S_2$	$C_6H_5SCH=CHCH=CHSC_6H_5$	165—165,2 (2,5)	—	1,6697	1,0990	95	[121, 668, 992]
$C_{10}H_{10}OS$	$C_6H_5OCH=CHCH=CHSC_6H_5$	166—167 (3) 134 (3)	—	1,6657 1,5468	1,1097 1,0013	60 92	[123] [668, 992]
$C_{10}H_{12}O_2S_2$	$C_6H_5S(O_2)CH=CH-CH=CHS(O_2)C_6H_5$ цис, цис цис, транс транс, транс	136—137 (3) — —	— 104—105 81—82 147—148	— — —	— — —	— — —	[994] [644, 1157] [644, 1157] [993]
$C_{11}H_{14}S_2$	$C_6H_5SCH=CHCH=CHSC_6H_5$	83—85 (0,03) 97—102 (0,05)	—	1,5678 1,5660	0,9745 —	20 80—87	[1157] [651]
$C_{11}H_{12}NO$	Смесь цис, цис и цис, транс	134 (4)	—	1,5075	0,8856	30—40	[638, 645, 668]
$C_{11}H_{12}NOS$	$C_6H_5OCH=CHCH=CHN(C_2H_5)_2$ $(C_2H_5)_2N(CH_2)_5OCH=CHCH=CHSC_6H_5$	152 (7)	—	1,5290	0,9550	60—70	[645, 658]
$C_{11}H_{14}N_2$	$[CH_2=C-CH=CH-N(C_2H_5)_2]^* \text{ NHC}_4H_9^i$	129—130 (23)	—	1,5011	—	70	[668, 994]
$C_{10}H_{10}OS$	$C_6H_5CH_2OCH=CHCH=CHSC_6H_5$	148—148,5 (2,5)	—	1,5755	1,0122	39	[710]
$C_{11}H_{14}NOS$	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ \square \end{array} N-CH=CHCH=CHSC_6H_5$	98—102,5	—	—	—	39	[668, 992]
$C_{11}H_{10}OS$	$C_6H_5OCH=CHCH=CHSC_6H_5$	153—153,5 (2)	—	1,5929	1,0261	81	[546]
$C_{11}H_{14}O_2S_2$	$C_6H_5S(O_2)CH=CHCH=CHS(O_2)C_6H_5$ цис, цис цис, транс транс, транс	— — —	157,3—157,8 112,5—113 188—189	— — —	— — —	92 18 80	[546] [546] [546], (1027)

* См. примечание на стр. 440.

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}S_2$	$C_6H_5SCH=CHCH=CHSC_6H_5$	203—205 (1,5) 201—202 (1,5)	40—40,5 40—40,5	—	—	94	[992] [123, 668]
$C_{10}H_{14}S_2$	смесь цис, транс и транс, транс $HS-C=CHCH=CSH$ $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	— 200—201 (2,5)	81—82 40—41 99	—	—	68 40—50 23	[126, 546] [546] [151a]
$C_{11}H_{16}OS$	$C_6H_5OCH=CHCH=CHSC_6H_5$	183—183,5 (2)	—	1,6122	1,0663	—	[668, 989]
$C_{11}H_{16}OS$	$C_6H_5CH_2OCH=CHCH=CHSC_6H_5$	203 (3,5)	—	1,6184	1,1196	84	[668, 994]
$C_{12}H_{18}O_2S_2$	$HSC=CHCH=CSH$ $\begin{array}{c} p-CH_3OH_4C_6 \\ \\ C_6H_5CH_2SCH=CHCH=CHSCH_2C_6H_5 \end{array}$	—	148	—	—	—	[151a]
$C_{11}H_{16}S_2$	$HSC=CHCH=CSH$	—	129	—	—	80	[669a]
$C_{11}H_{16}S_2$	$p-CH_3H_4C_6$	—	138	—	—	—	[151a]
$C_{10}H_{14}S_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSCH_2C_6H_5$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	—	100	—	—	—	[672a]
$C_{11}H_{16}S_4$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSCH_2C_6H_5$ 	—	116	—	—	—	[151a]
$C_{11}H_{16}S_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSCH_2C_6H_5$ нафтил-α	—	190	—	—	—	[672a]
$C_{10}H_{14}S_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSCH_2C_6H_5$ нафтил-α	—	118	—	—	—	[151a]

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{30}H_{30}S_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSC_6H_5$ <i>p</i> - $CH_3C_6H_4$ - $C_6H_4CH_2$ - <i>p</i>	—	136	—	—	—	[151a]
$C_{31}H_{30}S_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSC_6H_5$ $C_6H_5CH_2$ - <i>p</i>	—	116	—	—	—	[672a]
$C_{31}H_{30}OS_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSC_6H_5$ $C_6H_5CH_2$ - <i>p</i>	—	108	—	—	—	[672a]
$C_{32}H_{30}O_2S_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSC_6H_5$ $C_6H_5CH_2$ - <i>p</i>	—	157	—	—	—	[151a]
$C_{32}H_{32}S_2$	$C_6H_5CH_2SC=CHCH=CSC_6H_5$ $C_6H_5CH_2$ - <i>p</i>	—	214	—	—	—	[672a]
Элементарноорганические соединения диенового ряда							
$C_{10}H_8Fe^*$	$FeCH=CHCH=CHC_6H_5$	—	189—191 (разл.)	—	—	59	[944]
$C_{10}H_{10}OSi$	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH=CHCH=CHCHO$	32—33 (1,5)	—	1,4326	0,8369	30	[671, 929]
$C_{11}H_{12}OSi$	$(CH_3)_2SiCH=CHCH=CHC_6H_5$	88—89 (7) 75 (5)	—	1,4580	0,8532	57	[975]
$C_{11}H_{12}OSi$	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH=CHCH=CHC_6H_5$	66—68 (2)	—	1,4576	0,8552	8	[671]
$C_{11}H_{12}OSi$	$(C_2H_5)_2SnCH=CHCH=CHC_6H_5$	100—102 (0,03)	—	1,4803	0,8567	75	[671, 929]
$C_{11}H_{12}OSn$	$(C_2H_5)_2SnCH=CHCH=CHC_6H_5$	68 (0,2—0,3)	—	1,5102	1,2656	53	[928], (1130)
$C_{11}H_{12}OSn$	$(C_2H_5)_2SnCH=CHCH=CHC_6H_5$	83—85 (3)	—	1,5070	1,1758	63	[928]
$C_{12}H_{14}OSi$	$(C_2H_5)_2SnCH=CHCH=CHC_6H_5$	72—73 (0,03)	—	1,4869	0,8603	72	[671, 929]
$C_{12}H_{14}SSn$	$CH_3(C_2H_5)_2SiCH=CHCH=CHC_6H_5$	83—85 (1,5)	—	1,5230	1,2502	50	[929]
$C_{12}H_{14}OSi$	$(C_2H_5)_2SnCH=CHCH=CHC_6H_5$	110—111 (4)	—	1,4785	0,8504	76	[671, 929]
$C_{12}H_{14}NSn$	$(C_2H_5)_2SnCH=CHCH=CHC_6H_5$	—	—	1,5272	1,2610	46	[928], (1030)

* Fe — дициклопентадиенилжелезо (ферроценил).

Таблица IV (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{12}O_2Si$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C-C=CHCH=CHC(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \\ \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad CH_3 \\ \qquad \qquad \\ C_2H_5 \quad C-C=CHCH=CHC \\ \qquad \quad \quad \quad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \quad C_2H_5 \\ \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad CH_3 \end{array} $	135 (3)	—	1,4850	0,9238	85	[837]
$C_{10}H_{14}O_2Si$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C-C=CHCH=CHC(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \\ \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad CH_3 \\ \qquad \qquad \\ C_2H_5 \quad C-C=CHCH=CHC \\ \qquad \quad \quad \quad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \quad C_2H_5 \\ \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad CH_3 \end{array} $	146 (3)	—	1,4855	0,9268	76	[837]
$C_{26}H_{40}O_2Si$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C-C=CHCH=CHC(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \\ \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad CH_3 \\ \qquad \qquad \\ C_2H_5 \quad C-C=CHCH=CHC \\ \qquad \quad \quad \quad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \quad C_2H_5 \\ \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad CH_3 \end{array} $	158 (3)	—	1,4953	0,9361	80	[837]
$C_{21}H_{34}Ge_2O_2$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C-C=CHCH=CHC(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \\ \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad CH_3 \\ \qquad \qquad \\ C_2H_5 \quad C-C=CHCH=CHC \\ \qquad \quad \quad \quad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \quad C_2H_5 \\ \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad CH_3 \end{array} $	163—165 (2)	—	1,4893	1,0921	13	[797]
$C_{21}H_{34}Si_2$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C-C=CHCH=CHC(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \\ \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad CH_3 \\ \qquad \qquad \\ C_2H_5 \quad C-C=CHCH=CHC \\ \qquad \quad \quad \quad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \quad C_2H_5 \\ \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad CH_3 \end{array} $	146 (2)	—	1,5082	0,9415	20	[929]
$C_{46}H_{74}Sn_2$	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C-C=CHCH=CHC(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \\ \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad CH_3 \\ \qquad \qquad \\ C_2H_5 \quad C-C=CHCH=CHC \\ \qquad \quad \quad \quad \\ OH \quad Si(C_2H_5)_3 \quad OH \quad C_2H_5 \\ \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad CH_3 \end{array} $	—	192—194	—	—	63	[709]
Другие производные бутадиенового ряда							
$C_4H_8Br_2NO_2$	$CH_3CHBr=CHCH=CHNO_2$	—	58,5—60	—	—	51	[1049]
$C_4H_8Cl_2O_2P$	$CH_3OCH=CHCCl=CHPOCl_2$	48—48,5 (0,002)	—	1,5826	1,4562	31	[706]
$C_4H_8Cl_2OPS$	$CH_3OCH=CHCCl=CH-PSCl_2$	89—90 (0,001)	—	1,5038	1,6232	50	[706a]
$C_4H_8Cl_2OPS$	$CH_3SCH=CHCCl=CHPOCl_2$	67—67,5 (0,02)	—	1,6331	1,4950	80	[760]
$C_4H_8Cl_2PS_2$	$CH_3SCH=CHCCl=CH-PSCl_2$	98—99 (0,004)	—	1,5220	1,6712	51	[706a]
$C_4H_8Fe_2$	$Fe(CH=CH)_2Fe$	—	Не кристаллизуется	—	—	45	[914]

Таблица IV (окончание)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_4N_4O_4$	$\begin{array}{c} NO_2 \quad NO_2 \\ \quad \\ CH_3C=C-C=CH \\ \quad \\ NO_2 \quad NO_2 \end{array}$	—	56,5	—	—	23	[738]
$C_4H_4Br_2NO_2$	$C_4H_4CBr=CHCH=CHNO_2$	119—119,5 (2)	—	1,6052	1,4519	40	[1049]
$C_4H_4Cl_2O_2P$	$C_2H_4OCH=CHCCl=CHPOCl_2$	59,5—60,5 (0,012)	—	1,5730	1,3682	43	[706]
$C_4H_4Cl_2OPS$	$C_2H_4OCH=CHCCl=CH-PSCl_2$	103—104 (0,001)	—	1,5022	1,5912	60	[706a]
$C_4H_4Cl_2PS_2$	$C_2H_4SCH=CHCCl=CHPOCl_2$	77—77,5 (0,02)	—	1,6192	1,4156	58	[706]
$C_4H_4Fe_2O_4$	$C_2H_4SCH=CHCCl=CH-PSCl_2$	111—112 (0,004)	—	1,5216	1,6310	55	[706a]
$C_4H_4S_2$	$[FeCH(OH)CH=CH-I_2]$	—	—	—	—	—	[914]
$C_4H_4Br_2NO_2$	$CH_3SCH=CHCH=CHSCH_3$	97—98 (2)	—	1,6124	1,0210	22	[993]
$C_4H_4Cl_2O_2P$	$C_2H_4CBr=CHCH=CHNO_2$	134—136 (4)	—	1,5980	1,6733	36	[1046]
$C_4H_4Cl_2OPS$	$C_2H_4OCH=CHCCl=CHPOCl_2$	69—69,5 (0,012)	—	1,5635	1,3152	46	[706]
$C_4H_4Cl_2PS_2$	$C_2H_4OCH=CHCCl=CHPSCl_2$	118—118,5 (0,001)	—	1,5016	1,5714	45	[706a]
$C_4H_4Cl_2OPS$	$C_4H_4SCH=CHCCl=CHPOCl_2$	83—84 (0,02)	—	1,6122	1,3634	62	[706]
$C_4H_4Cl_2OPS$	$i-C_4H_9SCH=CHCCl=CHPOCl_2$	76—77 (0,015)	—	1,5992	1,3470	84	[706]
$C_4H_4Cl_2PS_2$	$C_4H_4SCH=CHCCl=CHPSCl_2$	123—123,5 (0,004)	—	1,5208	1,5975	62	[706a]
$C_4H_4Br_2NO_2$	$(CH_3)_2CBr=CHCH=CHNO_2$	130—130,5 (1)	—	1,5310	1,6079	20	[1046]
$C_4H_4Cl_2O_2P$	$C_4H_4OCH=CHCCl=CHPOCl_2$	82—82,5 (0,02)	—	1,5620	1,3078	55	[706]
$C_4H_4Cl_2OPS$	$C_4H_4OCH=CHCCl=CHPSCl_2$	130—131 (0,001)	—	1,5003	1,5512	41	[706a]
$C_4H_4Cl_2OPS$	$C_4H_4SCH=CHCCl=CHPOCl_2$	81—82 (0,002)	—	1,5970	1,3222	76	[706]
$C_4H_4Cl_2OPS$	$i-C_4H_9SCH=CHCCl=CHPOCl_2$	84—85 (0,015)	—	1,5930	1,3170	85	[706]
$C_4H_4Cl_2PS_2$	$C_4H_4SCH=CHCCl=CH-PSCl_2$	137—137,5 (0,004)	—	1,5200	1,5614	69	[706a]

Соединения алленового ряда

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_4H_2DO	$HCD=C=CHCOSH$	54 (68)	—	1,472 ^a	0,904 ²⁴	—	[265]
$C_4H_2Fe_2$	$[FeCH=C=C=]_2^*$	—	—	—	—	—	[914]
C_4H_2DO	$HCD=C=CHCOC_2H_5$	52 (29)	—	1,472 ¹⁸	0,901 ⁸	—	[265]
$C_4H_2O_2$	$CH_2(OH)CH=C=CHCOSH$	83—84 (0,5)	—	1,504 ²³	1,030 ²³	25	[1053]
C_4H_2DO	$HCD=C=CHCOC_2H_5$	56 (18)	—	1,459 ³⁵	0,875 ³⁵	—	[265]
$C_4H_2O_2$	$CH_2(OH)CH=C=CHCOC_2H_5$	97—98 (0,6)	—	1,506 ¹²¹	1,019 ⁵¹	20	[1053]
$C_4H_2O_2$	$CH_2(OH)CH=C=CHCOC_3H_7$	96—97 (0,5)	—	1,496 ²⁶	0,992 ²⁸	48	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCOSH$	85—87 (0,4)	—	1,502 ¹	0,981 ¹⁹²¹	81	[1053]
$C_4H_2O_2$	$(CH_3)_2C(OH)CH=C=CHCOSH$	75—76 (0,3)	—	1,497 ⁵¹⁹	0,978 ⁷¹⁹	75	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCOSH$	94—95 (0,3)	—	1,494 ⁸²³	0,969 ¹²³	80	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCOC_2H_5$	78—80 (0,6)	—	1,488 ²³	0,961 ⁵²³	85	[1053]
$C_4H_2O_2$	$(CH_3)_2C(OH)CH=C=CHCOC_2H_5$	97 (0,3)	—	1,491 ²²	0,963 ³²²	75	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCH(OH)C_2H_5$	98—100 (0,4)	—	1,491 ³²³	0,957 ⁸²³	65	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCOC_2H_5$	96—98 (0,7)	—	1,487 ²⁵	0,948 ¹²⁵	57	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCOC_3H_7$	92—94 (0,6)	—	1,483 ¹²⁶	0,940 ²⁶	77	[1053]
$C_4H_2O_2$	$(CH_3)_2C(OH)CH=C=CHCOC_3H_7$	96—98 (0,5)	—	1,485 ¹⁶	0,948 ¹⁶	50	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCOC_2H_5$	115—117 (0,4)	—	1,490 ⁴²³	0,943 ⁷²³	42	[1053]
$C_4H_2O_2$	$t-C_3H_7CH(OH)CH=C=CHCOC_2H_5$	96—97 (0,4)	—	1,485 ¹²¹	0,940 ⁷²¹	70	[1053]
$C_4H_2O_2$	$C_2H_5CH(OH)CH=C=CHCH(OH)C_2H_5$	118—120 (0,5)	—	1,482 ⁶²⁵	0,941 ⁹	60	[1053]
$C_4H_2O_2$	$t-C_3H_7CH(OH)CH=C=CHCH(OH)C_2H_5$	120 (0,6)	—	1,486 ⁶²	0,947 ²²	55	[1053]
$C_4H_2Br_2$	$C_4H_2CBr=C=C=CC_2H_5$	—	137	—	—	3	[736]
$C_{10}H_{10}N_2O_4$	$C_4H_2C=C=C=CC_2H_5$ $\begin{matrix} NO_2 \\ \\ NO_2 \end{matrix}$	—	112—114	—	—	—	[738]

* Красный аморфный порошок.

Таблица VI

Другие соединения, полученные на основе диацетиленов

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Углеводороды и галогенпроизводные							
$C_4H_2Cl_6$	$CHCl_2CCl=CClCHCl_2$	82—90 (4)	78	—	—	87	[535]
$C_4H_2Cl_4$	$CHCl_2CCl_2CCl_2CHCl_2$	—	79,5	—	—	91	[535, 732]
$C_3H_2Br_6Cl$	$CH_2BrCClBr_2CHBrCl$	—	181—182	—	—	—	[118]
$C_4H_2Cl_2$	$ClCH_2C\equiv CCH_2Cl$	70—71 (23—24) 60 (10); 82 (40) 68—69 (17); 165—166 (760)	—	1,5060	1,2606	88	[118]
		54—55 (10); 65—66 (16)	—	1,5072	1,258	83	[95]
$C_4H_2Cl_2$	$CH_2ClCCl_2CCl_2CH_2Cl$	—	—	1,5062	1,2618	95	[84]
$C_{10}H_2Cl_2$	$CH_2=CC\equiv CC\equiv CC=CH_2$	70 (11)	105—106	—	—	98	[732]
$C_{10}H_2$	$HC\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH$	—	—	—	—	70	[850]
$C_{12}H_2$	$HC\equiv C-C_6H_4-C\equiv CH$	—	105—107	—	—	78	[254]
$C_{10}H_{10}$	$CH_3C\equiv C-C_6H_4-C\equiv CCH_3$	—	224—225	—	—	8	[254]

Таблица VI (продолжение)

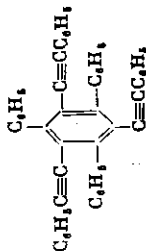
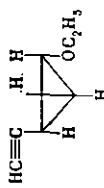
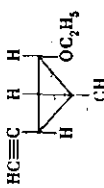
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{14}H_{10}$		—	290—291	—	—	21	[254]
Спирты, гликоли и их эфиры							
$C_6H_7Br_2ClO$	$CH_3BrCCl=CHCHBrOCH_3$	98—100 (4)	—	1,5645	1,9875	—	[118]
$C_6H_8Cl_2O$	$CH_3CCl=CClCH_2OCH_3$	50 (5)	—	1,4910	1,2090	—	[104]
$C_6H_{11}O_2$	$HO(CH_2)_4OH$	125 (3)	40—41	—	—	—	[824]
$C_7H_{10}O$		54—55 (56)	—	1,4346 ²⁷	0,8653 ²⁷	9	[489]
$C_7H_{14}O$	$(CH_3)_2C(OH)C_2H_5$	140—142 (758)	—	1,4182	—	80	[205]
$C_9H_{12}Br_2O$	$CH_3BrCBr=CBBrCHBrOC_2H_5$	—	59—60	—	—	88	[117, 1158]
$C_9H_{12}O$		46 (22)	—	1,438 ²⁸	0,8574	—	[489]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{10}O$		50—51 (22)	—	1,4409 ²²	0,8592	2	[489]
$C_8H_{10}O$	$C_2H_5CH(OH)C_6H_5$	84—86 (20)	—	1,4220	—	55	[970]
$C_8H_{14}O$		47 (41)	—	1,4386 ²⁴	0,8460	5	[489]
$C_8H_{14}O$		47—48 (23)	—	1,439 ²⁰	0,8497	17	[489]
$C_8H_{16}O_2$	$CH_3O(CH_2)_5C(CH_3)_2OCH_3$	81—82,5 (20)	—	1,4200	—	88	[1050]
$C_{10}H_{18}O$		64 (1,5)	—	1,4738	—	76	[594]
$C_{10}H_{18}O_2$	$(CH_2)_5C(OH)(CH_3)_2OCH_3$	84 (1,5)	—	1,4380	—	98	[978]
$C_{10}H_{18}O_2$	$(CH_2)_5C(OH)CH_2C(CH_3)_2OCH_3$	—	73	—	—	90	[593]
$C_{11}H_{18}O_3$		—	65—66	—	—	98	[351]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{22}O$		71,5 (4,5)	—	1,4680	—	77	[594]
$C_{12}H_{18}O$	$C_6H_5(CH_2)_4OC_2H_5$	70—71 (4)	—	1,4885	—	81	[640]
$C_{13}H_{22}O_2$		125 (4,5)	—	—	—	96	[351]
$C_{14}H_{20}O$	$C_6H_5(CH_2)_3OCH_3$	99 (2)	—	1,4912	—	93	[640]
$C_{15}H_{20}O_2$		121,5 (2)	—	1,4688	—	98	[978]
$C_{14}H_{20}O_2$		—	96	—	—	95	[593]
$C_{14}H_{20}O_2$	$CH_3(C_2H_5)_2CHCH(CH_3)_2CHCH(C_2H_5)_2CH_2OH$	—	88—94	—	—	—	[587]
$C_{15}H_{22}O$	$C_6H_5(CH_2)_3OC_2H_5$	128 (2)	—	1,4800	—	92	[640]
$C_{15}H_{22}O_2$		130—132 (4,5)	—	1,4650	—	96	[978]
$C_{17}H_{24}O_2$	$(C_2H_5)_2C(OH)(CH_2)_2C(OH)(C_2H_5)_2$	—	83	—	—	95	[593]
$C_{18}H_{24}O_2$	цикло-C ₆ H ₁₁ CH(CH ₃) ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂ -цикло	—	96—98	—	—	85	[598]
		—	116—117	—	—	—	
$C_{18}H_{24}O_2$	стереоизомер 	—	98	—	—	96	[593]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (м.м рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C=CHCOCH=CH(CH_3)_2$	81—82 (1,5)	—	1,5230	0,9931	66	[593]
$C_{10}H_{14}O$	$C_6H_5COC\equiv CCH_2C_2H_5$	83—84 (2)	—	1,5257	—	44	[212]
$C_{10}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2CHCH_2COCOCCH=CH(CH_3)_2$	108 (7)	—	—	—	—	[231]
$C_{10}H_{14}O_2$	$C_6H_5COCCH_2COCCH_2C_2H_5$	61,5—62 (2)	—	1,4600	0,9391	89	[593]
$C_{10}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2CCH_2COCCH_2CH(OCCH_3)_2$	—	147	—	—	46	[231]
		90—93 (12)	—	1,4258	0,9472	30	[10406]
$C_{11}H_{14}O$	$CH_3COC\equiv C-\langle \text{бензол} \rangle$	89—90 (2)	—	1,5210 ²²	—	63	[594]
$C_{11}H_{14}ClO$	$C_6H_5-\langle \text{циклопропан} \rangle-CH=CClC_2H_5$ цис транс	120 (0,1) 100—120 (0,1)	—	—	—	—	[534]
$C_{11}H_{14}O_2$	$CH_3COC\equiv C-\langle \text{бензол} \rangle$	107—108 (1)	—	1,4965	—	67	[594]
$C_{11}H_{14}O$	$CH_3COCH_2CH_2-\langle \text{бензол} \rangle$	74 (2)	—	1,4611 ²²	—	90	[594]
$C_{12}H_{16}O_2$	$CH_3COCH_2COCCH=CHC_2H_5$	—	84—84,5	—	—	76	[723]
$C_{12}H_{16}O_2$	$CH_3COCH_2COCCH_2COC_2H_5$	—	101—102	—	—	83	[892a]
$C_{12}H_{16}O_2$	$C_6H_5(COCH_3)_2$ 1,3,5	—	116	—	—	95	[926]
$C_{12}H_{16}O_2$	$C_2H_5(CH_2)_3C=CHCOCOCCH=CH(CH_2)_3C_2H_5$	101—102 (2)	—	1,5180	0,9625	54	[593]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}O_2$		105 (3)	—	1,4920	—	34	[593]
$C_{12}H_{14}ClO$		—	86	—	—	—	[534]
$C_{12}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C=CH-CH(CH_2CH=CH-C(=O)CH_3)-C(CH_3)_2$	84,5—85 (2)	—	1,4671	0,9388	71	[593]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_6H_5COCH_2COCH_2COCH_2C_6H_5$	—	33,5—34,5	—	—	65	[892a]
$C_{11}H_{14}O$		—	55	—	—	47	[534]
$C_{10}H_{14}O_2$		139—140 (1)	—	1,5643	—	46	[593]
$C_{11}H_{16}O_2$		131 (2)	—	1,5099	—	75	[593]
$C_{11}H_{14}BrO_2$	$C_6H_5COCH_2COCH_2C_6H_4Br-p$	—	72	—	—	9	[342]
$C_{11}H_{13}NO_2$	$C_6H_5COCH_2COCH_2C_6H_4NO_2-p$	—	90	—	—	40	[342]
$C_{11}H_{14}O_2$	$C_6H_5COCH_2COCH_2C_6H_5$	—	54	—	—	29	[725], (724)
$C_{11}H_{14}O_2$		134—135 (0,08)	—	1,5508	—	48	[593]
$C_{11}H_{14}O_2$		134 (0,1)	—	1,5278	—	82	[593]
$C_{11}H_{14}O$		—	80 (разл.)	—	—	23	[534]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{10}O_2$		—	240	—	—	55	[342]
$C_{20}H_{18}O$	$(CH_3)_2C_4H_5COC\equiv CCH_2C_6H_4(CH_3)_2$	—	125	—	—	—	[231]
$C_{22}H_{16}O$	$C_6H_5C\equiv CCOCH=C\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	—	144	—	—	78	[853a]
$C_{22}H_{14}NO_5P$	$C_6H_5C\equiv CCOCH=C\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$	—	145	—	—	23	[853a]
$C_{22}H_{16}O$	$C_6H_5C\equiv CCOCH=C(C_6H_5)_2$	—	133	—	—	81	[853a]
Альдегиды и ацетали							
$C_{21}H_{18}O$	$CH_3BrCBr=CHCHO$	137—138 (3)	—	1,6540	2,6150	87	[117]
$C_{12}H_{10}O$	$C_6H_5C\equiv CCH_2CHO$	110 (40)	—	—	—	~70	[59]
$C_{12}H_{10}O_2$		50—52 (15)	—	—	—	78	[542]
$C_{12}H_{10}O_2$	$CH_3C\equiv CCH\begin{matrix} O-CH_3 \\ O-CH_3 \end{matrix}$	36,5 (3)	—	1,4650	1,0456	50	[706]
$C_{12}H_{10}O_2$	$CH_3C\equiv CCH(OCH_3)_2$	53—54,5 (12)	—	1,4357	0,9577	70	[104, 118]
$C_{21}H_{11}ClO_2$	$CH_2=CClCH_2CH(OCH_3)_2$	53 (15)	—	1,4278	—	—	[926]
$C_{21}H_{12}O_2$	$CH_2=CClCH_2CH(OCH_3)_2$	66 (22)	—	1,4535	1,0262	—	[104]
$C_{21}H_{12}O_2$	$CH_2=CClCH_2CH(OCH_3)_2$	80 (30)	—	1,4150	0,9451	81	[118]
$C_{21}H_{12}O_2$	$CH_2=CClCH_2CH(OCH_3)_2$	69 (20)	—	1,4231	0,9978	70	[1159]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_7H_{10}O$	$C_2H_5C \equiv CCH_2CHO$	70—73 (20)	—	1,4139	—	80—85	[926]
$C_7H_{10}O_2$	$CH_3C \equiv CCH \begin{array}{c} O-CH-CH_3 \\ \\ O-CH_3 \end{array}$	62—64 (15) 67—68 (18)	—	— 1,466 ²¹	—	—	[116] [1041, 1042]
$C_7H_{10}O_2$	$CH_3C \equiv CCH \begin{array}{c} O-CH_2 \\ \\ O-CH_2-CH_2 \end{array}$	38 (3)	—	1,4554	0,9998	70	[706]
$C_7H_{10}O_2$	$CH_3C \equiv CCH \begin{array}{c} O-CH_2 \\ \\ O-CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$	52—53 (3)	—	1,4720	1,0336	73	[706]
$C_7H_{14}O_2$	$CH_3C(OCN)_2 = CHCH(OCN)_2$	65, 4 (19)	—	1,4295	—	81	[116]
$C_8H_{14}O_2$	$CHO(CH_2)_3CHO$	90—92 (1)	—	1,4405	—	—	[882]
$C_8H_{14}O_2$	$HC \equiv CCH_2CH(OC_2H_5)_2$	51 (12)	—	—	—	—	[1042]
$C_8H_{14}O_2$	$CH_3C \equiv CCH(OC_2H_5)_2$	88 (50)	—	—	—	78	[542]
$C_8H_{16}O_2$	$CH_3OCCH_2CH_2COCCH_2CH(OCN)_2$	101—102 (12)	—	—	—	61	[831]
$C_8H_{16}O_2$	$(CH_2)_3C(CH_2)_2CH_2CH(OCN)_2$	83—85 (20)	—	1,4165	—	—	[926]
$C_8H_{16}O_2$	$(CH_2)_3C(OH)C \equiv CC(OCN)_2CH_2$	50 (0,55)	—	1,4482	—	60	[827]
$C_8H_{16}O_2$	$(CH_2)_3C = CHCOCCH_2CH(OCN)_2$	84—85 (7)	—	1,4555	—	37	[212]
$C_{10}H_{14}O_2$	$\begin{array}{c} \text{Cyclohexyl} \\ \\ C \equiv CCH_2CHO \end{array}$	100—102 (2)	—	—	—	75	[594]
$C_{10}H_{16}O_2$	$\begin{array}{c} \text{Cyclohexyl} \\ \\ CHCOCCH_2CHO \end{array}$	108—112 (5)	—	—	—	78	[542]
$C_{10}H_{16}O_2$	$CH_3C \equiv CCH(OCN)_2CH_2OCN_2$	244 (760)	—	—	—	71	[967]
$C_{10}H_{16}O_2$	$C_2H_5OCOCCH = C(OCN)_2CH_2CH(OCN)_2$	90—91 (20)	—	—	—	78	[542], (867)
$C_{11}H_{18}O_2$	$CH_3C(OC_2H_5)_2 = CHCH(OC_2H_5)_2$	100 (3)	—	1,4804	1,0427	43	[593]

Таблица IV (продолжение)

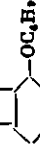
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{18}O_2$	$C_6H_5C \equiv CCH_2CH(OC_2H_5)_2$	98 (46)	—	1,4372 ¹⁹	0,878 ¹⁹	80	[1042]
$C_{11}H_{18}O_2$	$C_6H_5CH = CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$	90—91 (45)	—	1,4215 ¹⁹	0,85 ¹⁹	—	[1042]
$C_{13}H_{18}O_2$		100 (3)	—	1,4990	0,9982	28	[593]
$C_{13}H_{18}O_2$	$CH_3C \equiv CCH(OC_2H_5)(OC_4H_9)$ HCO CH ₃	132—135 (20)	—	—	—	78	[542]
$C_{13}H_{18}O_2$		80—82 (2)	—	1,4637	0,9496	52	[1010]
$C_{13}H_{18}O_2$		98,4	—	1,4950	1,0384	58	[593]
$C_{13}H_{18}O_2$	$CH_3C \equiv CCH(OC_2H_5)_2$	105 (14)	—	1,4398	0,8758	26	[117, 668]
$C_{13}H_{18}O_2$	$C_6H_5CH = CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$	78—85 (3)	—	—	—	78	[542]
$C_{13}H_{18}O_2$	$(CH_3O)_2CH(CH_2)_4CH(OC_2H_5)_2$	106 (46)	—	1,4270 ²²	0,846 ²³	—	[1042]
		145—147 (43)	—	1,4278	—	—	[382]
$C_{13}H_{18}O_2$		107,5 (3)	—	1,4860	1,0173	68	[593]
$C_{14}H_{18}O_2$	$C_6H_5OCOCH = C(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2$	147 (12)	—	—	—	58	[967]
$C_{14}H_{18}O_2$	$C_6H_5C \equiv CCH_2CH(OC_2H_5)_2$	148 (15)	—	1,534 ¹⁹	0,998 ¹⁹	—	[1042]
$C_{14}H_{18}O_2$	$C_6H_5CH = CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$	142 (46)	—	1,516 ¹⁹	0,972 ¹⁹	—	[1042]
		116—116,5 (6)	—	1,4905	0,9907	68	[1010]
$C_{14}H_{18}O_2$		77 (2)	—	—	—	—	—
$C_{17}H_{18}O_2$	$(CH_3)_3C = CHCOCH_2CH(OC_4H_9)_2$	120 (3)	—	1,4620	—	47	[593]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (ж. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{18}O_2$	$CH_3C \equiv CCH(OC_4H_9)_2$	125—126 (3)	—	1,4890	0,9852	30	[117, 668]
$C_{11}H_{18}O_2$	$CH_3C(OC_4H_9)=CHCH(OC_4H_9)_2$	165—167 (12)	—	—	—	78	[542]
$C_{11}H_{18}O_2$	$CH_3C \equiv CCH(OC_2H_5C_2H_5)_2$	120—125 (3)	—	—	—	78	[542], (667)
$C_{11}H_{18}O_2$	$(C_2H_5)_2C=CHOC_2H_5CH(OC_4H_9)_2$	176,5—177 (3)	—	1,5550	1,0696	44	[668]
$C_{11}H_{18}O_2$	$(C_2H_5)_2CHCH_2COCH_2CH(OC_4H_9)_2$	113 (0,022)	—	1,4555	0,8696	57	[593]
$C_{10}H_{16}O_2$	$CH_3C \equiv CCH_2COCH_2CH(OC_4H_9)_2$	160—162 (4)	—	1,4400 ²⁵	0,8638	40	[593]
$C_{10}H_{16}O_2$	$CH_3C \equiv CCH[OC_2H_5(C_2H_5)_2]_2$	130—131 (4)	—	1,4700	0,8952	—	[970]
$C_9H_{14}O_2$	$CH_3C \equiv CCH(OC_4H_9)_2$	186 (2)	—	1,4527	0,8644	—	[970]
Соединения, содержащие аминокгруппу							
$C_6H_{11}NO$	$CH_3COCH=CHN(CH_3)_2$	97—98 (3)	—	1,5539	0,9732	—	[833]
		101—102 (5)	—	1,5562	0,9734	76	[1024]
		120 (40)	—	1,5593	0,9655	—	[1107]
$C_4H_9N_2$	$CH_3COCH=CHNHCN,$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad NCH_3$	80 (25)	45	—	—	85	[653a]
$C_6H_{11}N_2$	$NH_2(CH_2)_4NH_2$	—	221—222	—	—	8	[249]
$C_6H_{11}NO$	$CH_3=CHCOCH=CHN(CH_3)_2$	99—100 (0,7)	—	1,5930	—	—	[666]
$C_7H_{13}NO$	$C_2H_5COCH=CHN(CH_3)_2$	96 (4)	—	1,5422	0,9520	—	[1025a]
$C_6H_{11}NO$	$CH_3COCH=CHN(-CH_2-)_2$	131 (2,5)	—	1,5808	—	39	[654]
		118—119 (4)	—	1,5400	0,9365	—	[833]
$C_6H_{11}NO$	$CH_3COCH=CHN(C_2H_5)_2$	124—125 (6)	—	1,5378	—	—	[1024]
		118 (4,5)	—	1,5390	0,9404	65—80	[1107]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_4H_8NO	$C_2H_5COCH=CHN(CH_3)_2$	120—122 (5)	—	1,5355	0,9330	—	[1025a]
$C_4H_8NO_2$	$CH_3CH(OH)CH_2COCH=CHN(CH_3)_2$	109—110 (0,5)	—	1,5615	—	20	[666]
$C_4H_{11}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_2H_5$ $\parallel$ NC_2H_5	74 (13)	39	—	—	80	[653a]
$C_4H_{10}N_2$	$C_2H_5NH(CH_2)_2NHC_2H_5$	62 (5)	37—38	—	—	60	[645]
C_4H_8NO	$(CH_3)_2C=CHCOCH=CHN(CH_3)_2$	52 (3)	—	1,4350	—	84	[656]
C_4H_8NO	$CH_2=CHCOCH=CHN(CH_3)_2$	101—102	—	—	—	—	[666]
C_4H_8NO	$CH_2=CHCOCH=CHN(C_2H_5)_2$	110—111 (0,7)	—	1,5860	—	—	[666]
C_4H_8NO	$CH_3COCH=CHN(-CH_2-)_2$	143—144 (2)	—	1,5700	—	40	[654]
$C_4H_7NO_2$	$(CH_3O)_2CHCH_2C\equiv CCH_2N(CH_3)_2$	101—102 (12)	—	—	—	58	[966]
$C_4H_8N_2O$	$(CH_3)_2NCH=CHCOCH_2CH_2N(CH_3)_2$	119—120 (0,7)	—	1,5390	—	—	[966]
$C_4H_8NO_2$	$(CH_3O)_2CHCH_2COCH_2CH_2N(CH_3)_2$	71—73 (1—1,5)	—	—	—	—	[966]
$C_6H_{14}NO$	$CH_3COCH=CHN(CH_2CH=CH)_2$	118 (2,5)	—	1,5543	0,9525	70	[1407]
$C_{10}H_{11}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_2H_5$ $\parallel$ $NCH_2CH=CH_2$	99 (9)	—	1,5392	—	70	[653a]
$C_{10}H_{10}N_2$	$CH_3CCH=CHNHCCH=CHCH_2$ $\parallel$ $NCH=CHCH_2$	48 (0,28)	—	1,4600	—	72	[653a]
$C_{10}H_{10}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_2H_7-n$ $\parallel$ NC_2H_7-n	104 (16)	—	1,5167	—	70	[653a]
$C_{10}H_{10}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_2H_7-i$ $\parallel$ NC_2H_7-i	80 (14)	—	1,4930	—	65	[653a]
$C_{10}H_{10}N_2$	$CH_2=CHCH_2NH(CH_2)_2NHCCH_2CH=CH_2$ $(CH_3O)_2CHCH_2C\equiv CCH_2N(C_2H_5)_2$	55 (3) 106 (12)	— —	1,4720 —	— —	70 60	[656] [966]

Таблица VI (продолжение)

Таблица VI (продолжение)

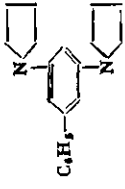
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жид. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{11}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC_4H_9$ $\parallel$ $N-C_4H_9$ — цикло	132 (0,5)	—	1,5410	—	80	[653a]
$C_{12}H_{12}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC_4H_9$ $\parallel$ $N-C_4H_9$ — цикло	127 (1,5)	—	1,4952	—	70	[653a]
$C_{14}H_{14}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC_4H_9$ $\parallel$ $N-C_4H_9$ — цикло	108 (2)	—	1,4970	—	85	[653a]
$C_{17}H_{17}NO$	$C_6H_5COC\equiv CCH=C-N-C_4H_9$ $\parallel$ C_4H_9	—	127	—	—	13	[892a]
$C_{12}H_{12}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC_4H_9$ $\parallel$ $N-C_4H_9$ — цикло	150 (0,30)	—	—	—	80	[653a]
$C_{13}H_{13}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC_4H_9$ $\parallel$ $N-C_4H_9$ — цикло	141 (0,55)	—	—	—	70	[653a]
$C_{13}H_{13}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC_4H_9$ $\parallel$ $N-C_4H_9$ — цикло	145 (1,2)	—	1,4931	—	75	[653a]
$C_{19}H_{19}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC(C_4H_9)_2$ $\parallel$ $N-C(C_4H_9)_2$	119 (0,10)	—	1,4768	—	70	[653a]
$C_{20}H_{20}N_2$	$CH_2CCH=CHNHC(C_4H_9)_2$ $\parallel$ $N-C(C_4H_9)_2$	145 (0,30)	—	1,4678	—	70	[653a]
$C_{22}H_{22}N_2$		—	156,5	—	—	31	[892a]

Таблица VI (продолжение)

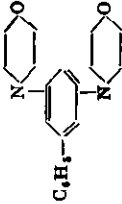
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{26}H_{14}N_2O_2$		—	189	—	—	17	[892a]
$C_{30}H_{14}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_6H_{11-n}$ $\parallel$ NC_6H_{11-n}	168 (1,5)	—	1,4880	—	65	[653a]
$C_{19}H_{14}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_6H_{11-n}$ $\parallel$ NC_6H_{11-n}	149 (0,15)	—	1,4942	—	75	[653a]
$C_{22}H_{17}N_2O_2$	$CH_3=CCH_2CH(OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2)$ $\parallel$ $OCH_2CH_2N(C_6H_5)_2$	178—179 (4)	—	1,4608	—	80	[638]
$C_{24}H_{18}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_6H_{11-n}$ $\parallel$ NC_6H_{11-n}	162 (0,40)	—	1,5230	—	75	[653a]
$C_{28}H_{22}N_2$	$CH_3CCH=CHNHC_{11}H_{17-n}$ $\parallel$ $NC_{11}H_{17-n}$	181 (0,35)	—	1,4910	—	70	[653a]
Серусодержащие соединения							
$C_4H_{10}OS$	$CH_3COCH=CHSC_2H_5$ $CH_2=C(OH)CH=CHSC_2H_5$	80—88 (8)	—	1,5482	—	68	[941]
$C_6H_{10}S_2$	$CH_3CH(SC_2H_5)_2$	78,5 (16)	—	1,5022	0,9725	84	[968, 1063]
$C_7H_{11}NO_2S$	$CH_3C\equiv CCH(SC_2H_5)CH_2NO_2$	89,5—92 (1,5)	—	1,5140	1,4376	65	[4046]
$C_7H_{12}OS$	$CH_3COCH=CHSC_2H_5$ $CH_2=C(OH)CH=CHSC_2H_5$	80—82,5 (2)	—	1,5370	1,0003	58	[941]

Таблица VI (продолжение)

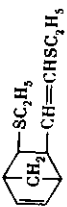
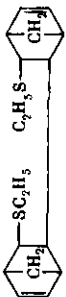
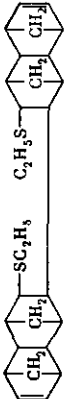
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{11}NOS$	$CH_3SCH_2COCH=CHN(CH_3)_2$	135 (4)	—	1,6058	1,0812	48	[949]
$C_8H_{11}NO_2S$	$C_6H_5C\equiv CCH(SC_2H_5)CH_2NO_2$	106—109 (0,5)	—	1,5413	1,0722	50	[1046]
$C_8H_{14}S_2$	$CH_3C\equiv CCH(SC_2H_5)_2$	128—130 (3,5)	—	1,5479	1,0482	50	[968]
$C_8H_{11}NOS$	$C_6H_5SCH_2COCH=CHN(CH_3)_2$	148—149 (1)	28	1,5838	—	45	[949]
$C_8H_{14}OS_2$	$CH_3COCH_2CH(SC_2H_5)_2$	130,5 (5)	—	1,5115	1,0392	76	[944]
$C_8H_{11}NO_2$	$C_6H_5C\equiv CCH(SC_2H_5)CH_2NO_2$	108 (2)	—	1,5005	1,0449	15	[1046]
$C_{10}H_{14}NO_2S$	$(CH_3)_2CC\equiv CCH(SC_2H_5)CH_2NO_2$	87—88 (1,5)	—	1,4832	0,9883	70	[1046]
$C_{11}H_{15}OS_2$	$(CH_3)_2C(OH)C\equiv CCH_2CH(SC_2H_5)_2$	65—66 (0,035)	—	1,5315	—	40	[1049]
$C_{12}H_{19}OS_2$	$CH_3CH(OC_6H_5)CH_2CH(SC_2H_5)_2$	123,5—124 (4)	—	1,4832	0,9498	90	[968]
$C_{13}H_{21}S_2$		149—150 (3)	—	1,5613	1,0677	26	[1029]
$C_{12}H_{14}S_4$	$(C_2H_5S)_2CHCH_2C\equiv CCH(SC_2H_5)_2$	122 (0,008)	—	1,6035	1,0890	50	[968, 1063]
$C_{12}H_{14}OS_2$	$(C_2H_5S)_2CHCH_2CH=C(OH)C(CH_3)_2SC_2H_5$	95 (0,024)	—	1,5709	—	54	[1049]
$C_{16}H_{24}S_2$		127—128 (9·10 ⁻⁴)	—	1,5709	1,0774	25	[1029]
$C_{24}H_{34}S_2$		192—193 (1,2)	—	1,5813	1,0999	28	[1029]

Таблица VI (продолжение)

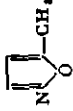
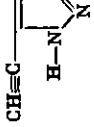
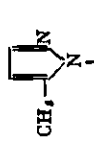
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Пятичленные гетероциклические соединения							
C_4H_4S		—	—	—	—	20	[707]
C_4H_4NO		121—122 (750)	—	1,4368	1,0224	54	[1040a]
$C_4H_4N_2$	 3 (5)-CH ₃ -	104—106 (18) 100—102 (15) 75—76 (4)	— — —	— — 1,4940	— — 1,0214	92 66 60	[926] [926] [660a]
$C_4H_4N_2$	 CH ₃ C≡C—	86—87 (4)	45—46	—	—	41	[712]
C_4H_4O	 —CH ₃ , 2	64 (769) 64 (769)	— —	1,4342 1,4363 ^{1a}	— —	— —	[272] [949]
C_4H_4S		—	110—112	—	—	51	[707]
$C_4H_4N_2O$	 CH ₃ —, N—CONH ₂	—	116	—	—	95	[926]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_4N_2O$		—	127	—	—	—	[926]
$C_4H_4N_2$		80—83 (3)	—	1,4892	—	60	[10406]
$C_4H_4N_2$		112—114 (6)	71—72	—	—	—	[713]
$C_4H_4N_4$		—	255—256	—	—	35	[712]
$C_4H_4O_2$		57—58 (7)	—	1,4740	—	75	[723]
$C_4H_4O_2S$		164—168 (4)	—	—	—	64	[708]
C_4H_4S		—	134—136	—	—	70	[707]

Таблица VI (продолжение)

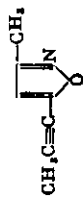
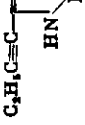
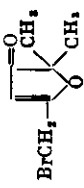
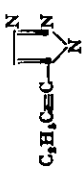
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_4H_5NO		161	—	1,4460	0,9880	—	[1024, 1025a]
$C_6H_{10}N_2$		92—95 (3)	—	1,4883	—	65	[10406]
C_7H_7NO		57—58 (3)	—	—	—	47	[543]
$C_8H_8N_2$		120—122 (5)	38—39	—	—	—	[713]
$C_8H_7BrO_2$		62—63 (0,5)	—	1,5074	—	51	[830]
$C_8H_8N_2$		94—95 (1)	—	1,5222	1,0360	48	[544]
$C_7H_8O_2$		49—50 (7)	—	1,4620 ¹⁰	—	52	[723, 828, 829]

Таблица VI (продолжение)

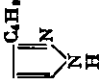
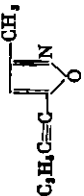
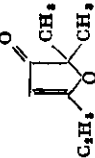
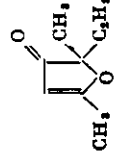
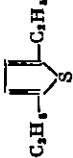
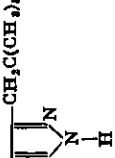
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_7H_5N_2$		102—104 (3)	—	1,4845	—	62	[10406]
C_8H_5NO		75—75,5 (3)	—	—	—	70	[543]
$C_8H_5NO_2$		147— 147,5 (4,5)	16	1,5565 ³⁵	1,1364 ³⁵	51	[710]
$C_8H_5O_2$		68—69 (6) —	— —	1,4625 1,4627	— —	53 —	[829] [723]
$C_8H_5O_2$		62—64 (10)	—	1,4624 ¹⁸	—	45	[828, 829]
C_8H_5S		—	180—181	—	—	65	[707]
$C_8H_5N_2$		86—90 (3)	—	1,4812	—	32	[10406]

Таблица VI (продолжение)

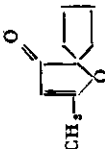
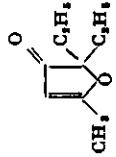
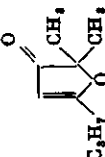
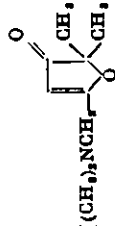
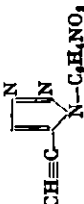
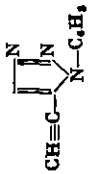
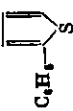
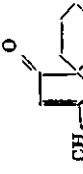
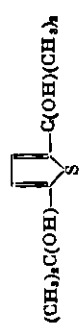
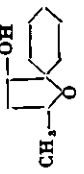
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_{11}NO$		101—104,5 (6) 69—70 (2)	—	1,4656	0,9599	64	[460]
$C_6H_{12}O_2$		88—90 (6)	—	1,4987 ¹⁵	—	51	[828, 829]
$C_6H_{14}O_2$		71—72 (8)	—	1,4657 ¹⁸	—	44	[828, 829]
$C_8H_{14}O_2$		72—74 (6)	—	1,4645	—	55	[828, 829]
$C_8H_{11}NO_2$		~80 (0,2)	—	1,4820	—	~10	[830]
$C_{10}H_7BrN_2$		—	126—127	—	—	69	[544]
$C_{10}H_9N_4O_2$		—	183—184	—	—	90	[544]

Таблица VI (продолжение)

Брутто- формула]	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_7N_2$		—	84—85	—	—	22	[544]
$C_{13}H_8S$		—	37	—	—	56	[708]
$C_{20}H_{10}N_2$		127 (9)	—	—	—	65	{1040a}, (926)
$C_{13}H_{12}O_2S$		—	109—110	—	—	36	[708]
$C_{10}H_{14}O_2$		105—107 (8)	66—67 65—66	—	—	28 50	[594] [828, 829]
$C_{10}H_{14}OS$		—	Масло	—	—	69	[708]
$C_{13}H_{14}O_2S$		—	100—101	—	—	37	[708]
$C_{10}H_{10}O_2$		92,5 (3)	—	1,4845	—	92	[594]

Т а б л и ц а VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_8O_2S$		—	183—184	—	—	52	[707]
$C_{12}H_{10}O_3$		80,3 (2)	—	1,4970	—	10	[594]
$C_{11}H_{10}O_3$		99—101 (7)	—	1,4630 ¹⁰	—	51	[723, 829]
$C_{12}H_{11}N_2O_3$		—	143—144	—	—	53	[543]
$C_{12}H_8NO$		—	47—48	—	—	88	[543]
$C_{12}H_{10}BrN_2$		—	76—77	—	—	60	[544]
$C_{12}H_{10}N_4O_2$		—	107—108	—	—	84	[544]

Таблица VI (продолжение)

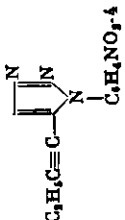
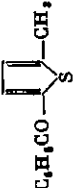
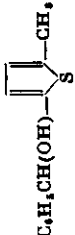
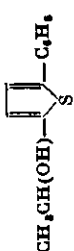
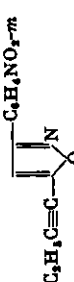
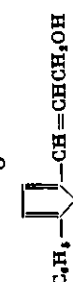
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{10}N_4O_2$		—	129—130	—	—	55	[544]
$C_{12}H_{10}OS$		—	24	—	—	54	[708]
$C_{12}H_{12}OS$		—	54—55	—	—	54	[708]
$C_{12}H_{12}OS$		—	68	—	—	74	[708]
$C_{12}H_{10}N_2O_3$		—	79—79,5	—	—	60	[543]
$C_{12}H_{11}NO$		—	27,5—28	—	—	75	[543]
$C_{12}H_{12}OS$	 транс	—	107—109	—	—	60	[708]

Таблица VI (продолжение)

Внутро- формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}OS$		—	59	—	—	33	[708]
$C_{12}H_{12}NO$		62—63 (0,3)	—	1,4630	—	68	[723]
$C_{12}H_{14}N_2O_2$		—	60—61	—	—	36	[543]
$C_{14}H_{11}BrO$		—	127	—	—	74	[342]
$C_{12}H_{11}NO_2$		—	132	—	—	42	[342]
$C_{12}H_{12}O$		—	91 87—88	—	—	64 56	[342] [725]
$C_{10}H_{12}S$		—	152—153	—	—	85	[707]

Таблица VI (продолжение)

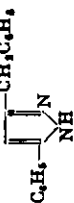
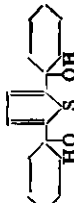
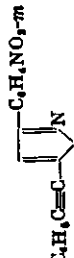
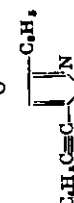
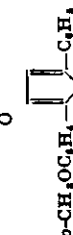
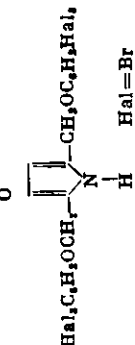
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{14}N_2$		—	90—91	—	—	91	[660a]
$C_{11}H_{14}O_2S$		—	131—132	—	—	55	[708]
$C_{11}H_{14}N_2O_2$		—	128,5—129	—	—	69	[543]
$C_{11}H_{11}NO$		—	94,5—95,5	—	—	86	[543]
$C_{11}H_{14}O_2$		—	126	—	—	84	[342]
$C_{11}H_{11}Hal_2NO_2$		—	182—184 164—166 96—98	— — —	—	56 65 58	[835a] [835a] [835a]
$C_{11}H_{12}S$		—	124—126	—	—	83	[707]

Таблица VI (продолжение)

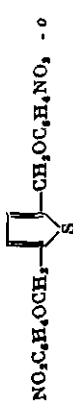
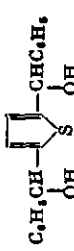
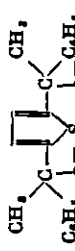
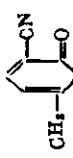
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}N_4O_5S$	 $NO_2C_6H_4OCH_2-CH_2OC_6H_4NO_2$ - o - - m - - p -	—	135—135	—	—	85	[708a]
$C_{12}H_{14}O_4S$		—	157—159 125—127	—	—	89 91	[708a] [708a]
$C_{12}H_{14}O_4S$		—	138—139	—	—	14	[708]
$C_{12}H_{14}O_4S$		—	64—65,5	—	—	37	[708]
Шестициленные гетероциклические соединения							
$C_6H_4S_2$		45 (4)	—	—	—	—	[669a]
$C_8H_6N_2$		85 (70)	—	1,4920	0,9972	69	[956a]
$C_7H_5N_3O$		—	285 (разл.)	—	—	77	[1040a]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_{10}N_2$		71 (41)	—	1,4857	—	65	[956a]
$C_4H_8N_2O$		—	237	—	—	71	[1025a]
C_6H_8NO		231—233 (760)	—	—	—	42	[926]
	β -						
	γ -	403—405 (12)	—	—	—	—	[926]
$C_6H_{12}N_2$		87 (12)	—	1,4830	0,9541	59	[956a]
$C_8H_{12}O_2$		93—94 (11)	—	1,4830	—	—	[723]
$C_8H_{10}N_2O$		—	147	—	—	73	[1025a]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. нип., °С (жид. рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{11}NO$		110—112 (13)	—	—	—	47	[1926]
$C_8H_{11}N_2$		95 (15)	—	1,4782	0,9410	45	[1956a]
$C_{10}H_{13}NO_2$		123—125 (15)	—	—	—	50	[1926]
$C_{11}H_{13}N_2$		279 (762)	22,5	—	—	53	[1926]
$C_{11}H_{15}N_2O_4S$		—	228—230	—	—	—	[1040a]
$C_{11}H_{13}O_2$		127—128 (11)	—	1,4700	—	—	[1723]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{10}O_2$		127—128 (41)	—	1,4700	—	—	[723]
$C_{12}H_{10}O_2$		—	86—86,5	—	—	70	[892a]
$C_{13}H_{12}O_2$		—	61	—	—	50	[892a]
$C_{14}H_{17}NO_2$		169—170 (4,5)	—	1,4980	—	90	[805]
$C_{14}H_{12}S_2$		168—170 (2)	—	1,4965	—	88	[805]
$C_{14}H_{12}S_2$		—	143	—	—	—	[151a]

Таблица VI (продолжение)

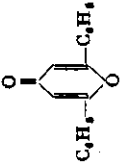
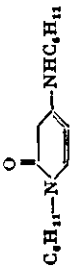
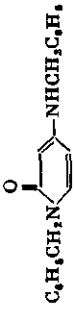
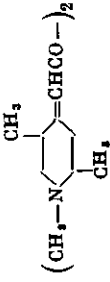
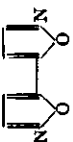
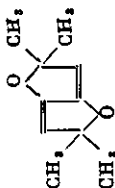
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{11}H_{13}O_2$		—	138—139	—	—	60	[893]
$C_{11}H_{11}S_2$		—	130	—	—	—	[672a]
$C_{17}H_{19}N_2O$		—	235	—	—	—	[967]
$C_{17}H_{17}N_2O$		—	172	—	—	66	[967]
$C_{20}H_{23}N_2O_2$		—	56—57	—	—	31	[857]
Другие гетероциклические соединения							
$C_6H_8N_2O_2$		—	116—117,5	—	—	86	[570]
$C_{10}H_{14}O_2$		114—115 (15)	—	1,529	—	—	[793]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_8O_2S$		—	66	—	—	68	[708]
$C_{14}H_{10}N_2S$		—	97	—	—	74	[708]
$C_{14}H_{10}S_2$		—	121	—	—	66	[708]
$C_{14}H_{10}O_2S_2$		—	110—113 36—38 (стереоизомеры)	—	—	84	[568], (1160)
$C_{14}H_{12}N_2O_2S$		—	101	—	—	32	[708]
$C_{12}H_{10}O_2$		139	—	—	—	50	[893]
$C_{12}H_{10}O_4$		139—140 (0,1)	—	1,5240	—	43	[857]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{14}H_{14}O_2S_2$		135—136 (0,1)	—	1,5380	—	35	[1857]
$C_{14}H_{14}O_4$		—	119—120	—	—	94	[595]
$C_{14}H_{14}O_2S_2$		—	95—96	—	—	82	[595]
$C_{20}H_{14}S_2$		—	245—247	—	—	24	[708]
$C_{24}H_{14}S_2$		—	276	—	—	40	[708]
Элементоорганические соединения							
$C_4H_{12}B_{10}$		—	75—78	—	—	35	[761]

Таблица VI (продолжение)

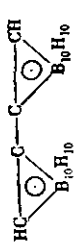
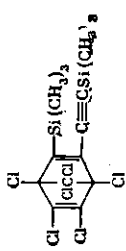
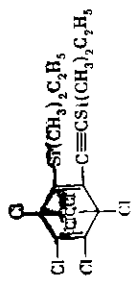
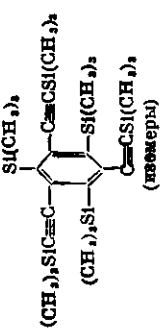
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_8H_{12}B_{10}$		—	309—310	—	—	4	[761]
$C_4H_{12}Fe_3$	$Fe(CH_3)_3$	190—200 (0,3)	412—417	—	—	50	[914]
$C_8H_{12}Fe_3O_3$	$FeCH(OH)(CH_3)_2CH(OH)Fe$	—	145—149	—	—	~100	[913]
$C_4H_{12}Fe_3$	$Fe(CH_3)_2CH(CH_3)_2CH(CH_3)_2Fe$	180—200 (бавня)	—	—	—	61	[913]
$C_{11}H_{16}Cl_4Si_3$		193 (14)	82—83	—	—	69	[911]
$C_{11}H_{18}Cl_4Si_3$		173 (3)	37	1,5407	1,2349	37	[911]
$C_{22}H_{16}Si_4$		—	89—90	—	—	20	[254]
		—	418—120	—	—	25	[254]
		—	426—129	—	—		[254]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{14}Si_2$	$ \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ (CH_3)_3SiC \equiv C - \text{C}_6H_4 - C \equiv CSi(CH_3)_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ C_6H_5 \qquad \qquad \qquad C \equiv CSi(CH_3)_3 \end{array} $	—	213—214	—	—	50	[254, 313]
Полицикловые соединения							
C_8H_2	$H(C \equiv C)_2H$	~90—100	—20	—	—	—	[41], (415)
C_8H_4	$H(C \equiv C)_2CH_2$	варь. ~0°	—40	—	—	—	[223]
$C_8H_6Cl_2$	$ClCH_2(C \equiv C)_2CH_2Cl$	—	30	—	—	80	[223]
$C_8H_6O_2$	$CH_3(C \equiv C)_2COOH$	—	135 (разл.)	—	—	60	[876]
C_8H_6	$CH_3(C \equiv C)_2CH_3$	80 (0, 04) (субл.)	128	—	—	50	[415]
$C_8H_6O_2$	$CH_3(OH)(C \equiv C)_2CH_2OH$	—	128	—	—	75	[223]
$C_8H_6O_2$	$H(C \equiv C)_2CH = CHCOOH$	—	138—140	—	—	17	[415]
C_8H_6O	$H(C \equiv C)_2CH = CHCH_2OH$	—	70 (разл.)	—	—	46	[876]
$C_8H_6O_2$	$H(C \equiv C)_2CH_2CH_2COOH$	—	77 (разл.)	—	—	64	[876]
$C_8H_6O_2$	$C_6H_5(C \equiv C)_2COOH$	120 (разл.)	—	—	—	60	[876]
		95 (разл.)	—	—	—	10	[442]
$C_8H_6O_2$	$H(C \equiv C)_2CH_2CH(OH)CH_2OH$	112—115 (0, 4)	33—35	—	—	—	[345]
$C_{10}H_6Cl_2$	$CH_3CH(C \equiv C)_2CH_2Cl$	—	73	—	—	—	[223]
$C_{10}H_6$	$CH_3(C \equiv C)_2CH_3$	50 (10 ⁻⁵)	80—100 (разл.)	—	—	66	[158]
		—	85 (разл.)	—	—	48	[254], (155)
$C_{10}H_6O_2$	$H(C \equiv C)_2CH = CHCOOH$	—	80 (разл.)	—	—	48	[876]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_8O_2$	$CH_3(C\equiv C)_3CH=CHCOOH$ <i>trans</i>	—	240 (варьв.)	—	—	88	[146, 337]
$C_{10}H_8O_2$	$CH_3(OH)(C\equiv C)_3CH_2OH$	—	Кристаллы (разл.)	—	—	74	[158], [148]
$C_{10}H_8O_2$	$CH_3(C\equiv C)_3CH=CH-COOH$ 	—	—	—	—	70	[251]
$C_{10}H_8O_4$	$HOOC(C\equiv C)_3CH_2CH_2COOH$	—	200 (разл.)	—	—	76	[876]
$C_{10}H_8O_2$	$CH_3(C\equiv C)_3CH_2CH_2COOH$	—	177	—	—	86	[146, 337]
$C_{10}H_{10}$	$C_2H_5(C\equiv C)_3C_2H_5$	65 (0,04)	—	1,5858 ¹⁷	—	40	[415]
$C_{10}H_{11}N$	$CH_3(C\equiv C)_3CH_2N(CH_3)_2$ (хлоридрат)	—	9	—	—	91	[146, 603]
$C_{11}H_7N$	$CH_3(C\equiv C)_3CH=C(CH_3)CN$	—	90	—	—	—	[533]
$C_{11}H_8O_2$	$CH_3(C\equiv C)_3CH=CHCH_2COOH$	—	238—240 (разл.)	—	—	61	[707]
$C_{11}H_8O_4$	$HOOC(C\equiv C)_3CH_2CH_2COOCH_3$	—	108—109 (разл.)	—	—	74	[350]
$C_{11}H_{10}O_2$	$C_2H_5(C\equiv C)_3COOH$	—	72—73	—	—	50	[362]
$C_{12}H_8$	$H(C\equiv C)_4C_2H_5$	52 (18)	—	—	—	60	[231], [345]
$C_{12}H_8$	$CH_3(C\equiv C)_3CH_3$	—	—5 (разл.)	—	—	3	[223]
$C_{12}H_{10}$	$C_2H_5(C\equiv C)_3C_2H_5$	—	26	—	—	47	[158]
$C_{12}H_{10}O_2$	$CH_3CH(OH)(C\equiv C)_3CH(OH)CH_3$	60 (10 ⁻⁵) (баня)	20° (разл.)	—	—	78	[158]
$C_{12}H_{12}O_2$	$CH_3(OH)(C\equiv C)_3$ 	—	90	—	—	94	[146]
$C_{12}H_{11}O_2$	$C_4H_9(C\equiv C)_3CH_2COOH$	—	134—135	—	—	92	[362]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{12}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_3C(OH)(CH_3)_2$	90 (10 ⁻⁴) (сублим.)	154—155	—	—	47	[415]
$C_{12}H_{14}N_2$	$(CH_3)_2NCH_2(C\equiv C)_3CH_2N(CH_3)_2$	—	156	—	—	99	[446, 339]
$C_{12}H_{14}O_2$	$C_6H_4(C\equiv C)_2COOH$	—	63 (разл.)	—	—	70	[603], (344)
$C_{12}H_{14}$	$CH_3(C\equiv C)_2C_4H_9$	140 (разл.)	—	—	—	60	[876]
		—	52	—	—	67	[707]
		—	57	—	—	94	[337] [227], (155)
$C_{12}H_{14}O$	$C_6H_5(C\equiv C)_2CH_2OH$	—	66,5	—	—	76	[812]
$C_{12}H_{12}O_2$	$C_6H_4(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	—	134—132	—	—	80	[362]
$C_{12}H_{12}O_4$	$CH_3OOC(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOH$	—	110—112 (разл.)	—	—	86	[350]
$C_{12}H_{14}O_2$	$C_6H_4(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOH$	—	122—123	—	—	75	[362]
$C_{12}H_{14}O_2$	$C_6H_5CH(OH)(C\equiv C)_2CH_2CH_2COOCH_3$	—	61	—	—	56	[350]
$C_{12}H_{14}$	$CH_3(C\equiv C)_2CH_3$	—	—5 (разл.)	—	—	5	[223], (1138)
$C_{12}H_{16}$	$C_6H_5(C\equiv C)_2C_4H_9$	85—90 (0,008) (бавн)	34—33	—	—	—	[227]
		—	—	—	—	39	[155]
$C_{14}H_{14}O_2$	$CH_3(OH)(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2CH_2OH$	—	116	—	—	—	[345]
$C_{14}H_{14}O_2$	$CH_3CH(OH)CH_2(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	—	90	—	—	90	[146]
$C_{14}H_{14}O_2$	$(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	—	150—152 (разл.)	—	—	98	[205]
$C_{14}H_{14}O_4$	$CH_3OOC(CH_2)_4(C\equiv C)_2(CH_2)_2COOCH_3$	—	41	—	—	82	[350]
$C_{14}H_{14}N_2$	$(CH_3)_2NCH_2(C\equiv C)_2CH_2N(CH_3)_2$	—	74 (разл.)	—	—	40	[344], 603]
$C_{14}H_{14}O_2$	$C_6H_5(C\equiv C)_2CH=CHCOOH$	—	—	—	—	20	[337]

Таблица VI (продолжение)

Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{10}H_{10}O_2$	$C_6H_5(C \equiv C)_2CH_2COOCH_3$	—	50	—	—	—	[812]
$C_{10}H_{10}O$	$C_6H_5(C \equiv C)_2C(OH)(CH_3)_2$	—	79	—	—	95	[146], [339]
$C_{10}H_{10}O_2$	$C_6H_5(C \equiv C)_2CH=CHCH_2CH_2COOH$	—	141—142	—	—	80	[362]
$C_{10}H_{10}$	$C_6H_5(C \equiv C)_2C_2H_5$	—	—	1,5540 ³³	—	42	[223]
$C_{10}H_{10}O_4$	$CH_3OOCCH_2CH_2(C \equiv C)_4CH_2CH_2COOCH_3$	—	86	—	—	92	[350]
$C_{11}H_{10}$	$(CH_2)_4 \begin{array}{c} C \equiv CC \equiv C \\ C \equiv CC \equiv C \end{array} (CH_2)_4$	—	157—158,5	—	—	45	[481]
$C_{11}H_{10}O_2$	$(CH_2)_4C(OH)(C \equiv C)_4 \begin{array}{c} \text{Cyclohexene ring} \\ \\ OH \end{array}$	—	167	—	—	92	[446]
$C_{11}H_{10}O_2$	$C_6H_5CH(OH)(C \equiv C)_2CH(OH)C_2H_5$	—	98 (разл.)	—	—	50	[458]
$C_{11}H_{10}$	$C_6H_5(C \equiv C)_2C_2H_5$	—	91—92	—	—	—	[148]
		—	95	—	—	—	[160, 261]
		—	94—96	—	—	79	[707] (155, 214, 224, 609, 610)
$C_{11}H_{10}$	$(CH_2)_4C(C \equiv C)_2C(CH_3)_2$	—	129—130	—	—	53	[459]
$C_{11}H_{10}O_2$	$\begin{array}{c} \text{Cyclohexene ring} \\ \\ OH \end{array} (C \equiv C)_2 \begin{array}{c} \text{Cyclohexene ring} \\ \\ HO \end{array}$	—	164	—	—	—	[4138]
$C_{11}H_{10}O_2$	$O(CH_2)_4(C \equiv C)_2(CH_2)_4CO$	—	68—69 (разл.)	—	—	41	[285]
$C_{11}H_{10}Pb_2$	$(C_6H_5)_2Pb(C \equiv C)_2Pb(C_2H_5)_2$	—	110 (разл.)	—	—	70	[552]
$C_{11}H_{10}As$	$CH_3(C \equiv C)_2As(C_6H_5)_2$	—	125	—	—	60	[575]

Таблица VI (продолжение)

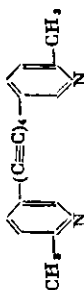
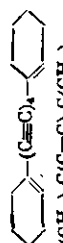
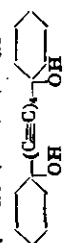
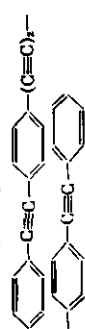
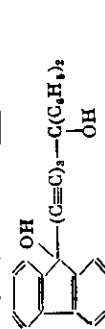
Брутто-формула	Структурная формула	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	Т. пл., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_{13}H_{13}P$ $C_{20}H_{10}$	$CH_3(C\equiv C)_3P(C_6H_5)_2$ $C_6H_5(C\equiv C)_3C_6H_5$	— —	131 113 115—116 107—109 109,5	— — — — —	— — — — —	65 47 31—55 80 55	[492] [155, 156] [213, 214] [707] [345], (120, 160, 609)
$C_{20}H_{12}N_2$		—	175 (разл.)	—	—	—	[207]
$C_{20}H_{14}O_2$	$CH_3(OH)(C\equiv C)_3C(OH)(C_6H_5)_2$	—	166	—	—	—	[339]
$C_{20}H_{15}$		—	127	—	—	—	[148]
$C_{22}H_{12}$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_3C(CH_3)_2$	—	140	—	—	—	[159]
$C_{20}H_{21}O_2$		—	151	—	—	—	[148]
$C_{22}H_{10}$	$C_6H_5(C\equiv C)_3C_6H_5$	—	—	—	—	16	[120], (155, 156)
$C_{22}H_{14}O_2$	$(C_6H_5)_2C(C\equiv C)_3CH(OH)CH(OH)COOH$	—	—	—	—	95	[337]
$C_{22}H_{11}$ $C_{22}H_{10}O_2$ $C_{22}H_{22}O_2$	$(CH_3)_2C(C\equiv C)_3C(CH_3)_2$ $(CH_3)_2C(OH)(C\equiv C)_3C(OH)(C_6H_5)_2$ $O(CCH_3)_{10}(C\equiv C)_4(CCH_3)_2CO$	— — —	150 (разл.) 145 105—106 (разл.)	— — —	— — —	— 99 6	[159] [146] [285]

Таблица VI (окончание)

Внутро- формула	Структурная формула	Т. кип., °С (жж рт. ст.)	Т. пл., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_8H_{10} C_8H_{10}	$C_8H_8(C\equiv C)C_4H_6$ $(CH_3)_2C(C\equiv C)_2C(CH_3)_2$	— —	—5 >100 (разл.)	— —	— —	30 24	[1460] [1460, 251, 314], [133]
$C_{12}H_{12}N_2O$	$[p-(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(C\equiv C)_2CH_2$ OH	—	117	—	—	94	[1446]
$C_{12}H_{10}$	$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\ \\ (C\equiv C)_2 \\ \\ (CH_3)_2 \end{array} \begin{array}{c} (CH_2)_{10} \\ \\ (C\equiv C)_2 \end{array}$	—	101—102	—	—	10—30	[255]
$C_{22}H_{18}$		—	229—229,5	—	—	—	[273]
$C_{32}H_{20}O_2$		—	142	—	—	98	[146]
$C_{32}H_{20}O_2$	$(C_6H_5)_2C(OH)(C\equiv C)_2C(OH)(C_6H_5)_2$	—	159 156—158 158—160 160	— — — —	— — — —	— 30—50 — 96	[148] [1447] [415] [146]
$C_{64}H_{40}Pb_2$ $C_{64}H_{40}Sn_2$ $C_{64}H_{40}Pb_2$	$(C_6H_5)_2Pb(C\equiv C)_2Pb(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2Sn(C\equiv C)_2Sn(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2Pb(C\equiv C)_2Pb(C_6H_5)_2$	— — —	150 (разл.) 170 (разл.) 148 (разл.)	— — —	— — —	65 30 52	[552] [465, 563] [552]

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. H. Jones. Chem. in Britain, 2, 6 (1966).
2. A. Baeyer. Ber., 18, 674 (1885).
3. A. Baeyer. Ber., 18, 2269 (1885).
4. C. Glaser. Ber., 2, 422 (1869); Ann., 154, 137 (1870).
5. N. D. Selinski. Ber., 57, 264 (1924).
6. F. G. Müller. Helv. Chim. Acta, 8, 821, 826 (1925).
7. Ю. С. Залкинд, М. А. Айзикович. ЖОХ, 9, 961 (1939).
8. J. Happel, Ch. J. Marsel. Пат. США 2719872 (1955); C. A., 50, 7841e (1956).
9. H. M. Stanley, A. W. Nash. J. Soc. Chem. Ind., 48, 238 (1929); C., 1929, II, 3200.
10. H. Tanneberger. Chem. Ber., 66, 484 (1933).
11. W. Hunsmann. Chem. Ber., 83, 213 (1950).
12. Франц. пат. 810239 (1936); C., 1937, II, 857.
13. F. Straus, L. Kollek. Ber., 59, 1664 (1926).
14. А. Д. Петров, Д. Н. Андреев, ЖПХ, 9, 1340 (1940).
15. G. J. Minkoff, D. M. Newitt, P. Rutledge. J. Appl. Chem., 7, 406 (1957).
16. E. F. Greene, R. L. Taylor, W. L. Petterson. J. Phys. Chem., 62, 238 (1958).
17. Th. Bohm-Gossel, W. Hunsmann, L. Rohrschneider, W. M. Schneider, W. Ziegenbein. Chem. Ber., 96, 2504 (1963).
18. M. S. B. Munson, R. C. Anderson. Carbon, 1, 51 (1963).
19. H. B. Palmer, F. L. Dormisch. J. Phys. Chem., 68, 1553 (1964).
20. Д. П. Алейнов, Я. С. Казарновский. Хим. пром., № 6, 423 (1964).
21. C. F. Cullis, N. H. Franklin. Proc. Roy. Soc., Ser. A., 280, N 1380, 139 (1964); C. A., 61, 4180f (1964).
22. В. И. Истомин, В. В. Новиков, Е. И. Кордыш, М. К. Тюрина. Хим. пром., № 12, 904 (1967).
23. W. Reppe. Франц. пат. 841500 (1939); см. [50].
24. S. N. Foner, R. L. Hudson. J. Chem. Phys., 21, 1374 (1953).
25. J. de Villelume. Ann. Chim. (France), [12], 7, 265 (1952).
26. R. Lespieau, Ch. Prevost. C. r., 180, 675, (1925).
27. E. Keyssner, E. Eichler. Герм. пат. 740637 (1939); C., 1944, II, 163.
28. А. Д. Петров. ЖОХ, 13, 237 (1943).
29. Th. Herberts. Chem. Ber., 85, 475 (1952).
30. A. Roedig, A. Kling. Ann., 580, 20 (1953).
31. A. H. Delsemme. Rev. universelle mines, 7, 385 (1951); C. A., 47, 8352i (1953).
32. Jutaka Nishino. Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 1089, 1091 (1961); C. A., 57, 4004d (1962).
33. К. А. Кургуинян, Р. Г. Каранетян. Арм. хим. ж., 20, 705 (1967).
34. M. Zelikoff, U. M. Aschenbrand. J. Chem. Phys., 24, 1034 (1956).
35. A. A. Neyes, C. W. Tucker. Am. Chem. J., 19, 123 (1897).

36. *F. Straus. Ann.*, 342, 190 (1905).
37. *А. Е. Фаворский, О. П. Алексеева, П. В. Ивочкий, Л. Морев. ЖРФХО*, 50, 160, 571 (1918).
38. *L. Pauling, H. D. Springall, K. J. Palmer. J. Am. Chem. Soc.*, 61, 927 (1939).
39. *A. G. Meister, F. F. Cleveland. J. Chem. Phys.*, 12, 393 (1944).
40. *H. N. Schlubach, V. Wolf. Ann.*, 568, 141 (1950).
41. *В. Н. Антонов. Сб. «Химия ацетиленов». М., «Наука», 1968, стр. 12.*
- 41а. *Ю. В. Валибеков, Г. М. Болотов. Газ. пром.*, № 3, 38 (1969).
42. *Ю. Я. Туров. Хим. пром.*, № 6, 521 (1960).
43. *Ю. Я. Туров. Хим. пром.*, № 3, 218 (1962).
44. *О. Б. Литвин. Хим. пром.*, № 3, 148 (1962).
45. *В. И. Сидоров, Д. Т. Ильин, Л. С. Полак. Хим. пром.*, № 4, 36, (1968).
46. *П. П. Черевка, Т. З. Малютина, Н. И. Костик, И. И. Бык, Л. П. Микитюк, М. И. Киселева. Хим. пром.*, № 8, 582 (1964).
47. *R. Wirtz, N. Pechtold. Erdöl u. Kohle*, 15, 977 (1962); *C. A.*, 61, 10512h (1964).
48. *Р. Я. Мушый, Ф. Б. Мошкович. ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 22, 318 (1967).
49. *И. И. Стрижевский. Новости нефтяной и газовой техники. Серия нефтепереработки и нефтехимии*, вып. 5, 10 (1962).
50. *Дж. Кокленхавер, М. Бигелоу. Сб. «Химия ацетиленов», под ред. А. Д. Петрова. М., ИЛ, 1954, стр. 126—138, 281.*
51. *Ф. Б. Мошкович. Взаимный распад высших ацетиленовых углеводородов. Кандидатская диссертация ГНИИ-т азотной пром-ти и продуктов органич. синтеза. Москва, 1967.*
52. *С. П. Сергеев, Ф. П. Ивановский. Хим. пром.*, № 3, 167 (1967).
53. *R. Becker. Пат. ФРГ 809910 (1951); C. A.*, 48, 1423b (1954).
54. *S. F. Bell, R. J. Evans, W. H. Stanton. Пат. США 3131233 (1964); C. A.* 61, 4137e (1964).
55. *R. J. Evans. Франц. пат. 1323318 (1963), C. A.*, 59, P9783g (1963).
56. *В. Николински. Изв. Хим. ин-та Болгарской АН*, 3, 255 (1955).
57. *Н. С. Торочешников, Н. В. Кельцев, В. И. Макиненков. ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 7, 694 (1962).
58. *Н. В. Кельцев, В. И. Макиненков, Н. С. Торочешников. Хим. пром.*, № 11, 813 (1964).
59. *Th. Herberts. Ber.*, 92, 541 (1959).
60. *W. H. Carothers и. Mitarb. J. Am. Chem. Soc.*, 53, 4203 (1931).
61. *Герм. пат. 636309 (1936); C. A.*, 31, 3941^s (1937).
62. *G. Thodos, L. F. Stutzman. Пат. США 2753012 (1956); C. A.*, 50, 16082d (1956).
63. *Брит. пат. 883200 (1961); C. A.*, 59, 11242 (1963).
64. *И. И. Стрижевский, М. Д. Чехович. ЖОХ*, 10, 1303 (1940).
65. *И. И. Стрижевский. Труды ВНИИ автоген, вып. 6, 144 (1960).*
66. *И. И. Стрижевский. ЖПХ*, 36, 2326 (1963).
67. *И. И. Стрижевский, Е. И. Кордыш, Л. Я. Воронова и др. ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 10, 108, (1965).
68. *E. K. Fields. Tetrahedron Letters*, 1967, 571.
69. *M. Berthelot. Jahresber. Fortschr. Chem.*, 1866, 516.
70. *H. R. Linden, J. M. Reid. Chem. Eng. Progr.*, 55, 71 (1959).
71. *R. Lespieau, Ch. Prevost. Bull. Soc. chim. (France)*, (4), 37, 704 (1925).
72. *Ch. Prevost. Ann. Chim. (France)*, (10), 10, 356 (1928).
73. *R. Lespieau, Ch. Prevost, Ch. Moureu. C. r.*, 180, 1852 (1925); 187, 946 (1928).
74. *Ph. Pomerantz, A. Fookson. J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 52, 51 (1954); *C. A.* 49, 8083i (1955).
75. *Ж. И. Ивочки. ЖРФХО*, 38, 225, 252, 929 (1906).
76. *R. Lespieau. Ann. Chim. France* (8), 27, 137 (1912).
77. *M. G. Dupont. Ann. Chim. France* (8), 30, 485 (1913).
78. *С. Г. Мацюян, А. А. Саакян. ЖПХ*, 34, 466 (1961).

79. Франц. пат. 903685 (1944); см. [50].
80. W. Reppe. Mod. Plast., 24, 171 (1946).
81. A. Valette. Ann. Chim., (12), 3, 661 (1948).
82. J. F. Walker, T. E. Londergan. Пат. США 2487006 (1949); С. А., 44, 5380 (1950).
83. W. Reppe, H. Friedrich. Пат. ФРГ 927687 (1955); РЖХим, 1956, 48230П.
84. W. Reppe и. Mitarb. Ann., 596, 1, 53, 79 (1955).
85. В. Реппе. Химия ацетилена. М., ИЛ, 1954.
86. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖОХ, 23, 61 (1953).
87. П. Г. Сергеев, В. И. Любомилов, А. Н. Богатырева. Хим. наука и пром., 2, 272 (1957).
88. А. Н. Шаповалова. ЖПХ, 36, 904 (1963).
89. Г. А. Чухаджян, Р. А. Меликян, Ш. А. Бабалян, С. А. Вартамян. Изв. АН АрмССР, 14, 445 (1961).
90. Г. Н. Фрейдлин, Л. А. Голубко. ЖПХ, 37, 176 (1964).
91. K. Kijama, J. Osugi, K. Suzuki. Rev. Phys. Chem. Japan, 22, 22, 59 (1952).
92. Э. Г. Гельперина, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, В. Ф. Свидченко. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 34.
93. J. Schulz, C. Wenderlein. Франц. пат. 853148 (1939); см. [50].
94. Герм. пат. 69216 (1941); см. [50].
95. A. W. Johnson. J. Chem. Soc., 1946, 1009.
96. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 18, 451 (1948).
97. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 18, 1996 (1948).
98. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицина, Е. К. Бриге. ДАН СССР, 62, 645 (1948).
99. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочеткова. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 76.
100. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, И. В. Торгов. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 287.
101. W. Reppe. Experientia, 5, 93 (1949).
102. G. F. Hennion, F. P. Kupiecki. J. Org. Chem., 18, 1601 (1953).
103. П. С. Батаев, Л. А. Константинова. ЖОрХ, 2, 39 (1966).
104. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 519.
105. В. Р. Скарченко. Уч. зап. МГУ, 131, 164 (1950).
106. J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1951, 44.
107. J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1952, 1993.
108. E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1953, 3317.
109. Г. С. Васильев, Е. Н. Прилежаева, В. Ф. Быстров, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 35, 1350 (1965).
110. Г. Л. Джекобс. Органические реакции, т. 5. М., ИЛ, 1951, стр. 22.
111. K. K. Georgieff, Y. Richard. Canad. J. Chem., 36, 1280 (1958).
112. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 56, 1786 (1934).
113. F. Bohlmann, H. Viehe, H. Sinn. Chem. Ber., 88, 1017, 1869 (1955).
114. F. Bohlmann, E. Inhoffen, H. Sinn, J. Politt, H. Mannhardt. Chem. Ber., 89, 21, 1281, 2268 (1956).
115. Issei Iwai, Kazuo Tomita. Chem. and Pharm. Bull. (Japan), 9, 976 (1961).
116. W. Franke, R. Ktaft, D. Tietjen, H. Weber. Chem. Ber., 86, 793 (1953).
117. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова. ДАН СССР, 114, 1250 (1957).
118. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1098.
119. J. B. Armitage, C. L. Cook, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1952, 1998.
120. M. Nakagawa, A. Nakamura, T. Inui. J. Chem. Soc. Japan, 73, 141 (1952); С. А., 47, 10511 (1953).
121. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова. ДАН СССР, 120, 301 (1958).
122. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 794.
123. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова. ДАН СССР, 124, 107 (1959).

124. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаев, Л. В. Кондратьева. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1690.
125. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова. Усп. хим. 28, 1052 (1959).
126. Г. И. Плотнокова. Синтезы на основе диацетиленов и превращения полученных непредельных эфиров и тиоэфиров. Кандидатская диссертация. Москва, ИОХ АН СССР, 1962.
127. R. J. Tedeschi, A. E. Brown. J. Org. Chem., 29, 2051 (1964).
128. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Ш. Л. Миджоян. ЖОХ, 37, 604 (1957).
129. W. Treibs. Ber., 80, 97 (1947); Chem. a. Ind., 1959, 952.
130. K. Imai, H. Minakami. Takemine Kenkyujo Nempo, 8, 71 (1956); C. A., 51, 18489 (1957); 53, 16071 (1959).
131. R. Harada. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 75, 727 (1954); C. A., 49, 10235 (1955).
132. F. Bohlmann, K. M. Kleine, Ch. Arndt, H. Bornawski, H. Jastraw, P. Herbst. Chem. Ber., 95, 39, 602, 1315, 1733, 2939, 2945 (1962).
133. F. Bohlmann, H. Bornawski, C. H. R. Arndt. Fortschr. Chem. Forsch., 4, 138 (1963).
134. В. П. Гольмов, Н. М. Афанасьев. ЖОХ, 27, 1698 (1957).
135. F. Bohlmann, G. Haffer. Chem. Ber., 100, 3183, 3450, 3861 (1967).
136. F. Bohlmann, M. Grenz, U. Niedballa, H. Bonnet, R. Jente. Chem. Ber., 101, 532, 855 (1968).
137. J. S. Sørensen, N. A. Sørensen. Acta Chem. Scand., 12, 756, 765, 771 (1958).
138. Гэн Накаминами. Усп. хим., 34, 503 (1965).
139. F. Bohlmann u. Mitarb. Chem. Ber., 98, 155, 369, 872, 876, 883, 1228, 1411, 1416, 1616 (1965).
140. F. Bohlmann, K. M. Kleine, Ch. Arndt. Chem. Ber., 99, 1642 (1966).
141. J. D. Bu'Lock, G. N. Smith. J. Chem. Soc. (C), 1967, 332.
142. F. Bohlmann, K. M. Rode, M. Wotschokavsky, J. Laser. Chem. Ber., 101, 525, 2056, 4163 (1968).
143. Г. Элихтон, В. Макрае. Сб. «Успехи органической химии», т. 4. М., «Мир», 1966, стр. 239.
144. И. Л. Котляревский, М. С. Шеварцберг, Л. Б. Фишер. Реакции ацетиленовых соединений. Новосибирск, «Наука» 1964.
145. С. А. Вартамян. Химия винилацетилена и его производных. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1966.
146. W. Chodkiewicz. Ann. Chim. France, (13), 2, 819 (1957).
147. E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. B. Armitage, C. L. Cook, N. Entwistle. Nature, 168, 900 (1951).
148. F. Bohlmann. Chem. Ber., 84, 545, 785 (1951).
149. E. R. H. Jones, G. Lowe, P. V. R. Shaanon. J. Chem. Soc., 1966 (C), 129, 135, 139, 144, 1216.
150. L. Skattebøl, N. A. Sørensen. Acta Chem. Scand., 7, 1388 (1953).
151. Ю. И. Порфирьева, Е. С. Тубанова, А. А. Петров. ЖОХ, 34, 3966 (1964).
- 151a. W. Schroth, F. Billig, G. Reinhold. Angew. Chem., 79, 685 (1967).
152. F. Staus, L. Kollek, W. Heyn, H. Hauptmann. Ber., 63, 1868, 1886 (1930).
153. F. B. Slezak, J. P. Stallings, D. H. Wagner, J. H. Wotiz. J. Org. Chem., 26, 3137 (1961).
154. E. R. H. Jones. J. Chem. Soc., 1950, 754.
155. H. H. Schlubach, V. Franzen. Ann., 572, 116 (1951).
156. H. H. Schlubach, V. Franzen. Ann., 573, 105, 110, 115 (1951).
157. H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, H. I. Aldag, S. Bork, G. Leibner. Ann., 573, 1 (1951).
158. J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1952, 2014.
159. F. Bohlmann u. Mitarb. Chem. Ber., 86, 63, 657, 660 (1953).
160. J. B. Armitage, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1954, 147.
161. J. L. H. Allan, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1955, 1862.
162. И. Н. Асербоев, И. В. Курилюс. Изв. АН КазССР, серия хим. н., вып. 1, 84 (1964).

163. K. Schulze, M. Mühlstädt. Z. Chem., 2, 153 (1962); J. prak. Chem (4), 33, 84 (1966).
164. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 517.
165. G. F. Hennion, T. F. Vanigan. J. Am. Chem. Soc., 68, 1202 (1946).
166. А. И. Захарова. ЖОХ, 17, 1277 (1947); 19, 1297 (1949).
167. Б. П. Гусев, В. В. Татарчук, И. Н. Азербасев. Изв. АН СССР, серия хим., 1209.
168. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 19, 414, 553 (1887).
169. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 20, 445, 518 (1888).
170. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 23, 283 (1891).
171. А. Е. Фаворский. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 31—75.
172. M. Criner. Ann. Chim. Phys., (6), 26, 354—366 (1892).
173. R. Lespieau. Ann. Chim. (France), (9), 2, 280 (1914).
174. R. Lespieau, Ch. Prevost. C. r., 180, 185, 1347 (1925); C. A., 19, 2472 (1925).
175. Ch. Prevost. C. r., 182, 853 (1926); C., 1926, I, 3216.
176. W. J. Gensler, J. Casella. J. Am. Chem. Soc., 80, 1376 (1958).
177. L. Miginiac-Groizeleau. Ann. Chim. France, (13), 6, 1071 (1961).
178. А. А. Петров, К. А. Молодова. ЖОХ, 32, 3510 (1962).
179. А. А. Краевский, М. Г. Плешаков, И. К. Сарычева, Н. А. Преображенский. ЖОХ, 33, 1835 (1963).
180. А. А. Краевский, И. В. Федорова, С. А. Зотова, И. К. Сарычева, Н. А. Преображенский. ЖОХ, 34, 552 (1964).
181. Г. И. Мяжкова, А. А. Краевский, Э. П. Зинкевич, Н. А. Преображенский. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 51.
- 181a. D. A. Ben-Efraim, F. Sondheimer. Tetrahedron, 25, 2823 (1969).
182. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, Л. Б. Соколов. ДАН СССР, 151, 1343 (1963).
183. Б. П. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 1659.
- 183a. G. Pourcelot. C. r., 260, 2847 (1965).
- 183b. J. L. Dumont. C. r., 261, 1710 (1965).
184. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 18, 319 (1886).
185. А. Е. Фаворский. J. prakt. Chem., (2), 37, 417 (1888).
186. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 50, 48 (1918).
187. А. Е. Фаворский. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 980.
188. M. Bourguet. C. r., 177, 823 (1923); 178, 1984 (1924).
189. M. Bourguet. Ann. Chim. Phys., (10), 3, 191, 325 (1925).
190. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова. Сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», т. 7. М., ГИТИ, хим. лит., 1958, стр. 7.
191. W. Jasiobedzki. Wiadom. Chem., 17, 647 (1963).
192. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян. Усп. хим., 36, 1563 (1967).
193. G. Vries. Rec. Trav. chim., 84, 1327 (1965).
194. Th. L. Jacobs, R. Akawie, R. G. Cooper. J. Am. Chem. Soc., 73, 1273 (1951).
195. Е. Мюллер. Новые воззрения в органической химии. М., ИЛ, 1960.
196. B. Wojtkowiak, R. Romanet, J. Bainvel. Bull. Soc. Chim. France, 1962, 805; 1963, 978.
197. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 32, 652 (1900).
- 197a. А. В. Щелкунов, Р. Л. Васильева, Т. А. Фаворская. ЖОрХ, 5, 1148 (1969).
198. А. Е. Арбузов. ЖРФХО, 53, 288 (1921).
199. А. Т. Бабаян. ЖОХ, 8, 578 (1938).
200. А. Т. Бабаян. ЖОХ, 9, 396 (1939).
201. А. И. Захарова. ЖОХ, 11, 939 (1941).
202. В. И. Никитин, С. Д. Савранская. ЖОХ, 23, 1146 (1953).
203. R. Mauge, C. Malen, J. R. Boissier. Bull. Soc. Chim. France, 1956, 425.
204. W. Chodkiewicz, P. Cadot, A. Williemart. C. r., 240, 1554, 1903 (1955).
205. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1063.
206. М. Ф. Шостаковский, И. В. Комаров, И. И. Иголина. Изв. СО АН СССР, серия хим., вып. 2, 109 (1966).

207. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, М. С. Шварцберг и сотр. Изв. АН СССР, серия хим., 1962, 162; 1969, 2546; Химия гетероцикл. соед., 1969, 1055.
208. А. Е. Фаворский, М. П. Скосаревский. ЖРФХО, 33, (5), 377 (1901).
209. А. Е. Фаворский. ЖРФХО, 37, 643 (1905).
210. Ch. D. Hurd, F. L. Cohen. J. Am. Chem. Soc., 53, 1068 (1931).
211. E. Dane, O. Höss, A. W. Bindseil, J. Schmitt. Ann., 532, 39 (1937).
212. А. Н. Волков, А. В. Богданова, Г. П. Кугатова-Шемакина. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 1913.
213. M. Nakagawa. Proc. Japan Acad., 26, 38 (1950); С. А., 45, 7081h (1951).
214. M. Nakagawa. Proc. Japan Acad., 26, 43 (1950); С. А., 45, 8486b (1951).
215. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, В. Н. Андриевский, С. Ф. Василевский. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 527.
216. В. Н. Андриевский, И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 882.
217. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, В. Н. Андриевский. Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 575, 1836, 1910.
218. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, Б. Г. Круглов. Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 2032.
219. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, С. И. Шергина. Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 2197.
220. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, С. И. Шергина, Л. И. Лобода. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 902; 1967, 900.
221. И. Л. Котляревский, М. И. Бардамова, Т. Г. Шишмакова. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 909.
222. В. Н. Андриевский, М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский. Сб. «Химия ацетиленов». М., «Наука», 1968, стр. 318.
223. C. L. Cook, E. R. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1952, 2873, 2883.
224. M. Nakagawa. Proc. Japan Acad., 26, 46 (1950).
225. J. F. Labarre. С. г., 252, 1169 (1961).
226. J. F. Labarre, F. Gallais. С. г., 253, 1935 (1961).
227. М. В. Маеров, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 871.
228. Ж. И. Иоцич. ЖРФХО, 34, 100, 102, 242 (1902); 36, 1545 (1904).
229. Ж. И. Иоцич. ЖРФХО, 35, 431, 555, 1269 (1903).
230. Ch. Moureu. Ann. Chim. Phys., (8), 7, 536 (1906).
231. V. Grignard, C. Tchêoufaki. С. г., 188, 357, 527, 1531 (1929).
232. V. Grignard, H. Perrichon. Ann. Chim. Phys., (10), 5, 5, 13 (1926).
233. H. K. Black, D. H. S. Horn, B. C. L. Weedon. J. Chem. Soc., 1954, 1704.
234. S. S. Nigam, B. C. L. Weedon. J. Chem. Soc., 1957, 3868.
235. H. G. Viehe. Chem. Ber., 92, 1270, 1950 (1959).
236. H. G. Viehe. Chem. Ber., 92, 3064 (1959).
237. F. Bohlmann, H. Schonowsky, E. Ihnoffen, G. Grau. Chem. Ber., 97, 794, 809 (1964).
238. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 170.
239. J. A. Leroy. С. г., 113, 1056 (1891).
240. W. Manchot. Ann., 387, 257 (1912).
241. F. Kunkell. Ber. Deut. Pharm. Ges., 23, 188 (1913).
242. A. Vaitiekunas, F. F. Nord. J. Am. Chem. Soc., 76, 2733 (1954).
243. C. Moureu, C. Dufraisse, J. R. Johnson. Ann. Chim. et Phys., 7, 14 (1927).
244. A. Baeyer, L. Landsberg. Ber. 15, 50, 57 (1882).
245. G. Dupont. С. г., 148, 1522 (1909).
246. P. Piganiol. Acétylène homologues et dérivés. Paris, 1945, S. 236.
247. P. Barbieri. С. г., 231, 57 (1950); С. А., 45, 569h (1951).
248. H. K. Black, B. C. L. Weedon. Chem. a. Ind., 1953, 40, 1388.
249. F. J. Brockman. Cand. J. Chem., 33, 507 (1955).
250. B. I. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1958, 1313.
251. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, J. N. Gardner. J. Chem. Soc., 1960, 341, 691, 3483, 3489.

252. E. R. H. Jones, I. S. Stephenson, W. B. Turner, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1963, 2048, 3466, 4120.
253. M. Le Quan, J. C. Billiotte, P. Cadot. C. r., 251, 730 (1960).
254. W. Hübel, R. Merényi. Chem. Ber., 96, 930 (1963).
255. G. Eglinton, A. R. Galbraith. J. Chem. Soc., 1959, 889.
256. Ю. С. Залкинд, Б. М. Фундылер. ЖОХ, 6, 530 (1936).
257. J. S. Salkind, B. M. Fundyler. Ber., 69, 128 (1936).
258. Ю. С. Залкинд, Б. М. Фундылер. ЖОХ, 9, 1725 (1939).
259. А. И. Новайдели, Р. Швангурадзе. ЖОХ, 24, 1025 (1954).
260. А. Новайдели, К. Дзанидзе. Труды Тбилисского ун-та, 80, 103 (1961—1962).
261. E. R. H. Jones, I. Marszak, H. Bader, K. Bowden, I. Heilbron, K. H. Sargent. J. Chem. Soc., 1947, 1578, 1579.
262. D. Kästner. Пат. ФРГ 871004 (1953); C. A., 50, 8712 (1956).
263. D. Kästner. Пат. ФРГ 870845 (1942); C., 1953, 7402.
264. M. Bertrand, Ch. Rouvier. C. r., 255, 1403 (1962).
265. Ch. Rouvier, M. Bertrand. C. r., 259, 1530 (1964).
266. W. Franke, H. Meister. Пат. США 2796442 (1957); C. A., 51, 17984 (1957).
267. H. A. Stansbury, W. R. Proops. J. Org. Chem., 27, 320 (1962).
268. G. Eglinton, A. R. Galbraith. Chem. a. Ind., 1956, 737.
269. F. Sondheimer, Y. Amiel. J. Am. Chem. Soc., 78, 4178 (1956).
270. R. A. Raphael. Proc. Chem. Soc., 1962, 97.
271. I. D. Campbell, G. Eglinton. J. Chem. Soc., 1964, 1158.
272. L. J. Haynes, I. Hilbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer. J. Chem. Soc., 1947, 1583, 1586.
273. Shōichi Misumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1827 (1961).
274. J. D. Bu'Lock. Progress in organic Chemistry, v. 6. London, 1964, p. 86.
275. F. Bohlmann, J. Politt, E. Inhoffen, P. Herbst. Chem. Ber., 90, 130, 1661 (1957).
276. Sh. Akiyama, M. Nakagawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1291 (1960); C. A., 56, 427b (1962).
277. Л. Д. Бергельсон, Ю. Г. Молотковский, М. М. Шемякин. Изв. АН СССР, ОХН, 1060, 1139.
278. S. Akiyama, M. Nakagawa. Bull. Chem. Soc., Japan, 33, 1293 (1960); C. A., 56, 427e (1962).
279. Р. Колинский. Усп. хим., 39, 701 (1961).
280. S. Misumi. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1827 (1961).
281. Sh. Akiyama, S. Misumi, M. Nakagawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 857, 1826 (1962).
282. Sh. Akiyama, S. Misumi, M. Nakagawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1829 (1962).
283. H. Stetter, P. Goebel. Ber., 95, 1039 (1962).
284. Л. Д. Бергельсон, Ю. Г. Молотковский, М. М. Шемякин. ЖОХ, 32, 58 (1962).
285. Л. Д. Бергельсон, Ю. Г. Молотковский. Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 105.
286. Sh. Akiyama, M. Nakagawa. Tetrahedron Letters, 1964, 719.
287. Л. Д. Бергельсон. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 860.
288. O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael. J. Chem. Soc., 1960, 3614.
289. O. M. Behr, G. Eglinton, J. A. Lardy, R. A. Raphael, G. A. Sim. J. Chem. Soc., 1964, 1151, 1154.
290. В. И. Егорова, О. М. Кузнецова. Авт. свид. 105485 (1957); Бюлл. изобр., № 3, 118 (1957).
291. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова. ЖОХ, 27, 2977 (1957).
292. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова. ЖИХ, 31, 1869 (1958).
293. H. A. Stansbury, W. R. Proops. J. Org. Chem., 26, 4162 (1961).
294. Y. Amiel, F. Sondheimer, R. Wolovsky. Proc. Chem. Soc., 1957, 22.
295. F. Sondheimer, Y. Amiel. J. Am. Chem. Soc., 79, 4247, 5817 (1957).

296. *F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky. J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6263 (1957).
297. *F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel. J. Am. Chem. Soc.*, 84, 260, 270 (1962).
298. *F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel. J. Am. Chem. Soc.*, 84, 274 (1962).
299. *R. Wolovsky, F. Sondheimer. J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3638, 5720 (1965).
300. *F. Sondheimer, R. Wolovsky, R. J. Garratt, I. C. Calder. J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2610 (1966).
301. *R. Wolovsky, F. Sondheimer. J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1525 (1966).
302. *J. Mayer, F. Sondheimer. J. Am. Chem. Soc.*, 88, 602 (1966).
303. *F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Gaoni. J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1771, 4755, 6301 (1959).
304. *N. A. Sørensen. J. pure a. appl. Chem.*, 2, 569 (1961).
305. *N. A. Sørensen. Proc. Chem. Soc. London*, 1961, 98.
306. *A. S. Hay. J. Org. Chem.*, 25, 1275, 2928 (1960).
307. *A. S. Hay. J. Org. Chem.*, 27, 3320 (1962).
308. Пат. ФРГ 1158272 (1963); С. А. 60, 7953h (1964).
309. *Т. Г. Шишмакова, М. И. Бардамова, И. Л. Котляревский. Сб. «Химия ацетиленов». М., «Наука», 1968, стр. 66.*
310. *Э. К. Андриевская, И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер. Сб. «Химия ацетиленов». М., «Наука», 1968, стр. 92.*
311. *K. Schlögl, W. Steyner. J. Organometallic Chem.*, 6, 399 (1966).
312. *R. Eastmond, D. R. M. Walton. Chem. Commun*, 1968, 204.
313. *W. E. Davidsohn, M. C. Henry. Chem. Rev.*, 67, 73 (1967).
- 313а. *P. J. Kim, H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara. Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, 6, 181 (1970).
314. *E. R. H. Jones. Proc. Chem. Soc.*, 1960, 199.
315. *В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, О. И. Егорова, Ю. Г. Асеев. ДАН СССР*, 136, 1342 (1961); 151, 125 (1963).
316. *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Е. С. Домнина. Изв. АН СССР, ОХН*, 1961, 1905.
317. *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, В. С. Мильников, Л. К. Лукева, А. Н. Теренин, А. Г. Махсумов. ДАН СССР*, 144, 115, 840 (1962); 155, 1140 (1964).
318. *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн. Высокомол. соед.*, 4, 174 (1962).
319. *И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Б. Г. Круглов. Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 184.
320. *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. Высокомол. соед.*, 5, 793 (1963).
321. *В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, А. Г. Махсумов и др. Изв. АН СССР, серия хим.*, 1963, 1766, 1852.
322. *В. С. Мильников. ДАН СССР*, 148, 620 (1963); 157, 1184 (1964).
323. *H. Tani, F. Toda, K. Matsumiya, S. Tanaka. Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 391, 1267 (1963).
324. *А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ю. П. Кудрявцев, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия хим.*, 1968, 2697.
325. *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин. Изв. АН СССР, ОХН*, 1960, 951.
326. *А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. Усп. хим.*, 32, 509 (1963).
327. *Х. Тани, Ф. Toda, К. Мацуда. Химия и технология полимеров*, 7, 96 (1963).
328. *Х. Инокути, Х. Акамоту. Электропроводность органических полупроводников. М., ИЛ, 1963.*
329. *I. Iwai. J. Japan Petroleum Institute*, 9, 947 (1966).
330. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Равновесная поликонденсация. М., «Наука», 1968; Усп. хим.*, 39, 679 (1970).
331. *Ю. С. Залкинд, М. А. Айзикович. ЖОХ*, 7, 227 (1937).
332. *Ю. С. Залкинд, И. М. Гвердцители. ЖОХ*, 9, 971 (1939).

333. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян. ДАН АрмССР, 16, 17 (1953).
334. K. K. Georgieff, G. S. Shaw. J. Appl. Polymer Science, 5, 212 (1961).
335. K. K. Georgieff, K. G. Blaikie, R. C. White. J. Appl. Polymer Science, 8, (2), 889 (1964).
336. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Williemart. C. r., 241, 212, 1055 (1956).
337. W. Chodkiewicz, J. S. Alkuwalia, P. Cadiot, A. Willemart, J. Meier. C. r., 245, 322, 1634 (1957).
338. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, S. Prévost. Bull. Soc. Chim. France, 1958, 298.
339. P. Cadiot, W. Chodkiewicz. Франц. пат. 1186893 (1959); С. А., 56, 412e (1962).
340. M. L. Caprau, W. Chodkiewicz, P. Cadiot. Tetrahedron Letters, 1964, 1835.
341. J.-L. Dumont, W. Chodkiewicz, P. Cadiot. Bull. Soc. Chim. France, 1967, 588.
342. W. Yen-Vo-Quang. Ann. Chim. (France), (13), 7, 799 (1962).
343. J. Normant. Bull. Soc. Chim. France, 1963, 1888.
344. A. Gorgues, E. Levas. C. r., 266 (C), 41 (1968).
345. F. Bohlmann, P. Herbst, H. Gleinig, Ch. Arndt, H. Schönowsky. Chem. Ber., 94, 948, 1104, 3193 (1961).
346. К. М. Смирнов, А. П. Томилов, А. И. Щекотихин. Усп. хим., 36, 777 (1967).
347. P. Cadiot. Ann. Chim. (France), (13), 1, 214 (1956).
348. F. Bohlmann, Ch. Arndt, H. Bornowski, K. M. Kleine, P. Herbst. Chem., 97, 1179, 1193 (1964).
349. А. Р. Держинский, М. В. Магров, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 1237.
350. А. Р. Держинский, М. В. Магров, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 544, 546; Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 46.
351. Т. М. Ушакова, А. В. Богданова, А. Н. Волков. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 60.
- 351a. И. Н. Азербасев, Ю. Г. Босаков, К. Б. Ержанов, Т. С. Садыков. Изв. АН КавССР, серия хим., 1970, 39.
352. Г. Т. Мартиросян, Н. М. Дагян, А. Т. Бабаян. ЖОХ, 4, 981 (1968).
353. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 988.
354. Л. И. Захаркин. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1009.
- 354a. W. Schroth, F. Billig. Z. Chem., 9, 229 (1969).
355. S. T. D. Gough, S. Trippett. J. Chem. Soc., 1964, 543.
356. L. J. Haynes, E. R. H. Jones. J. Chem. Soc., 1946, 503.
357. F. Bohlmann, W. Sucrow. Chem. Ber., 97, 1839, 1846 (1964).
358. T. Nagase. Scientific Papers, 56, 10 (1962).
359. I. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. Chem. a. Ind., 1956, 458.
360. В. Исаев. Труды Таджикского ботанич. сада, вып. 1, 13 (1932).
361. В. В. Вильямс, В. С. Смирнов, В. П. Гольмов. ЖОХ, 5, 1195 (1935).
362. А. Р. Держинский. Синтез и превращения карбоновых кислот полиацетиленового ряда. Кандидатская диссертация. Москва, ИОХ АН СССР, 1965.
- 362a. F. Bohlmann, Ch. Zdero. Chem. Ber., 103, 834 (1970).
363. А. Н. Шигрина. Биологически активные вещества. М., «Наука», 1965.
364. J. Reisch, W. Spitzner, K. E. Schulte. Arzneim. Forsch., 17, 816 (1967).
365. F. Bohlmann. Bull. Soc. Chim. France, 1966, 1797.
366. J. D. Bu'Lock, G. N. Smith. Biochem. J., 98, 6p (1966).
367. В. П. Гольмов, Н. М. Афанасьев. Усп. хим., 27, в. 7, 785 (1958).
368. F. Bohlmann, P. Herbst, J. Dohrmann. Ber., 96, 226 (1963).
369. J. D. Bu'Lock. Quart. Rev., 10, 371 (1956).
370. F. Bohlmann, P. Herbst u. Mitarb. Chem. Ber., 91, 1631, 1642 (1958).
371. F. Bohlmann, K. M. Kleine, Ch. Arndt. Chem. Ber., 97, 2125 (1964).
372. J. B. Armitage, C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1952, 2010.
373. E. R. H. Jones, S. Safe, V. Thaller. J. Chem. Soc., 1967 (C), 1038.

374. С. Ф. Шахова, Г. Е. Браудэ. Хим. пром., № 6, 436 (1963).
375. Физико-химические свойства углеводородов, под ред. В. А. Татевского. М., ГНТИ, нефтян. горн. топ., вып. 6, 270 (1960).
376. S. M. Ferigle, F. F. Cleveland, A. G. Meister, A. Weber. J. Chem. Phys., 20, 526 (1952).
377. A. V. Jones. Proc. Roy. Soc., A211, 285, (1952); С. А., 46, 10893f (1952).
378. S. M. Ferigle, A. Weber. J. Chem. Phys., 20, 1657, 1928 (1952).
379. J. Happel, C. J. Marsel. Chem. Eng. Progr., 54, 60 (1958).
380. М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
381. W. De-Sorbo. J. Phys. Chem., 62, 965 (1958).
382. N. Schachat. Брит. пат. 996261 (1961); РЖХим, 1966, 14Н6П.
383. N. Schachat. Пат. США 3036089 (1962); С. А., 57, 13727f (1962).
384. N. Schachat. J. Org. Chem., 27, 2928 (1962).
385. Р. Я. Муший, В. Н. Печенежская, Ф. Б. Мошкович, В. П. Костюк. Сб. «Ацетилен и его переработка». М., ОНТИ ГИАП, 1966, стр. 118.
386. L. Nebbia, B. Pagani. Chimica e Industria (Milan), 37, 200 (1955); С. А., 49, 11503h (1955).
387. R. Krüger. Th. Gössl. Angew. Chem., 65, 558 (1953).
388. Н. Meister. Пат. ФРГ 948505 (1956); РЖХим, 1958, 15407П.
389. И. И. Стрижевский. Технические основы безопасного производства газообразного и растворенного ацетилена. М., «Химия», 1968.
- 389a. А. Н. Любимова, А. С. Тарханян, А. К. Погоряя, М. А. Осипова. Арм. хим. ж., 22, 1045 (1969).
390. Е. Р. Шендерей. Хим. пром., 1965, 20.
391. Г. Е. Браудэ, И. В. Дедова, С. Ф. Шахова. Сб. «Ацетилен и его переработка». М., ОНТИ ГИАП, 1966, стр. 140.
392. Г. Е. Браудэ, С. Ф. Шахова, И. Л. Лейтес, И. В. Дедова. Хим. пром., № 3, 177, 232 (1961).
393. С. Ф. Шахова, Г. Е. Браудэ. Хим. пром., № 7, 510 (1963).
394. С. Ф. Шахова, Г. Е. Браудэ. Хим. пром., № 12, 907 (1964).
395. Г. Е. Браудэ, И. В. Дедова, С. Ф. Шахова. Хим. пром., № 2-3, 186 (1965).
- 395a. Г. Н. Фрейдлин, В. И. Бушинский. ЖПХ, 43, 385 (1970).
396. А. Е. Волоков, А. С. Липидус. Техника безопасности в производстве ацетилена из природного газа. М.—Л., «Химия», 1964.
397. Ch. Prevost. Bull. Soc. Chim. France, (4), 37, 403 (1925).
398. W. Lautenschlager. Пат. ФРГ 870840 (1951); С., 1953, 7923.
399. F. Zobel. Angew. Chem., 20, 260 (1948).
400. H. Schilling, F. Zobel. W. Hunstman. Пат. ФРГ 860212 (1952); С. А., 50, 4510a (1956).
401. Р. Я. Муший, Ф. Б. Мошкович, В. Н. Печенежская, В. П. Попова, Л. Н. Могилевская. Хим. пром. № 2, 109, (1963).
402. Ф. Б. Мошкович, Р. Я. Муший, В. П. Костюк. Хим. пром., № 2, 137 (1965).
403. В. В. Багров, И. И. Стрижевский. Сб. «Ацетилен и его переработка». М., ОНТИ ГИАП, 1966, стр. 160.
404. Б. Б. Брандт, А. А. Матов, А. И. Розловский, В. С. Хайлов. Хим. пром., № 5, 419 (1960).
405. Ф. Б. Мошкович, А. И. Розловский, И. И. Стрижевский, Р. Я. Муший. Хим. пром., № 5, 355 (1967).
406. Ф. Б. Мошкович, Р. Я. Муший, Л. Л. Гринберг, И. И. Стрижевский. Сб. «Ацетилен и его переработка». М., ОНТИ ГИАП, 1966, стр. 173.
407. R. S. Slysh, C. R. Kinney. J. Phys. Chem., 65, 1044 (1961).
408. J. Dan Frazel. Диссертационная работа (Univ. of Texas. Austin); С. А., 56, 299 f (1962).
409. K. C. Hou, R. C. Anderson. J. Phys. Chem., 67, 1579 (1963).
410. K. C. Hou, H. B. Palmer. J. Phys. Chem., 69 (3), 858 (1965).
411. А. Абаджев, В. У. Шевчук. Хим. пром., № 11, 891 (1965).

412. Ф. Б. Мошкович, В. Л. Владзиевский, Н. Т. Денщик, Р. Я. Муший, А. И. Розловский. Хим. пром., № 8, 621 (1967).
413. Ф. М. Насиров, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 1009.
414. Le Roy C. Kahre. ПАТ. США 3147079 (1964); С. А., 61, 15919а (1964).
415. J. B. Armitage, M. C. Whiting, C. L. Cook, E. R. H. Jones. J. Chem. Soc., 1952, 2005.
416. H. H. Nelson. Пат. США 2715101 (1955); 2715102 (1955); 2715103 (1955); 1715104 (1955); 2715105 (1955); С. А., 50, 5719f (1956).
417. H. H. Nelson. Пат. США 2861041 (1958); РЖХим, 1961, 6Л39.
418. D. Mc Donald. Пат. США 2965565 (1960); РЖХим, 1961, 24Л178.
419. B. Bruni, A. Mageli, G. Patron. Итал. пат. 620289 (1958); С. А., 56, 8559i (1962).
420. G. Herzberg, F. Patat, H. Verleger. J. Phys. Chem., 41, 123 (1937); С. А., 31, 2930¹ (1937).
421. G. A. Jeffrey, J. S. Rollett. Nature, 166, 475 (1950).
422. G. A. Jeffrey, J. S. Rollett. Proc. Roy. Soc., A 213, 86 (1952).
423. G. D. Craine, H. W. Thompson. Trans. Faraday Soc., 49, 1273 (1953).
424. J. H. Collomon, B. P. Stoicheff. Canad. J. Phys., 35, 373 (1957).
425. A. Almendingen, O. Bastiansen, M. Tretteberg. Acta Chem. Scand., 12, 1221 (1958).
426. F. Bär, W. Huber, G. Handschig, H. Martin, H. Kuhn. J. Chem. Phys., 32, 470 (1960).
427. P. Klaboe, E. Kloster-Jensen. Spectrochim. Acta, 23A, 2733 (1967); 25, 1569 (1969); J. Molecul. Structure, 6, 181 (1970).
- 427a. H. D. McSwiney, J. A. Merritt. J. Chem. Phys., 52, 5184 (1970).
428. J. Morino, J. Nakamura, P. W. Moore. J. Chem. Phys., 36, 1050 (1962).
429. Е. М. Шусторович. Ж. структурн. хим., 6, 123 (1965).
- 429a. G. Scharein. Chem. Ingenieur Technick, 38, 1021 (1966).
430. Е. М. Понос, Г. А. Козан. Усп. хим., 37, 256, (1968).
431. E. H. Wiebenga. Z. Krist., 102, 193 (1940).
432. J. D. Dunitz, J. M. Robertson. J. Chem. Soc., 1947, 1145.
433. F. Bohlmann. Angew. Chem., 65, 385 (1953).
434. S. Ch. Woo, T. C. Chu. Phys. Rev., 47, 886 (1935); С. А., 29, 5744³ (1935).
435. S. Ch. Woo, T. C. Chu. J. Chem. Phys., 3, 541 (1935); С. А., 29, 7188⁹ (1935).
436. S. Ch. Woo, T. C. Chu. J. Chem. Phys., 5, 786 (1937); С. А., 31, 8372⁸ (1937).
437. W. C. Price, A. D. Walsh. Trans. Faraday Soc., 41, 384 (1945).
438. Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
439. A. V. Jones. J. Chem. Phys., 20, 860 (1952).
440. L. Reinebeck. J. Phys. radium, 15, 398 (1954); С. А., 48, 12552h (1954).
441. J. L. H. Allan, G. D. Meaking, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1955, 1874.
- 441a. F. A. Miller, D. H. Lemmon. Spectrochim. Acta, 23A, 1415 (1967).
442. E. R. H. Jones, J. M. Thompson, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1957, 2012.
443. Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин, Е. П. Грачева, М. Ф. Шостаковский. ДАН СССР, 129, 1085 (1959).
444. Е. А. Гаспилович, Д. Н. Шигорин, Е. П. Грачева, И. А. Чекулаева, М. Ф. Шостаковский. ДАН СССР, 129, 1055 (1959); Оптика и спектроскопия, 10, 595 (1961).
445. S. F. Mason. Quart. Rev., 15, 287 (1961).
446. Е. В. Шувалова. Оптика и спектроскопия, 13, 145 (1962).
447. Г. И. Горшкова, М. А. Чубарова, А. М. Сладков, Л. К. Лулева, В. И. Касаточкин. ЖФХ, 39, 2695 (1965).
448. F. Bohlmann u. Mitarb. Chem. Ber., 99, 135—142, 586, 990, 995, 1223, 1226, 1642, 1648, 1830, 1834, 3433—3441, 3544 (1966).
449. F. Bohlmann u. Mitarb. Chem. Ber., 99, 2091, 2096, 2413, 2822, 2828, 3197 (1966).
450. E. R. H. Jones a. oth. J. Chem. Soc., 1966 (C), 129, 139, 1220.

451. *F. Bohlmann u. Mitarb.* Chem. Ber., 100, 537, 611, 1193—1209, 1910—1915, 1927, 1936—1944 (1967).
452. *F. Bohlmann u. Mitarb.* Chem. Ber., 100, 2518, 2523, 2742, 3183, 3450, 3454 (1967).
453. *F. Bohlmann, D. Schumann, H. Bethke, Ch. Zdero.* Chem. Ber., 100, 3703, 3706, 3861 (1967).
454. *I. Freund.* Диссертационная работа; С. А., 61, 14048f (1964).
455. *А. А. Петров, В. С. Загородний.* ЖОХ, 30, 1055 (1960).
456. *Т. В. Яковлева, А. А. Петров, М. Д. Стадничук.* Оптика и спектроскопия, 11, 588, 594 (1961).
457. *Т. В. Яковлева, А. А. Петров, В. С. Загородний.* Оптика и спектроскопия, 12, 200 (1962).
458. *В. С. Загородний, А. А. Петров.* ДАН СССР, 143, 855 (1962).
459. *Т. В. Яковлева, А. А. Петров, В. С. Загородний, М. Д. Стадничук.* Оптика и спектроскопия, 16, 572 (1964).
460. *Б. Г. Шаховский, М. Д. Стадничук, О. И. Коптюг, А. А. Петров.* ЖОХ, 35, 451, 1031 (1965); 40, 118 (1970).
461. *М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. В. Комаров, Н. Г. Голованова, Э. И. Бродская, В. К. Мисюнас.* ЖОХ, 35, 1650, 1768, (1965).
462. *Н. И. Шергина, Н. Н. Чипанина, Н. В. Комаров.* Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 2037.
463. *P. Mazerolles.* Bull. Soc. Chim. France, 1960, 856.
464. *И. А. Чумаевский.* Усп. хим., 32, 1152 (1963).
465. *M. Le Guan, P. Cadiot.* Bull. Soc. Chim. France, 1965, 35.
466. *S. M. Ferigle, F. F. Cleveland, A. G. Meister.* Phys. Rev., 81, 302 (1951).
467. *P. Torkington, D. Phil.* Proc. Roy. Soc., Ser., A, 206, 17 (1951).
468. *S. M. Ferigle, A. Weber.* Nature, 172, 399 (1953).
469. *A. G. Meister, F. F. Cleveland.* J. Chem. Phys., 12, 393 (1944).
470. *Л. Беллами.* ИК-спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
471. *Е. М. Попов, Е. Д. Лубуж.* Ж. прикл. спектр., 5, 498 (1966).
472. *Дж. Ф. Арнс.* Сб. «Успехи органической химии», т. 2. М., ИЛ, 1964, стр. 113.
473. *В. С. Загородний, А. А. Петров.* ЖОХ, 35, 760, 1313 (1965).
474. *Т. Д. Бурнашова.* Непредельные кремний- и оловоорганические соединения на основе диацетиленов. Кандидатская диссертация. Ленинград, ЛХТИ, 1968.
475. *Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров.* ДАН СССР, 152, 1354 (1963).
476. *S. M. Ferigle, A. Weber.* J. Chem. Phys., 21, 722 (1953).
477. *Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Е. Д. Лубуж, Г. А. Коган.* Ж. прикл. спектр., 8, 463 (1968).
478. *Ю. Н. Панченко, Г. С. Коптев.* Вестник МГУ, серия II, 23, 44 (1968).
479. *Е. А. Гаспилов, Д. Н. Шигорин.* Ж. прикл. спектр., 7, 865 (1967).
480. *Е. А. Гаспилов, Д. Н. Шигорин, Н. В. Комаров, К. В. Жукова, Т. Д. Бурнашова.* Оптика и спектроскопия, 16, 46 (1964).
- 480а. *А. А. Грибов, Т. С. Абилова.* Оптика и спектроскопия, 11, 146, (1961); 23, 535 (1967).
481. *В. Г. Костовский, М. С. Шварцберг, Н. Л. Котляревский, В. Н. Андриевский.* Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетиленов. Душанбе, 1968, стр. 73. Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 2554.
482. *K. W. Haussner, R. Kuhn, E. Kuhn.* Z. Phys. Chem., B 29, 417 (1935).
483. *W. Oroshnik, A. D. Mebane, G. Karmas.* J. Am. Chem. Soc., 75, 1050 (1953).
484. *W. L. Smith.* Proc. Roy. Soc., A 300, 519 (1967).
485. *J. H. Callomon.* Canad. J. Phys., 34, 1046 (1956).
486. *Г. Н. Горшков, М. А. Чубарова, Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, В. Н. Касаточкин.* ЖОХ, 38, 2485, 2513, 2516 (1964).
487. *K. E. Schulte, G. Rücker.* Arch. Pharm., 299, 468 (1966).
488. *Г. Конрой.* Сб. «Успехи органической химии», т. 2. М., ИЛ, 1964, стр. 255.
489. *M. Bertrandt, Ch. Rouvier.* Bull. Soc. Chim. France, 1968, 220.

- 489а. *У. И. Федин*. Усп. химии, 39, 839 (1970).
490. *E. I. Snyder, J. D. Roberts*. J. Am. Chem. Soc., 84, 1582 (1962).
491. *P. Jove, M. P. Simonnin*. C. r., 257 (1), 121, (1963).
492. *C. Charrier, M. P. Simonnin, W. Chodkiewicz, P. Cadot*. C. r., 258, 1537 (1964).
493. *Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров*. ЖОХ, 37, 1174 (1967).
494. *F. Bohlmann, C. Arndt, J. Starnick*. Tetrahedron Letters, 1963, 1605.
495. *В. С. Богданов, Т. М. Ушакова, А. Н. Волков, А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский*. ДАН СССР, 175, 1281 (1967).
496. *В. С. Богданов, Т. М. Ушакова, А. Н. Волков, А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский*. Сб. Химия апетилена. М., «Наука», 1968, стр. 403.
- 496а. *Н. И. Шергина, Н. И. Голованова, А. Н. Никольская, А. Н. Волков*. Изв. АН СССР, серия хим., 1970, 546.
497. *G. Englert, A. Saurer, J. P. Weber*. Z. Naturforsch., A, 23, 152 (1968).
498. *А. А. Петров, В. Б. Лебедев, И. А. Маретина, Н. В. Елсаков*. ЖОХ, 32, 657, 1711 (1962).
499. *А. А. Петров, Н. В. Елсаков, В. С. Завгородний, В. Б. Лебедев*. Теорет. и эксп. химия, 1, 697 (1965).
500. *M. P. Simonnin*. Bull. Soc. Chim. France, 1966, 1774.
501. *Г. Будзкевич, К. Джерасси, Д. Уильямс*. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М., «Мир», 1966.
502. *R. E. Rondeau, L. A. Harrah*. J. Chem. and. Eng. Data, 13, 109 (1968).
- 502а. *Дж. У. А. Милн*. Усп. хим., 39, 190 (1970).
503. *J. Motigny, L. Brakier, L. D'or*. Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belgique 48, 1002 (1962); C. A., 59, 7065g (1963).
504. *А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, А. А. Петров*. ЖОХ, 34, 1484 (1964).
505. *F. Bohlmann, C. Zdero*. Tetrahedron Letters, 1968, 1769.
506. *F. Bohlmann, C. Zdero, H. Bethke, D. Schumann*. Chem. Ber., 100, 2523, 3706 (1967); 101, 1553 (1968).
507. *R. T. Aplin, S. Safe*. Chem. Commun., 1967, 140.
508. *H. E. Audier, J. P. Begué, P. Cadot, M. Fétizon*. Chem. Commun., 1967, 200.
- 508а. *В. Ф. Плотников, Г. М. Боголюбов, И. А. Маретина, Ю. А. Бойко, А. А. Петров*. ЖОРХ, 5, 1157 (1969); ЖОХ, 39, 2467 (1969).
509. *А. А. Полякова, К. И. Зимица, А. А. Петров, Р. А. Хмельницкий*. ДАН СССР, 134, 833 (1960).
- 509а. *R. T. Aplin*. Canad. J. Chem., 47, 1599 (1969).
510. *J. Coops, G. J. Hoijtink, Th. J. E. Kramer, A. C. Faber*. Rec. Trav. chim., 72, 781 (1953).
511. *T. M. Sugden, A. D. Walsh, W. C. Price*. Nature, 148, 372 (1941).
512. *J. L. Franklin, F. H. Field*. J. Am. Chem. Soc., 76, 1994 (1954).
513. *C. Baker, D. W. Turner*. Chem. Commun., 1967, 797.
- 513а. *Ю. А. Кругляк*. Ж. структурн. хим., 10, № 1, 26 (1969).
514. *А. В. Савицкий*. ДАН СССР, 89, 631 (1952).
515. *E. W. Schlag, R. A. Sandmark, W. G. Valance*. J. Phys. Chem., 64, 1431 (1965).
516. *E. R. H. Jones, S. Safe, V. Thaller*. J. Chem. Soc., 1966 (C), 1220.
517. *P. Hodge, E. R. H. Jones, G. Lowe*. J. Chem. Soc., 1966 (C), 1216.
518. Хроматография в тонких слоях, под ред. Э. Штраля. М., «Мир», 1965.
519. *А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова*. Тонкослойная хроматография. М., «Химия», 1965.
520. *K. E. Schulte, F. Ahrens, E. Sprenger*. Pharm. Ztg., Ver. Apotheker Ztg., 108 (36), 1165 (1963); C. A., 60, 5872d (1964).
521. *Г. А. Курчи, А. В. Иогансен*. ЖФХ, 41, 158 (1967).
522. *Б. А. Руденко, М. В. Мавров, Ж. А. Красная, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров*. Тезисы докладов III Всесоюзной Конференции по химии апетилена. Душанбе, 1968, стр. 78.
523. *H. C. Longuet-Higgins, F. H. Burkitt*. Trans. Faraday Soc., 48, 1077 (1952).
524. *A. Julg, A. Pellegatti*. Theoret. Chim. Acta, 2 (3), 202 (1964).

525. *J. Serre*. J. Chim. phys., 51, 568 (1954).
526. *J. Serre*. С. г., 238, 243 (1954); С. А., 48, 4971e (1954).
527. *A. Pellegatti*. С. г., 259, 2235 (1964).
528. *J. Serre*. J. Chim. phys., 52, 331 (1955).
529. *R. Hoffmann*. Tetrahedron, 22, 521 (1966).
530. *Е. М. Понов*. Теоретическое и экспериментальное исследование колебательных спектров некоторых классов органических соединений. Докторская диссертация. Москва, ИПС, АН СССР, 1965.
531. *F. Bohlmann*. Angew. Chem., 69, 82 (1957).
532. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папаян, Э. С. Воскнян, Д. Г. Рафаелян, Г. А. Чухаджян*. Арм. хим. ж., 19, 192 (1966).
533. *F. Bohlmann, F. Inhoffen, J. Politt*. Ann., 604, 207 (1957).
534. *E. V. Dehmlow*. Chem. Ber., 101, 410 (1968).
535. *М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро, Л. И. Шмокина*. ДАН СССР, 118, 114 (1958).
536. *У. Э. Пархам, Э. Э. Швейцер*. Органические реакции, сб. 13. М., «Мир», 1966, стр. 66.
537. *Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков*. Изв. АН СССР, ОХН, 1959; 560; ЖОХ, 30, 2877 (1960).
538. *R. A. Raphael*. Acetylene Compounds in organic Synthesis. New York-London, 1955, p. 32—128.
539. *W. Reppe u. Mitarb.* Ann., 601, 81 (1956).
540. *М. Ф. Шостаковский*. Простые виниловые эфиры. М., Изд-во АН СССР, 1952.
541. *R. Ströbele*. Пат. ФРГ 817598 (1951); С. А., 48, 7051c, d (1954).
542. *W. Franke, K. H. Seemann*. Пат. ФРГ 871006 (1942); С., 1954, 8444.
543. *Л. Б. Соколов, Л. К. Вагина, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров*. ЖОрХ, 2, 615 (1966).
544. *Г. С. Акимов, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров*. ЖОрХ, 3, 2241 (1967).
545. *А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева*. Тезисы докладов III Всесоюзной Конференции по химии ацетилена. Душанбе, 1968, стр. 59.
546. *А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова*. ДАН СССР, 136, 595 (1961).
547. *Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский*. Усп. хим., 32, 897 (1963).
548. *М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева*. ДАН СССР, 153, 1353 (1963).
549. *Е. Н. Прилежаева, В. Н. Петров, Г. С. Васильев, Н. С. Никольский, М. Ф. Шостаковский*. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 113.
550. *М. М. Комтон*. Усп. хим., 26, 1125 (1957).
551. *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева*. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2251.
552. *H. Hartmann, H. Fratzscher, K. Komorniczuk u. Mitarb.* Naturwiss., 51, 213—215 (1964).
553. *J. R. Johnson, W. L. McEwen*. J. Am. Chem. Soc., 48, 469 (1926).
554. *E. Kloster-Jensen*. Tetrahedron, 22, 965 (1966).
555. *М. Ф. Шостаковский, Н. И. Шергина, Н. В. Комаров, Г. И. Казан, Ю. В. Марошин, Э. И. Бродская, И. И. Игоница*. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 189, 1126, 1606.
556. *W. Franke, K. Weissbach*. Пат. ФРГ 877453 (1953); С. А., 52, 8182a (1958).
557. *E. R. H. Jones, L. Skatteböl, M. C. Whiting*. J. Chem. Soc., 1956, 4765.
558. *E. Kloster-Jensen*. Acta Chim. Scand., 18, 1629 (1964).
559. *Е. Г. Попова, Л. А. Шевякина, М. Я. Крафт*. ЖОХ, 29, 1953 (1959); 30, 1787 (1960).
560. *L. Brandsma, H. Wijers, J. F. Arens*. Rec. Trav. chim., 81, 583 (1962).
561. *L. Brandsma, H. Wijers, C. Jonker*. Rec. Trav. chim., 83, 208 (1964).
562. *H. Hartmann, E. Dietz, K. Komorniczuk, W. Reiss*. Naturwiss., 48, 570 (1961).

563. J. C. Masson, M. Le-Quan, W. Chodkiewicz, P. Cadot. C. r., 257, 1111 (1963); РЖХим., 1958, 60909.
564. F. Bohlmann, K. Kieslich. Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges., 9, 147 (1957).
565. R. Kuhn, K. Wallenfels. Ber., 71, 783, 1510, 1889 (1938).
566. M. Nakagawa. J. Japan. Chem., 4, 564 (1950); C. A., 45, 7081h (1951).
567. F. Bohlmann u. Mitarb. Chem. Ber., 98, 2596, 2605, 2608, 3010, 3015, 3081, 3087 (1965).
568. А. В. Богданова, Г. П. Кугатова-Шемякина, Т. М. Ушакова, Г. И. Козуб. ЖОРХ, 3, 673 (1967).
- 568a. Л. И. Верещагин, С. П. Коршунов, Р. И. Каткевич, Т. В. Липович. ЖОРХ, 3, 932 (1967).
569. А. С. Хозлов, М. М. Шемякин. Хим. наука и пром., 1, 377 (1956).
570. A. Quilco, G. Gaudiano, L. Merlini. Tetrahedron, 2, 359 (1958).
571. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 851.
572. И. А. Шизиев, М. Ф. Шостаковский, Л. А. Каютенко. ДАН АзербССР, 15, 21 (1959).
573. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Т. Д. Бурнашова. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 2048.
574. Б. Г. Шаховский, М. Д. Стадничук, А. А. Петров. ЖОХ, 35, 1714 (1965).
575. J. Benaim. C. r., 261, 1996 (1965).
- 575a. К. И. Кузьмин, Э. У. Панфилович. ЖОХ, 40, 1111 (1970).
576. C. Charrier, W. Chodkiewicz, P. Cadot. Bull. Soc. Chim. France, 1966, 1002.
577. В. С. Завгородний, А. А. Петров. ЖОХ, 32, 3527 (1962).
577. Yen Vo-Quang, L. Vo-Quang, G. Emptoz. C. r., 258, 4586 (1964).
- 578a. М. С. Шеварцберг, И. Л. Котляревский, А. Н. Кожевникова, В. Н. Андриевский. Изв. АН СССР, серия хим., 1970, 1144.
579. И. Н. Назаров. Усп. химии, 14, 3 (1945).
580. И. Н. Назаров. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1961.
581. С. А. Вартамян. Усп. хим., 31, 1137 (1962).
582. А. Л. Клебanskiy. Ацетилен в синтезе органических соединений жирного ряда. М.—Л., Госхимиздат, 1941.
583. И. А. Фаворская, Л. В. Федорова. ЖОХ, 20, 1068 (1950).
584. И. Н. Назаров. Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 683, 695.
585. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорян. Изв. АН АрмССР, серия хим. н., 12, 107, 413 (1959).
586. W. Franke, K. Weissbach. Пат. ФРГ 882850 (1942); С., 1954, 2268.
587. U. Hoffmann, W. Franke, K. Weissbach. Пат. ФРГ 877899 (1953); С. А., 52, 11901f (1958).
588. W. Franke. Пат. ФРГ 895596 (1953); С. А., 52, 7344 (1958).
589. W. Franke. Пат. ФРГ 885846 (1953); С. А., 50, 5020d (1956).
590. W. Franke, K. Weissbach, K. H. Seeman. Пат. ФРГ 876998 (1953); С. А., 52, 8182b (1958).
591. W. Chodkiewicz, P. Cadot, A. Willemart. C. r., 239, 885 (1954).
592. А. В. Богданова, Г. П. Кугатова-Шемякина, А. Н. Волков, В. Г. Аракелян. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 174.
593. А. В. Богданова, Г. П. Кугатова-Шемякина, А. Н. Волков, Т. А. Иванова. ЖОРХ, 2, 831 (1966).
594. А. Н. Волков, А. В. Богданова, Г. П. Кугатова-Шемякина. ЖОРХ, 3, 316 (1967).
595. И. Н. Азербай, Т. Г. Сарбаев, К. Б. Ержанов. Вестник АН КазССР, № 3, 42 (1967).
596. F. Bohlmann, H. Mannhardt, H. Viehe. Chem. Ber., 88, 361 (1955).
597. W. Franke, H. Meister. Пат. ФРГ 828542 (1952); С. А., 47, 2196h (1953).
598. Т. М. Ушакова, А. В. Богданова, Л. А. Владимировна. Авт. свид. 196809 (1966); Бюлл. изобр., № 12, 30 (1967).
599. Т. М. Ушакова, А. В. Богданова, Г. В. Голубева. ЖОРХ, 4, 249 (1968).

600. *Т. М. Ушакова, А. В. Богданова.* Авт. свид. 210139 (1967); Бюлл. изобр., № 6, 21 (1968).
601. *W. Franke, W. Thiele.* Пат. ФРГ 879990 (1942); С., 1954, 4944.
602. *Н. М. Либман, С. Г. Кузнецов.* ЖОХ, 30, 1197 (1960).
603. *J. L. Dumont, A. Meige, W. Chodkiewicz, P. Cadiot.* С. г., 260, 215 (1965).
604. *Б. П. Гусев, В. В. Татарчук, И. Н. Азербеев, В. Ф. Кучеров.* Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 846.
605. *М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, И. Л. Котляревский.* Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 1272.
606. *J. P. Danehy, J. A. Nieuwland.* J. Am. Chem. Soc., 58, 1609 (1936).
607. *A. Seher.* Ann., 589, 222 (1954).
608. *J. L. Dumont, J. Tohier, P. Cadiot.* С. г., 256, 3146 (1963).
609. *M. Nakagawa.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 72, 561 (1951); С. А., 46, 6602 (1952).
610. *M. Nakagawa.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 72, 563 (1951); С. А., 46, 6602 (1952).
611. *P. J. Ashworth, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, K. Schlögl, J. M. Thompson, M. C. Whiting.* J. Chem. Soc., 1958, 950.
612. *E. R. H. Jones, L. Skatteböl, M. C. Whiting, P. J. Ashworth.* J. Chem. Soc., 1958, 1054.
613. *T. Brunn, C. M. Haug, N. A. Sörensen.* Acta Chem. Scand., 4, 850 (1950).
614. *F. Bohlmann, H. Viehe, K. Kieslich.* Chem. Ber., 87, 712, 1363 (1954).
615. *E. R. H. Jones, J. M. Thompson.* Acta Chem. Scand., 8, 1944 (1954).
616. *F. Bohlmann, H. Sinn.* Chem. Ber. 88, 1755, 1869 (1955).
617. *T. Brunn, P. K. Christensen, C. M. Haug, J. Stene, N. A. Sörensen.* Acta Chem. Scand., 5, 1244 (1951).
618. *P. J. Ashworth, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield.* J. Chem. Soc., 1958, 950.
619. *P. K. Christensen, N. A. Sörensen.* Acta Chem. Scand., 6, 602, 893 (1952).
620. *F. Bohlmann u. Mitarb.* Chem. Ber., 88, 429, 1211, 1347 (1955).
621. *F. Bohlmann, P. Herbst.* Chem. Ber., 92, 1219 (1959).
622. *M. S. Prevost, J. Meier, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart.* Bull. Soc. Chim. France, 1961, 2171.
623. *М. В. Маеров, В. Ф. Кучеров.* Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1559.
624. *F. Bohlmann u. Mitarb.* Chem. Ber., 101, 1564 (1968).
625. *А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Мазунов.* Изв. АН СССР, серия хим., 1963, 1343.
626. *В. В. Коршак, Т. М. Хренкова, А. Г. Шабанова, З. С. Смуткина, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин.* Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 2632.
- 626а. *Я. М. Паушкин, И. С. Паниди, Н. В. Рябцева, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев.* ДАН СССР, 195, 101 (1970).
627. *А. Г. Шабанова, А. М. Сладков, В. В. Коршак и др.* Высокомол. соед., 10А, 138, 373 (1968); Изв. АН СССР, 1969, 2444.
628. *Т. Г. Шишмакова, М. И. Бардамова, З. П. Троценко, И. Л. Котляревский.* Высокомол. соед., 10В, 6 (1968).
- 628а. *A. S. Hay, D. A. Bolon, K. R. Leimer, R. F. Clark.* J. Polymer Science, B., Polymer Letters, 8, 97 (1970).
629. *W. S. Koski, C. O. Thomas.* J. Chem. Phys., 19, 1286 (1951); С. А., 46, 1359d (1952).
- 629а. *Я. М. Слободин, Ю. А. Таллиер, К. Исмаилова.* ЖОХ, 3, 1529 (1967).
630. *G. Peyronel, A. Ragni, E. F. Trogu.* Gaz. chim. Ital., 97, 1327 (1967).
631. *G. E. Coates, C. Parkin.* Inorg. Nucl. Chem., 22, 59 (1961).
- 631а. *R. Pohloudek-Fabini, S. Knütter, D. Block.* Pharmazie, 23, 704 (1968); 24, 39 (1969).
632. *A. Auerhahn, R. Stadler.* Герм. пат. 601822 (1932); С., 1935, I, 2255.
- 632а. *W. Franke, R. Kraft, K. Kosswig.* Neuere Methoden der Präparativen organischen Chemie, Bd. II. Verlag Chemie, Weinheim—Bergstr., 1960, S. 1—20.

633. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова. Усп. хим., 33, 129 (1964).
634. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 905.
635. H. H. Inhoffen, F. Bohlmann, G. Rummert. Ann., 569, 226 (1950).
636. А. Х. Хоменко, М. Ф. Шостаковский. Авт. свид. 106708 (1956); Бюлл. изобр. № 11, 17 (1957).
637. Issei Iwai, Kazuo Tomita. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 11, 184 (1963); С. А., 59, 7622e (1963).
638. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева. ЖОХ, 30, 75 (1960).
639. Th. Herberts. Chem. Ber., 93, 762 (1960).
640. А. Н. Волков, Ю. М. Скворцов, И. И. Данда, М. Ф. Шостаковский, А. В. Антонова. ЖОрХ, 6, 897 (1970); Изв. АН СССР, серия хим., 1970, 2604.
- 640а. С. М. Макин, С. Д. Яблоновская. ЖОрХ, 5, 1749 (1969)
641. Б. П. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 105.
642. С. С. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Бадалян. Изв. АН Арм.ССР, 17, 709 (1964); Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 109.
643. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieschwand. J. Am. Chem. Soc., 56, 1786 (1934).
644. Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 31, 2487 (1961).
645. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Б. В. Лопатин. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 2217.
646. R. C. Hirst, D. M. Grant. J. Am. Chem. Soc., 84, 2009 (1962).
647. Н. В. Елсаков, А. А. Петров. Оптика и спектроскопия, 16, 797 (1964).
648. W. Franke, W. Thiele. Пат. ФРГ 844155 (1952); С. А., 48, 6460a (1954).
649. А. А. Петров, И. А. Маретина. ЖОХ, 29, 2458, 2830 (1959).
650. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева. ЖОХ, 30, 3179 (1960).
651. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Б. В. Лопатин. ДАН СССР, 135, 101 (1960).
652. Л. В. Кондратьева, И. А. Чекулаева, М. Ф. Шостаковский, Б. В. Лопатин. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 160.
653. И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева. Усп. хим., 34, 1583 (1965).
- 653а. W. Schroth, J. Peschel, A. Zschunke. Z. Chem., 9, 108, 110 (1969).
654. И. А. Маретина, М. А. Кириллова, Ф. С. Хамзин, А. А. Петров. ЖОрХ, 4, 1138 (1968).
655. А. А. Петров, И. А. Маретина, К. С. Мингалева, В. Д. Немировский. ЖОХ, 30, 696, 2248 (1960).
656. И. А. Чекулаева, В. А. Пономаренко, Г. В. Толяпина, И. Б. Быстрова. Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1829.
- 656а. W. Schroth, J. Peschel, A. Zschunke. Z. Chem., 9, 143 (1969).
657. И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, В. А. Пономаренко. Авт. свид. 191791 (1966); Бюлл. изобр., № 4, 103 (1967).
658. И. А. Чекулаева, В. А. Пономаренко, И. Б. Быстрова, Г. В. Толяпина, Л. В. Кондратьева. Высокомолекуляр. соед., 9Б, 652 (1967); 12а, 1180 (1970).
659. К. Е. Schulte, J. Reisch, H. Walker. Chem. Ber., 98, 98 (1965).
660. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева. ДАН СССР, 146, 376 (1962).
- 660а. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян. Арм. хим. журн., 21, 998 (1968).
- 660 б. М. А. Кириллова, И. А. Маретина, А. А. Петров. ЖОрХ, 6, 1347 (1970).
661. J. Reisch, K. E. Schulte. Angew. Chem., 73, 241 (1961).
662. J. Reisch. Angew. Chem., 74, 42 (1962).

663. *K. E. Schulte, J. Reisch, H. Walker.* Angew. Chem., 77, 873 (1965).
664. *K. E. Schulte, J. Reisch, H. Walker.* Arch. Pharm., 299, 1 (1966).
665. *Е. А. Эльперина, Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров.* Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 1803.
666. *Б. П. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров.* Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 2345.
667. *W. Franke, K. Weisbach, W. Dietrich, H. Weber.* Пат. ФРГ 859307 (1952); С. А., 47, 11220h (1953).
668. *М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, И. А. Чекулаева.* Изв. вузов, химия и хим. технол., 2, 769 (1959); Материалы Конференции по развитию производительных сил Восточной Сибири. Иркутск, 1958.
669. *И. Н. Гусейнов, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский.* ЖОХ, 29, 3223 (1959).
- 669a. *W. Schroth, H. Langguth, F. Billig.* Z. Chem., 5, 352, 353 (1965).
670. *М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Т. Д. Бурнашова.* Авт. свид. 191557, 191559 (1965); Бюлл. изобр., № 4, 34 (1967); Авт. свид. 193512 (1965); Бюлл. изобр., № 7, 37 (1967).
671. *М. Ф. Шостаковский, И. В. Комаров, Т. Д. Бурнашова.* Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 629.
672. *М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева.* Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 517, 526.
- 672a. *W. Schroth, F. Billig, A. Zschunke, M. Hassfeld.* Z. Chem., 9, 184 (1969); 10, 296 (1970).
673. *Ю. И. Порфирьева, А. А. Петров, Л. Б. Соколов.* ЖОХ, 34, 1873, 1881, 1897 (1964).
674. *А. А. Петров, М. П. Форост.* ЖОХ, 2, 1178 (1966).
675. *F. Bohlmann, H. Bornowski, D. Kramer.* Ber., 96, 584, 1229, 1485 (1963).
676. *М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская.* Усп. хим., 30, 493 (1961).
677. *М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская.* ЖОХ, 30, 81, 383 (1960).
678. *М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская.* ЖОХ, 32, 709 (1962).
679. *W. E. Truce, J. A. Simms, M. M. Boudakian.* J. Am. Chem. Soc., 78, 695 (1956).
680. *W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine, R. J. Mc. Manime.* J. Am. Chem. Soc., 78, 2743, 2748, 2752, 2756 (1956).
681. *W. E. Truce, R. Kassinger.* J. Am. Chem. Soc., 80, 1916 (1958).
682. *W. E. Truce, W. Bannister, B. Groten, H. Klein, R. Kruse, A. Levy, E. Roberzts.* J. Am. Chem. Soc., 82, 3799 (1960).
683. *W. E. Truce.* Organic sulfur compounds, v. 1. Oxford, 1961, p. 112—120.
684. *W. E. Truce, R. F. Heine.* J. Am. Chem. Soc., 79, 1770, 5311 (1957).
685. *W. E. Truce a. oth.* J. Am. Chem. Soc., 81, 4931, 5372, 5795, 5798 (1959).
686. *F. Montanari, A. Negrini.* Gazz. Chim. Ital., 87, 1073, 1102 (1957).
687. *F. Montanari.* Tetrahedron Letters, 1960, 18.
688. *F. Montanari.* Boll. scient. Fac. Chim. ind. Bologna, 16, 31 (1958).
689. *S. I. Miller.* J. Am. Chem. Soc., 78, 6091 (1956).
690. *H. L. Goering, L. L. Sims, D. W. Larsen.* J. Am. Chem. Soc., 77, 3465 (1955); 79, 2653 (1957).
691. *И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. П. Баденкова.* Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 887, 1066, 1073.
692. *Л. Д. Бергельсон.* Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1500.
693. *И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон.* ЖОХ, 27, 1540 (1957).
694. *H. C. Volger, J. F. Arens.* Rec. Trav. chim., 77, 1170 (1958).
695. *H. J. Alkema, J. Bonnema, J. F. Arens.* Res. Trav. chim., 79, 1138, 1257 (1960).
696. *J. Arens.* Advances in Organic Chemistry, v. 2. Interscience Publishers, New York, 1960, p. 117—212.
697. *М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, Л. Г. Столярова.* ЖОХ, 30, 3143 (1960).

698. *Е. Н. Прилежаева*. Исследование в области тиолирования кратных связей и химии непасыщенных серусодержащих соединений. Докторская диссертация. Москва, ИХЭОС АН СССР, 1963.
699. *А. А. Петров, И. А. Маретина, Н. А. Погоржелская*. ЖОрХ, 2, 1757 (1966).
700. *Е. Н. Прилежаева, Г. С. Васильев, В. Н. Петров*. Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 2217.
701. *F. Bohlmann, E. Bresinsky*. Chem. Ber., 97, 2109 (1964).
702. *A. J. Parker*. Adv. Org. Chem., 3, 1, New York—London (1965).
703. *Бьянка Чубар*. Усп. хим., 34, 1227 (1965).
704. *F. Bohlmann, K. M. Kleine, Ch. Arndt, S. Köhn*. Chem. Ber., 98, 1616, 1736 (1965).
705. *P. P. Montijn, H. M. Schmidt, J. H. v. Boom, H. J. T. Bos, L. Brandsma, J. F. Arens*. Rec. Trav. chim., 84, (2), 271 (1965).
706. *Г. С. Васильев*. Синтез производных бутадиенфосфиновой кислоты на основе диацетилена. Кандидатская диссертация. Москва, ИОХ АН СССР, 1964.
- 706а. *И. И. Гусейнов*. ЖОХ, 39, 1737 (1969).
707. *K. E. Schulte, J. Reisch, L. Hörner*. Angew. Chem., 72, 920 (1960); Chem. Ber., 95, 1943 (1962).
708. *K. E. Schulte, J. Reisch, W. Hermann, G. Bohn*. Arch. Pharm., 296, 456 (1963).
- 708а. *Г. А. Махсумов, А. Сафиев, Э. А. Мирзабаев*. ЖОрХ, 5, 1510 (1969).
709. *F. C. Leavitt, L. U. Matternas*. J. Polymer Science, 62, S68 (1962).
710. *М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин*. ДАН СССР, 134, 102 (1960).
711. *H. v. Pechmann*. Ber., 31, 2950 (1898).
712. *R. Kuhn, K. Henkel*. Ann., 549, 279 (1941).
713. *Л. Б. Соколов, Ю. И. Порфирьева, А. А. Петров*. ЖОрХ, 1, 610 (1965).
714. *P. Grünanger, E. Fabbri*. Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis., mat. nat., 26, 235 (1959); C. A., 54, 3380 f (1960).
715. *P. Grünanger, E. Fabbri*. Gazz. Chim. Ital., 89, 598 (1959); C. A., 54, 13098 (1960).
716. *А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, Е. С. Турбанова*. ЖОрХ, 3, 1339, (1967).
717. *Ю. И. Порфирьева, Л. А. Васильева, Е. С. Турбанова, А. А. Петров*. ЖОрХ, 5, 591 (1969).
718. *L. Crombie, A. G. Jacklin*. J. Chem. Soc., 1957, 1622.
719. *Е. С. Турбанова, Ю. И. Порфирьева, А. А. Петров*. ЖОрХ, 3, 1558 (1967).
720. *И. К. Горн, Ю. А. Горин*. ЖОрХ, 3, 7 (1967).
721. Франц. пат. 810239 (1936); англ. пат. 460862 (1935); С., 1937, II, 858.
722. *Л. Б. Соколов, А. А. Петров*. ЖОрХ, 2, 1003 (1966).
723. *И. И. Назарова, Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров*. Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1580.
724. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян*. ДАН АрмССР, 16, 103, 117 (1953).
725. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян*. ДАН АрмССР, 21, 107 (1955).
726. *M. Mioque, Nguyen Manh Hung, Vo-Quang Yen*. Ann. Chim. (France), (13), 8, 157 (1963).
727. *Е. С. Турбанова, Ю. И. Порфирьева, А. А. Петров*. ЖОрХ, 2, 772, 777 (1966).
728. *V. Grignard, C. Tcheou/aki*. Rec. Trav. chim., 48, 899 (1929).
729. *И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая*. Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 211, 1947, 206.
730. *И. Н. Назаров*. Усп. хим., 20, 71 (1951).
731. *A. Treibs*. Angew. Chem., 60, 289, 1770 (1948).
732. *М. Ф. Шостаковский, Л. И. Шмокина*. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 109.

733. *R. Decker, H. Holz.* Пат. ФРГ 836641, 847147 (1952); С. А., 47, 5421 (1953).
734. *R. Decker, H. Holz.* Пат. ФРГ 847002 (1952); С. А., 47, 5421 (1953).
735. *F. Straus.* Ann., 342, 190 (1905).
736. *H. H. Schlubach, E. W. Trautschold.* Ann., 594, 67 (1955).
737. *P. Mesnard, R. Galse, A. Liermain.* Bull. Soc. Pharm. Marseille, 1952, 48; С. А., 49, 8157e (1955).
738. *H. H. Schlubach, W. Rott.* Ann., 594, 59 (1955).
739. *K. N. Campbell, J. Shavel, B. K. Campbell.* J. Am. Chem. Soc., 75, 2400 (1953).
740. *Р. Р. Костиков, И. А. Дьяконов.* ЖОХ, 34, 3845 (1964).
741. *E. V. Dehmlow.* Tetrahedron Letters, 1965, 2317.
742. *F. Nerdel, J. Buddrus, J. Windhoff, W. Brodawski, D. Klamann.* Ann. 710, 77 (1967).
- 742a. *В. И. Зданович, Р. В. Кудрявцев, Д. Н. Курсанов.* Изв. АН СССР, серия хим., 1970, 472.
743. *R. A. Raphael, F. Sondheimer.* J. Chem. Soc., 1950, 2100.
744. *F. Sondheimer.* J. Am. Chem. Soc., 74, 4040 (1952).
745. *H. Lindlar.* Helv. Chim. Acta, 35, 446 (1952).
746. *J. Schmidlin, G. Anner u. Mitarb.* Helv. Chim. Acta, 40, 1438 (1957).
747. *O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller.* Helv. Chim. Acta, 39, 259 (1956).
748. *H. Vieregg, J. F. Arens.* Rec. Trav. chem., 78, 921 (1959).
749. *H. A. Dobson, R. A. Raphael.* J. Chem. Soc., 1955, 3558.
750. *H. Mlodzikova.* Chem. Listy, 58, 1 (1964).
751. *Е. С. Турбанова, Л. Н. Воробьев, Ю. И. Порфирьева, А. А. Петров.* ЖОХ, 3, 2093 (1967).
752. *L. H. Slaugh.* Tetrahedron, 22, 1741 (1966).
753. *H. H. Inhoffen, H. Pommer, K. Winkelmann, H. J. Aldag.* Chem. Ber., 84, 87 (1951).
754. *R. Ahmad, F. Sondheimer, B. C. L. Weedon, R. J. Woods.* J. Chem. Soc., 1952, 4089.
755. *H. C. Brown.* Tetrahedron, 12, 117 (1961).
756. *E. M. Marvell, J. Tashiro.* J. Org. Chem., 30, 3991 (1965).
757. *A. J. Hubert.* J. Chem. Soc., 1965, 6669.
- 757a. *G. Zweifel, N. L. Polston.* J. Am. Chem. Soc., 92, 4068 (1970).
758. *N. A. Dobson, G. Eglinton, M. Krishnamurti, R. A. Raphael, R. G. Willis.* Tetrahedron, 16, 16 (1961).
759. *А. В. Соколова, Л. Н. Воробьев, Ю. И. Порфирьева, А. А. Петров.* ЖОХ, 1, 1544 (1965).
760. *М. Д. Стадницук, О. И. Кантюг, А. А. Петров.* ЖОХ, 38С, 1587 (1968).
761. *J. A. Dupont, M. F. Hawthorne.* J. Am. Chem. Soc., 86, 1643 (1964).
762. *G. Eglinton, R. A. Raphael, R. G. Willis.* Proc. Chem. Soc., 1960, 247.
763. *G. Eglinton, R. A. Raphael, R. G. Willis, J. A. Zabkiewicz.* J. Chem. Soc., 1964, 2597.
764. Бельг. пат. 619706 (1963); CJBA Ltd., С. А., 59, 11326e (1963).
765. Франц. пат. 81915 (1963); CJBA Ltd., С. А., 60, 14427g (1964).
766. *W. Ried, K. H. Bonnighausen.* Chem. Ber., 93, 1769 (1960).
- 766a. *И. А. Чекулаева, И. Б. Быстрова, В. А. Пономаренко.* Авт. свид. 246838 (1968); Бюлл. изобр. № 21 (1969). Авт. свид. 248218 (1968); Бюлл. изобр. № 23 (1969). Заявка 1303625 (1969); решение Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР от 6.II 1969 г. о выдаче авт. свид.
767. *L. S. Meriwether, E. C. Colthup.* Пат. США 2998463 (1960); С. А., 56, 595a (1962).
768. *E. C. Colthup, L. S. Meriwether.* J. Org. Chem., 26, 5169 (1961).
769. Брит. пат. 901326 (1962); С. А., 59, 9932h (1963).
770. *L. S. Meriwether, E. C. Colthup.* Пат. США 3066119 (1962); С. А., 59, 11685b (1963).

771. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly. J. Org. Chem., 26, 5155 (1961).
772. Брит. пат. 886982 (1962); С. А., 57, 6146b (1962).
773. Ph. Teyssie, A. C. Korn-Girard. J. Polymer Science, A2 (6), 2849 (1964).
774. А. А. Бераин, М. И. Черкашин, П. П. Кислица, Н. П. Чернышева, М. Г. Чаусер, Б. Г. Задоноев. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 337; Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Душанбе, 1968, стр. 109.
775. Ph. Teyssie, A. C. Korn-Girard. J. Polymer Science, A2, 2856 (1964).
776. G. de Vries, L. K. H. Van Beek. Rec. Trav. chim., 84 (2), 184 (1965).
777. Hisaya Tani, Ken Murayama, Fumio Toda. Bull. Chem. Soc. Japan, 37 (7), 919 (1964).
778. H. Tani, K. Murayama, F. Toda. Chem. Ind. (London), 1962, 1980; С. А., 58, 2508c (1963).
779. G. J. Pontrelli. J. Chem. Phys., 43, 2571 (1965).
780. D. A. Ben-Efraim. Tetrahedron Letters, 1967, 957.
781. J. B. Jones. J. Chem. Soc., 1963, 5759.
- 781a. F. Bohlmann, W. Skuballa. Tetrahedron Letters, 1970, 2109.
782. P. Baumgartner, P. Duhaut. Франц. пат. 1414717 (1965); РНХим., 1966, 221155П.
783. М. А. Далин, И. К. Колчин, Б. Р. Серебряков. Нитрил акриловой кислоты. Баку, Изд-во АзербССР, 1968.
784. T. Ando, M. Nakagawa. Tetrahedron Letters, 1966, 4437.
785. C. Chin, M. C. Cutler, J. Lee, V. Thaller. Chem. Comm., 1966, 202.
786. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1067.
787. O. Wallach. Ann., 394, 376 (1912).
788. J. D. Bu'Lock, E. R. H. Jones, G. Mansfield, J. W. Thompson, M. C. Whiting. Chem. a. Ind., 1954, 990.
789. W. Franke. Пат. ФРГ 900092 (1944); С., 1954, 8770.
790. Ю. С. Залкинд, Л. П. Чугойдзе-Чантуришвили. ЖОХ, 20, 719 (1950).
791. J. D. Rose, B. C. L. Weedon. J. Chem. Soc., 1949, 782.
792. N. A. Milas, O. L. Mageli. J. Am. Chem. Soc., 75, 5970 (1953).
793. L. Audier. Ann. Chim. (France), (13), 2, 105 (1957).
794. M. D. Cameron, G. E. Bennett. J. Org. Chem., 22, 557 (1957).
795. J. Happel, Ch. J. Marsel. Пат. США 3065283 (1962); С. А., 58, 11218d (1963).
796. W. Ried, W. Schlegelmilch, S. Piesch. Chem. Ber., 96, 1221 (1963).
797. И. М. Геордигели, М. А. Бучидзе. ДАН СССР, 158, 147 (1964).
- 797a. К. Д. Пралиев, Д. В. Соколов, Г. П. Вон. Изв. АН КазССР, серия хим., 1970, 76.
798. H. Kolbe. Ann., 69, 257 (1849).
799. A. Wurtz. Ann., 96, 364 (1855).
800. Г. Э. Свадковская, С. А. Войткевич. Усп. хим., 29, 364 (1960).
801. Б. Уидон. Электролитическая конденсация по Кольбе. Успехи органической химии, т. 1. М., ИЛ, 1963, стр. 9.
802. А. Е. Фаворский. Авт. свид. 43420 (1934); Вестник Комитета по изобретательству, № 6 (128), 84 (1935).
803. А. И. Лебедева. Электролитическое гидрирование диметилэтинилкарбинола. Кандидатская диссертация. Ленинград, ЛХТИ, 1936.
804. А. И. Лебедева. ДАН СССР, 42, 71 (1944).
805. И. Н. Азербайев, Т. Г. Сарбаев, М. Басымбеков. Вестник АН КазССР, 39 (1967).
806. J. Reisch, H. Walker. Arch. Pharm., 297, 628 (1964).
- 806a. М. Ф. Шостаковский, Т. А. Фаворская, А. С. Медведева, М. М. Демина. Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 2129; ЖОХ, 6, 435 (1970).
807. А. И. Лебедева, Т. А. Мишина, Р. П. Рыскина. ЖОХ, 23, 764 (1953).
808. А. В. Богданова, Г. П. Кузатова-Шемакина, А. Н. Волков, Т. М. Ушакова. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 424.
809. И. Н. Назаров, Г. А. Шеггеймер. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1265.
810. А. Н. Волков, А. Н. Худякова, А. В. Богданова, Н. И. Голованова,

- М. Ф. Шостаковский. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетиленов. Душанбе, 1968, стр. 30; Изв. АН СССР, серия хим., 1969, 2269.
811. Н. В. Комаров, Н. В. Семенова. Изв. АН СССР, серия хим., 1962, 1694.
 812. F. Bohlmann, H. Bornowski, K. M. Kleine. Chem. Ber., 97, 2135 (1964).
 813. A. W. Johnson. The Chemistry of the Acetylenic Compounds. v. I. London, 1946.
 814. Ю. С. Залкинд, Н. Н. Мельтева. ЖОХ, 18, 990 (1948).
 815. Ю. С. Залкинд, И. Иремадзе. ЖОХ, 18, 1554, (1948).
 816. Ю. С. Залкинд, Л. Ф. Челпанова. ЖОХ, 21, 1173 (1951).
 817. L. Audier, G. Dupont, R. Dulon. Bull. Soc. chim. France, 1957, 248.
 818. Пат. ФРГ 1101399 (1961); С. А., 57, 4544 (1962).
 819. F. Bohlmann, R. Enkelmann, W. Plettner. Chem. Ber., 97, 2118 (1964).
 820. И. Н. Азербайев, И. В. Кирилос. Сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, АН КазССР, 1963, стр. 120.
 821. И. Н. Азербайев, А. А. Батков, И. В. Кирилос. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетиленов. Душанбе, 1968, стр. 44.
 822. А. И. Лебедева. ЖОХ, 21, 1825 (1951).
 823. R. Ahmad, F. Sondheimer, B. C. L. Weedon, R. J. Woods. J. Chem. Soc., 1952, 4090.
 824. Shinzaburo Oka. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 562 (1962); С. А., 57, 8422c (1962).
 825. R. Lespieau. С. г., 123, 1072 (1896).
 826. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Бадамян. Изв. АН АрмССР, 16, 515 (1963).
 827. Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 1318.
 828. Б. П. Гусев, И. Н. Назарова, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 688.
 829. И. Н. Назарова. Изучение реакции гидратации соединений диацетиленового ряда. Кандидатская диссертация. Москва, ИОХ АН СССР, 1965.
 830. Б. П. Гусев, И. Н. Назарова, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 566.
 831. A. Dornau, F. Ische. Chem. Ber., 89, 880 (1956).
 832. H. Meister. Chem. Ber., 98, 2862 (1965).
 833. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Бадамян. Изв. АН АрмССР, 16, 297 (1963).
 834. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Бадамян. ЖОРХ, 1, 37 (1965).
 835. С. А. Вартамян. Изв. АН АрмССР, 18, 366, 709 (1965).
 - 835a. А. Г. Мазлумов, А. Сафаев, Н. Мадиганов. ЖОРХ, 6, 401 (1970).
 836. И. М. Гвердцители, Т. П. Доксупало. ДАН СССР, 145, 789 (1962).
 837. И. М. Гвердцители, Т. П. Доксупало. ДАН СССР, 150, 1043 (1963).
 838. H. Meister. Пат. ФРГ 1155129 (1961); РЖХим, 1965, 16Н157П.
 839. G. F. Hennion, J. J. Scheehan, D. E. Maloney. J. Am. Chem. Soc., 72, 3542 (1950).
 840. В. В. Татарчук. Синтез и некоторые превращения аминопроизводных диацетиленового ряда. Кандидатская диссертация. Алма-Ата, 1964.
 841. G. F. Hennion, E. G. Teach. J. Am. Chem. Soc., 75, 1653 (1953).
 842. И. М. Гвердцители, Г. В. Цгададзе. ЖОХ, 19, 1315 (1949).
 843. И. Н. Назарова, Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 729.
 844. И. Н. Азербайев, Т. Г. Сарбаев, У. Маханов. Изв. АН КазССР, 1967, 73, 83.
 845. И. Н. Азербайев, Т. Х. Молчанова, Л. П. Красножолова. ЖОРХ, 4, 360 (1968).
 846. И. Н. Назаров. ЖОХ, 29, 1859 (1959).
 847. Е. С. Лагуцкая, К. Д. Петров. Сб. статей по общей химии, 2, 1347 (1953).
 848. Lucia Ivan. Rev. fiz. Şi chim., A2, 303 (1965). РЖХим., 1966, 10Ж120.
 849. M. Duchon, M. Miocque. С. г., 257, 2657 (1963).
 - 849a. G. Wegner. Makromolec. Chemie, 134, 219 (1970).
 850. H. Eckoldt. Пат. ФРГ 925290 (1955); РЖХим., 1956, 48217П.

851. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян. Изв. АН АрмССР, 18, 126 (1965).
- 851a. М. Ф. Шостаковский, Т. А. Фаворская, А. С. Медведева, М. М. Демина. ЖОрХ, 6, 432 (1970).
852. V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, J. R. Livingston, J. A. Valicenti. J. Org. Chem., 27, 2377 (1962).
853. М. В. Маэров, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 379.
- 853a. W. Chodkiewicz, P. Cadot, A. Willimart. С. г., 250, 150 (1960).
854. Е. А. Эльперина, Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 2215.
855. А. Н. Елизарова, И. Н. Назаров. Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 223, 453.
856. F. Bohlmann. Chem. Ber., 94, 1104 (1961).
857. Н. Н. Азербайев, Т. Г. Сарбаев, К. Б. Ержанов, Ф. Т. Садыкова. Изв. АН КазССР, серия хим., 1967, 73.
858. Исаи Кадысуиз, Коноцунэ Такуо. Японск. пат. 17027 (1960); РЖХим., 1962, 11Л246.
859. B. W. Nash, D. A. Thomas, W. K. Warburton, D. W. Thelma. J. Chem. Soc., 1965, 2983.
860. R. S. Parich. Tetrahedron Letters, 1964, 3071.
861. Л. И. Верещагин, С. Р. Гайнулина, Л. П. Коршунова. Сб. «Биологические активные соединения» (ЖОрХ), 1968, стр. 154.
- 861a. Л. И. Верещагин, С. Р. Гайнулина, С. А. Подскребишева и др. Изв. АН СССР, серия хим. (в печати).
862. F. Bohlmann, K. Kieslich. Chem. Ber., 87, 1363 (1954).
863. R. Kuhn, H. Krauch. Chem. Ber., 88, 309 (1955).
864. R. Kuhn, D. Blum. Chem. Ber., 92, 1483 (1959).
865. J. Rauss, P. Cadot, A. Willemart. С. г., 250, 558 (1960).
866. J. Rauss-Godineau, W. Chodkiewicz, P. Cadot. Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2877, 2885.
867. Химия алкенов, под ред. С. Патая. М., «Химия», 1969, стр. 681.
868. R. Kuhn, G. Platzer. Ber., 73, 1410 (1940).
869. N. A. Milas, D. M. Sorgenor. J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).
870. A. W. Johnson. The Chemistry of the Acetylenic Compounds, v. II. London, 1946.
871. F. D. Gunstone, A. J. Sealy. J. Chem. Soc., 1963, 5772.
872. L. Mc Master, C. R. Noller. J. Indian. Chem. Soc., 12, 652 (1935); С., 1936, II, 2920.
873. L. McMaster, F. B. Langreck. J. Am. Chem. Soc., 39, 103 (1917).
874. K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones, B. C. W. Weedon. J. Chem. Soc., 1946, 39, 45, 52, 54.
875. М. В. Маэров, А. Р. Держинский, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 1460.
876. F. Bohlmann, W. Suckow. I. Queck. Chem. Ber., 97, 2586 (1964).
877. Ch. Moureu, J. C. Bongrand. Ann. Chim., (9), 14, 47 (1920).
878. A. V. Grosse, C. S. Stokes. U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., P. B. Rept. 161460, 26 (1960); С. А., 56, 9432d (1962).
879. J. P. Riley. J. Chem. Soc., 1953, 2193.
880. F. Bohlmann, K. M. Kleine. Ch. Arndt. Chem. Ber., 97, 3469 (1964).
881. E. R. H. Jones, B. L. Shaw, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1954, 3212, 3217; Chem. a. Ind., 1953, 409.
- 881a. R. J. Bushby, G. H. Whitham. J. Chem. Soc., 1970 (B), 563.
- 881b. R. Skovronski. С. г., (C), 265, 263, 606 (1967).
- 881b. R. C. Cambie, J. N. Gardner, E. R. H. Jones, G. Lowe, G. Read. J. Chem. Soc., 1963, 2056.
882. W. Stumpf. Angew. Chem., 69, 727 (1957).
883. G. Grard. С. г., 189, 925 (1929).
884. J. Normant. Bull. Soc. chim. France, 1963, 1868.
885. Л. И. Захаркин. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 846.
886. A. Gorgues, E. Levas. Bull. Soc. Chim. France, 1967, 772.
887. J. P. Ward, D. A. Van Dorp. Rec. Trav. chim., 86, 545 (1967).

888. A. Gorgues. C. r., 265 C, 1130 (1967).
889. R. Paul, S. Tchelitcheff. Bull. Soc. chim. France, 1953, 417.
890. J. Colonge, J. Injarnet. Bull. Soc. chim. France, 1960, 1914.
891. K. Imai, J. Pharm. Soc. Japan, 76, 400, 405 (1956); РЖХим. 1957, 77216; С. А., 50, 10340g (1956).
892. Н. К. Кочетков. ЖОХ, 23, 760 (1953).
- 892a. Yukichi Kishida, Tetsuo Hiraoka. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 17, 2126 (1969).
893. Л. И. Верещагин, Р. Л. Большедворская, Н. В. Дударикова и др. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетилен. Душанбе, 1968, стр. 15, 46; Изв. вузов, хим. и хим. технол., 12, 1527 (1969); ЖОРХ, 6, 32 (1970).
- 893a. Р. И. Каткевич, Л. И. Верещагин. Усп. хим., 38, 1982 (1969).
894. C. F. Hennion, A. C. Perrino. J. Org. Chem., 26, 1073 (1961).
895. C. F. Hennion, L. Price. J. Org. Chem., 27, 1587 (1962).
896. J. L. Dumont, W. Chodkiewicz, P. Cadiot. Bull. Soc. Chim. France, 1967, 1197.
897. И. Н. Азербеев, Б. П. Гусев, В. В. Татарчук. Изв. АН КазССР, серия хим., 1964, 87.
898. I. Marszak, M. Koulkes. Bull. Soc. chim. France, 1956, 93.
899. W. Franke. Пат. ФРГ 902011 (1943); С., 1954, 9134.
900. W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart. C. r., 250, 866 (1960).
901. Б. Г. Шаховский, М. Д. Стадничук, А. А. Петров. ЖОХ, 34, 2625 (1964).
902. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, И. С. Гусева, В. К. Мисюнас, А. М. Склянова, Т. Д. Бурнашова. ДАН СССР, 158, 918, 1143 (1964); 163, 390 (1965).
903. P. Mazerolles. C. r., 251, 2041 (1960).
904. H. Hartmann, B. Karbstein, W. Reiss. Naturwiss., 52, (3), 59 (1965).
905. J. C. Masson, P. Cadiot. Bull. Soc. chim. France, 1965, 3518.
906. Д. А. Кочкин, И. Н. Азербеев. Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры. Алма-Ата, «Наука», 1968.
907. А. А. Петров, К. С. Мингалева, В. С. Загородный. ЖОХ, 34, 533, 2806 (1964).
908. R. Mathis-Noël, P. Mazerolles, F. Mathis. Bull. Soc. chim. France, 1961, 1955.
909. R. Mathis, M. C. Sergent, P. Mazerolles, F. Mathis. Spectrochem. Acta, 20, 1407 (1964).
910. P. Mazerolles, M. Lesbre, Dao Huy-Giao. C. r., 253, 673 (1961).
911. Н. В. Комаров, М. Ф. Шостаковский, Т. Д. Бурнашова. ЖОХ, 38, 1398 (1968). Заявка 917383 (1964); решение Комитета по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР от 31.X.1964 г. о выдаче авт. свид.
912. А. Н. Несмеянов. Химия ферроцена. М., «Наука», 1969.
913. K. Schlögl, A. Mohar. Monatsh., 92, (2), 219 (1961).
914. K. Schlögl, A. Mohar. Monatsh., 93, (4), 861 (1962).
915. K. Schlögl, H. Egger. Monatsh., 94, (2), 376 (1963).
916. K. Schlögl, W. Steyrer. Monatsh., 96, (5), 1520 (1965).
917. K. Schlögl, H. Soukup. Tetrahedron Letters, 1967, 1181.
- 917a. В. Г. Шершун, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин. ЖОРХ, 6, 630 (1970).
918. I. Marszak, An. Marszak-Fleury, J. Jacob, G. Montezin. C. r., 231, 80, 186, 1578 (1950).
919. F. Bohlmann u. Mitarb. Tetrahedron Letters, 1965, 1385.
920. B. E. Hill, B. Lythgoe, S. Mirvish, S. Trippett. J. Chem. Soc., 1955, 1770.
921. F. Bohlmann, H. Bornowski. Chem. Ber., 99, 1223 (1966).
922. J. F. Arens, H. C. Volger, T. Doornbos, J. Bonnema, J. W. Criedanus, J. H. Van den Hende. Rec. Trav. chim., 75, 1459 (1956).
923. R. Epsztein, I. Marszak. C. r., 243, 283 (1956).
924. G. Pourcelot, P. Cadiot. Bull. Soc. chim. France, 1966, 3024.

925. *Fumio Toda, Masazumi Nakagawa.* Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 862, 874 (1961); C. A., 56, 10155h (1962).
926. *W. Franke, R. Kraft.* Angew. Chem., 67, 305, 395 (1955).
927. *W. Franke, R. Kraft.* Ber., 86, 793 (1953).
928. *Е. Н. Мальцева, В. С. Загородний, И. А. Маретина, А. А. Петров.* ЖОХ, 38С, 203 (1968).
929. *М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Т. Д. Бурнашова.* Сб. «Химия ацетилен», М., «Наука», 1968, стр. 167.
930. *P. L. Viguier.* Ann. Chim., 28 (8), 433 (1913).
931. *L. Brandsma, P. P. Montijn, J. F. Arens.* Rec. Trav. chim., 82, 1115 (1963).
932. *M. Julia, M. Baillarge.* C. r., 254, 4313 (1962); C. A., 57, 7146c (1962).
933. *G. Peiffer.* Bull. Soc. chim. France, 1963, 537.
934. *R. Kuhn, H. Fischer.* Chem. Ber., 94, 3060 (1961).
935. *Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, В. Н. Горшков.* ЖОрХ, 4, 25 (1968).
936. *М. С. Малиновский, М. П. Хмель.* ЖОрХ, 3, 1792 (1967).
937. *Ф. Я. Переев, Л. Н. Гонобоблев.* ЖОрХ, 3, 2248 (1967).
- 937а. *Ф. Я. Переев, К. Г. Голодова, Н. В. Кошмина.* Вестник Ленинградского ун-та, № 22, 143 (1965); ЖОрХ, 5, 1334 (1969).
- 937б. *T. Cuvigny, H. Normant.* C. r., 247, 1744 (1958).
- 937в. *C. Jutz.* Пат. ФРГ 1114798 (1961); C. A., 56, 14031f (1962).
938. *M. Montavon, H. Lindlar, R. Marbet, R. Ruegg, G. Ryser, F. Saucy, P. Zeller, O. Isler.* Helv. Chim. Acta, 40, 1250 (1957).
939. *Е. А. Гаспилов, Д. Н. Шигорин, И. А. Чекулаева, Е. П. Грачева, Л. В. Кондратьева, М. Ф. Шостаковский.* Оптика и спектроскопия, № 2, 178 (1963).
940. *А. А. Петров.* Усп. хим., 21, 452 (1952); 29, 1064, 1068 (1960).
941. *А. Н. Долгих, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Т. М. Ушакова, М. Ф. Шостаковский.* Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 127.
942. *А. В. Богданова, А. Н. Долгих, М. Ф. Шостаковский.* Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 359.
943. *А. В. Богданова, А. Н. Долгих, М. Ф. Шостаковский.* Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 363.
944. *А. А. Петров, И. А. Маретина, К. С. Мингалева.* ЖОХ, 35, 1720 (1965).
945. *А. А. Петров, К. С. Мингалева, М. Д. Стадничук, И. А. Маретина.* ЖОХ, 31, 3521 (1961).
946. *H. Lumbroso, R. R. Durand, R. Confignal.* Bull. Soc. chim. France, 1965, 923.
947. *R. C. Hirst, D. M. Grant.* J. Am. Chem. Soc., 84, 2009 (1962).
948. *А. А. Петров, Н. В. Елсаков.* Сб. «Водородная связь». М., «Наука», 1964, стр. 267.
949. *Н. А. Погоржельская, И. А. Маретина, А. А. Петров.* ЖОрХ, 3, 1933 (1967).
950. *Н. А. Погоржельская, И. Д. Добрева, А. Н. Беляева, И. А. Маретина, А. А. Петров.* ЖОрХ, 4, 1143 (1968).
951. *Н. А. Погоржельская, И. А. Маретина, А. А. Петров.* ЖОрХ, 4, 1148 (1968).
952. *А. А. Петров, Б. С. Купин.* ЖОрХ, 2, 1008 (1966).
953. *И. А. Маретина, И. Д. Добрева, А. А. Петров.* ЖОрХ, 4, 1352 (1968).
954. *А. Н. Волков, А. Н. Худякова, М. Ф. Шостаковский.* Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетилен. Душанбе, 1968, стр. 29.
955. *H. H. Inhoffen, H. Rotmer, F. Bohlmann.* Ann., 569, 237 (1950).
956. *М. Ф. Шостаковский, А. Н. Волков, А. Н. Худякова, Ю. М. Скворцов, И. И. Данда.* Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетилен. Душанбе, 1968, стр. 25.
- 956а. *М. А. Крилова, И. А. Маретина, А. А. Петров, Е. А. Лисицын.* ЖОрХ, 6, 1528 (1970).
957. *F. Weygand, H. Leube.* Chem. Ber., 89, 1914 (1956).

958. W. Ried, A. Urschel. Chem. Ber., 90, 2504 (1957).
959. W. Ried, A. Urschel. Chem. Ber., 91, 2459 (1958).
960. E. L. Phippen, M. Nonaka. J. Org. Chem., 23, 1580 (1958).
961. A. Luttringhaus, G. Schill. Chem. Ber., 93, 3048 (1960).
962. E. M. Kosower, Th. S. Sørensen. J. Org. Chem., 28, 687, 692 (1963).
963. А. Н. Никольская (Долгих). Синтез и превращения производных виниловых и этилвиниловых эфиров и тиоэфиров. Кандидатская диссертация. Москва, ИОХ АН СССР, 1965.
964. А. Н. Волков, А. В. Богданова, А. Н. Долгих, М. Ф. Шостаковский. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 29.
965. A. Dornow, F. Ische. Angew. Chem., 67, 653 (1955).
966. A. Dornow, F. Ische. Chem. Ber., 89, 870 (1956).
967. A. Dornow, F. Ische. Chem. Ber., 89, 876 (1956).
968. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова. ДАН СССР, 134, 587 (1960).
969. А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, М. Ф. Шостаковский. Усп. хим., 31, 1165 (1962).
970. Неопубликованные данные авторов.
971. C. Mannich, Fu Tsong Chang. Ber., 66, 418 (1933).
972. Л. Б. Фишер. Усп. хим., 27, 589 (1958).
973. S. V. Liebermann, E. C. Wagner. J. Org. Chem., 14, 1001 (1949).
974. E. R. Alexander, E. J. Underhill. J. Am. Chem. Soc., 71, 4014 (1949).
975. М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Л. А. Каютенко. ДАН СССР, 132, 153 (1960).
976. Н. В. Комаров, М. Ф. Шостаковский, Т. Д. Бурнашова. Авт. свид. 175056 (1964); Бюлл. изобр., № 19, 17 (1965).
977. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Т. Д. Бурнашова, И. С. Акчурина. Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 625, 629.
978. А. Н. Волков, А. В. Богданова, Л. А. Владимирова. Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 186.
979. R. H. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., 56, 1169 (1934).
980. V. A. Engelhardt. J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
981. А. А. Петров. Усп. хим., 29, 1049 (1960).
982. А. А. Петров. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 332 (1962).
983. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Е. Д. Лубуж, Г. А. Коган. Ж. прикл. спектр., 8, 463 (1968).
984. A. Julg, A. Pellegatti. Theor. Chim. Acta (Berlin), 2, 396 (1964).
985. Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Г. А. Коган, В. В. Жогина. Журн. Эксп. и теорет. физики, 4, 533 (1967).
986. W. H. Carothers. Пат. США 2013725 (1933); С., 1936, I, 4502.
987. Б. С. Купин, А. А. Петров. ЖОрХ, 1, 244 (1965).
988. А. А. Петров. ЖОрХ, 2, 1904 (1966).
989. В. Н. Петров, Г. М. Андрианова, Е. Н. Прилежаева. Изв. АН СССР, серия хим., 1966, 2180.
990. Е. Н. Прилежаева, В. Н. Петров, Г. С. Васильев. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Душанбе, 1968, стр. 62.
991. А. А. Петров, К. С. Мингалева. ДАН СССР, 123, 298 (1958).
992. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова. Авт. свид. 117495 (1958); Бюлл. изобр., № 2, 27 (1959).
993. Е. Н. Прилежаева, И. И. Гусейнов, Б. В. Лопатин, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 29, 3227 (1959).
994. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Н. С. Андреев. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1279.
995. W. Oroshnik, G. Karmas, A. D. Mebane. J. Am. Chem. Soc., 74, 295 (1952); 76, 5719 (1954).
996. L. Crombie, S. H. Harper, F. C. Neuman. J. Chem. Soc., 1956, 3963.
997. C. A. Brown, H. C. Brown. J. Am. Chem. Soc., 85, 1003, 1005 (1963).

998. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. К. Красильникова. Авт. свид. 117659 (1958); Бюлл. изобр., № 2, 27 (1959).
999. O. Wichterle, J. Procha'zka. Chem. Listy, 36, 278 (1942).
1000. G. Meier. Ber., 76, 1016 (1943).
1001. G. Meier. Ber., 77, 108 (1944).
1002. W. Flaig. Ann., 568, 1 (1950).
1003. C. G. Farmile, R. V. V. Nicholls. Canad. J. Res., 28, 689 (1950).
1004. R. H. Saunders. Пат. США 2573678 (1951); С. А., 46, 4562g (1952).
1005. J. M. Bell, R. Garrett, V. A. Jones, D. G. Kubler. J. Org. Chem., 32, 1307 (1967).
1006. P. Halbig, F. Matthias, A. Treibs. Пат. США 2344085 (1944); С. А., 38, 3876 (1944).
1007. H. B. Dykstra. J. Am. Chem. Soc., 57, 2255 (1935).
1008. W. O. Hermann, Z. Eibel. Chim. et Ind., 74, 982 (1955); Франц. пат. 1078293 (1954).
1009. O. Wichterle. Coll. Czech. Chem. Comm., 10, 497 (1938).
1010. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 320.
1011. Б. Д. Полковников, А. М. Табер, А. А. Баландин. ДАН СССР, 145, 809 (1962).
1012. Г. С. Васильев, Э. П. Микос, В. Н. Петров, Б. Д. Полковников, Р. Н. Шехтман, Е. Н. Прилежаева. Изв. АН СССР, серия хим., 1971. 1079.
1013. W. E. Parham, S. H. Groen. J. Org. Chem., 29, 2214 (1964).
1014. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева. ЖОХ, 23, 1471, 1867 (1953).
1015. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева. ДАН СССР, 89, 873 (1953); 111, 839 (1956).
1016. М. Д. Стадничук, Н. И. Беляев. ЖОХ, 38, 1582, 1658 (1968).
- 1016а. Г. Д. Мельников, Ю. И. Порфирьева, А. А. Петров. ЖОрХ, 6, 1521 (1970).
1017. А. А. Петров, Т. А. Яковлева. ЖОХ, 29, 1878 (1959).
- 1017а. H. Sinn, S. Hopferditzel, D. Sauermann. Montash., 96, 1036 (1966).
1018. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ЖАХ, 8, 231 (1953).
1019. W. H. Carothers, G. J. Berchet, A. M. Collins. J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932).
1020. А. А. Петров. Вопросы химической кинетики. М., Изд-во АН СССР, 1955.
1021. J. G. Traynard. С. г., 249, 136 (1959).
1022. A. Treibs, A. Ohorodnik. Ann., 611, 139 (1958).
1023. L. M. Jackman. Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, 1959.
1024. Н. К. Кочетков. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991; 1954, 47.
1025. Н. К. Кочетков. Усп. хим., 24, 32 (1955).
- 1025а. А. А. Петров, И. А. Маретина, Н. А. Погорельская. ЖОрХ, 5, 223 (1969).
1026. Б. С. Купин, А. А. Петров. ЖОХ, 34, 1896 (1964).
1027. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1505.
1028. H. H. Inhoffen, J. Heilmann-Trosien, H. Muxfeldt, H. Kramer. Chem. Ber., 90, 187 (1957).
1029. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1514.
1030. Е. Н. Мальцева. Исследования в области непредельных оловоорганических соединений. Оловоалкадиены-1,3. Кандидатская диссертация. Ленинград, ЛХТИ, 1969.
1031. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев. ЖОХ, 30, 2832 (1960).
1032. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Л. И. Шмонина, Г. С. Васильев, Б. В. Лопатин. ЖОХ, 30, 2836 (1960).
1033. М. Ф. Шостаковский, И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев. ЖОХ, 32, 375 (1962).

1034. И. И. Гусейнов, Г. С. Васильев, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 32, 378 (1962).
1035. И. И. Гусейнов, Б. В. Лопатин, Г. С. Васильев, Л. В. Орлова, М. Ф. Шостаковский. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1550.
1036. Г. С. Васильев, И. И. Гусейнов, М. Ф. Шостаковский. ЖОХ, 34, 1216 (1964).
1037. J. Waser. Phosphorus and its compounds. 1, 263 (1958).
- 1037a. А. В. Догадина, Б. И. Ионин, К. С. Мингалев, А. А. Петров. ЖОХ, 40, 2341 (1970).
1038. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 526.
1039. А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, И. П. Яковлев. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1841.
1040. М. В. Магров, В. Ф. Кучеров. Сб. «Химия ацетилена». М., «Наука», 1968, стр. 133.
- 1040a. И. А. Погоржельская, И. А. Маретина, А. А. Петров. ЖОрХ, 5, 1179 (1969).
- 1040b. Е. А. Лисицын, А. Н. Беллева, А. К. Малеева, И. А. Маретина. ЖОрХ, 6, 439, 1532 (1970).
1041. M. Durand, L. Piaux. C. r., 246, 1055 (1958).
1042. M. N. Durand. Bull. Soc. Chim. France, 1961, 2396.
1043. R. R. Durand, L. Piaux, S. Travers. C. r., 256, (C), 1154 (1963).
1044. R. R. Durand, J. Pansard, L. Piaux. C. r., 257, 3946 (1963).
1045. А. А. Петрова, К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская. ЖОХ, 34, 3513 (1964).
1046. А. И. Вильдавская, К. Б. Ралль, И. Г. Сулимов. ЖОрХ, 4, 959 (1968); 5, 1326 (1969).
1047. H. Singer, G. Wilkinson. J. Chem. Soc., A, 1968, 849.
1048. Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, В. И. Горшков. ЖОрХ, 4, 25 (1968).
1049. А. И. Вильдавская, К. Б. Ралль, А. А. Петров. ЖОрХ, 3, 434 (1967).
- 1049a. Ф. У. Стэси, Дж. Ф. Гаррис. Сб. «Органические реакции», т. 13. М., ИЛ, 1966, стр. 170.
- 1049b. M. S. Kharasch, C. H. Fuchs. J. Org. Chem., 13, 97 (1948).
1050. А. Н. Никольская, А. В. Богданова, Т. Л. Ковтоногова, А. Н. Волков. Изв. АН СССР, серия хим. 1971, 397.
1051. Химия алкенов, под ред. С. Патая. М., «Химия», 1969, стр. 679.
1052. M. Bertrand, Ch. Rouvier. C. r., 259, 594 (1964).
1053. M. Bertrand, Ch. Rouvier. C. r., 260, 209 (1965).
1054. M. Bertrand, Ch. Rouvier. Bull. Soc. Chem. France, 1968, 226.
1055. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, И. И. Зарецкая, В. М. Романов. Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 447, 453.
1056. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян. ЖОХ, 20, 1582 (1950).
1057. И. Н. Назаров, О. В. Окольская. Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 314.
1058. И. Н. Назаров, А. Х. Хоменко. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 504.
1059. Химия алкенов, под ред. С. Патая. М., «Химия», 1969, стр. 674.
1060. А. Е. Чичибабин. ЖРФХО, 35, 1284 (1903); 37, 180 (1905).
1061. R. I. Hoaglin, D. H. Hirsh. J. Am. Chem. Soc., 71, 3468 (1949).
1062. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова. ДАН СССР, 100, 89 (1955).
1063. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1524.
1064. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, А. Н. Долгих. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1901.
1065. А. Н. Долгих, А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 340.
1066. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова. Авт. свид. 136365 (1960); Бюлл. изобр., № 5, 24 (1961).
1067. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, А. Н. Долгих. Авт. свид. 137915 (1960); Бюлл. изобр., № 9, 24 (1961).
1068. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 362.
1069. O. Isler, M. Montavon. Chimia, 12, 1 (1958).

1070. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов. ЖОХ, 29, 3683 (1959).
1071. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян. ЖОХ, 29, 3465 (1959).
1072. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева. Высокомол. соед., 1, 590 (1959).
1073. Л. А. Яновская, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1246.
1074. Н. М. Либман, С. Г. Кузнецов. ЖОрХ, 4, 20 (1968).
1075. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян. Изв. АН АрмССР, 17, 665 (1964).
1076. М. М. Шемякин, А. С. Хозлов, М. Н. Колосов, Л. Д. Бергальсон, В. А. Антонов. Химия антибиотиков, М., Изд-во АН СССР, 1961.
- 1076а. Г. Н. Першин, С. Н. Милованова, А. Л. Микерина, В. Н. Андриевский, В. Е. Аксенова, М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский. Изв. АН СССР, серия хим., 1969, 2330.
1077. J. B. Clark, M. Hall. Biochem. Biophys. Res. Comm., 29, 868 (1967).
1078. W. P. Purcell, J. M. Clayton. J. Med. Chem., 11, 199 (1968).
1079. Kiichiro Tanaka, J. Iwai, J. O. Kajima, T. Konotsune. Antibiot. a. Chemotherapy, 9, 151 (1959).
1080. M. Hejtmánek, V. Dádk. Naturwiss., 46, 152 (1959).
1081. W. Treibs. Parfümerie u. Kosmetik, 40, 451 (1959).
1082. Kiichiro Tanaka. J. Japan. biochem. Soc., 33, 399 (1961).
1083. R. Harada. J. Chem. Soc. Japan, Pure, Chem. Sec., 78, 415, 1031 (1957); РЖХим, 1958, 14710, 36407.
1084. E. R. H. Jones, J. D. Bu'Lock. J. Chem. Soc., 1953, 3719.
1085. M. F. Anchell, W. J. Hickinbottom, A. A. Hyatt. J. Chem. Soc., 1955, 1781, 4270.
1086. Kiichiro Tanaka. J. Biochem. (Tokyo), 50, 230 (1961); С. А., 56, 9227d (1962).
1087. Kiichiro Tanaka. Takamine Kenkyusho Nempo, 13, 112 (1961); С. А., 56, 10704e (1962).
1088. М. Н. Щукина, Т. П. Сычева. Хим. наука и пром., № 4, 419 (1956).
1089. В. Н. Соловьев, Г. А. Конжев, В. С. Зуева, И. Р. Бальнъ, Н. В. Чумаченко, Э. М. Соколова, В. Ф. Кучеров, Б. П. Гусев. Антибиотики, 10, 156 (1965).
- 1089а. К. К. Медне, А. Я. Зиле, Н. П. Глазунов, Л. И. Верещагин. Latvijas, PSR Zinātņu Akadēm. Vestis, 7, 137 (1969).
1090. J. Meier, W. Chodkiewicz, P. Cadot, A. Willemart. С. r., 245, 1634 (1957).
1091. С. А. Гиллер, Л. И. Верещагин, К. К. Вентер, С. П. Коршунов, В. В. Цируле, Д. О. Лоля. ДАН СССР, 164, 99 (1965).
1092. Н. П. Глазунова, Р. И. Каткевич, С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин. Антибиотики, 13, 131 (1968).
- 1092а. Р. И. Каткевич, С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин, В. Н. Дударикова. Изв. вузов, хим. и хим. технол., 12, 285 (1969).
1093. С. А. Гиллер, М. А. Аалберта, А. Я. Зиле, Л. В. Кружмтра, Л. И. Верещагин, К. К. Винтер, С. П. Коршунов. Сб. «Химия ацетиленов». М., «Наука», 1968, стр. 427.
1094. G. M. Everett, L. E. Blockus, I. M. Shepperd. Sciences, 124, 79 (1956).
1095. A. N. Kudrin, J. I. Zaidler. Farmakol. Toksikol., 31, 41 (1968).
1096. W. M. McLamore, M. Harfenist, A. Baveley, S. J. P'an. J. Org. Chem., 19, 570 (1954).
1097. J. B. Clark, M. Hall. Biochem. Biophys. Res. Comm., 29, 871 (1967).
1098. K. Schneider, H. Pasdach. Пат. ФРГ 1135894 (1961); РЖХим., 1964, 7Н153П.
1099. M. Olomucki. Ann. Chim., 5, 845 (1960).
1100. И. Л. Котляревский, Э. К. Андриевская, Л. Б. Фишер, Е. Г. Ияков, О. Р. Грек, П. А. Слабука, В. А. Юрьев. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии ацетиленов. Душанбе, 1968, стр. 92.
1101. H. P. W. Huggill, J. D. Rose. J. Chem. Soc., 1950, 335.
1102. М. А. Разумова, А. Т. Селиванова. Бюлл. эксп. биологии и медицины, 60, 58 (1965).

1103. С. Г. Кузнецов, Н. М. Либман. ЖОрХ, 1, 1399 (1965).
1104. M. Ishikawa, H. Kano. J. Pharm. Soc. Japan, 71, 80 (1951); С. А., 45 8536f (1951).
1105. S. Yamada. J. Pharm. Soc. Japan, 71, 1349 (1951); С. А., 46, 8033 (1952).
1106. R. I. Meltzer, W. B. Lutz. Пат. США 3085093 (1963); РЖХим, 1965, 6Н152П.
1107. Л. В. Кондратьева. Изучение реакций диацетиленов с аминспиртами и аминами и исследование свойств полученных соединений. Кандидатская диссертация. Москва, ИОХ АН СССР, 1963.
1108. М. А. Изматиева, И. Г. Кузнецов. Сб. «Химия ацетиленов». М., «Наука», 1968, стр. 435.
1109. Н. А. Преображенский. Хим. наука и пром., 1, 362 (1956).
1110. D. Y. Curtin, G. C. Murdoch. Пат. США 2942032 (1960); РЖХим, 1961, 19Л198.
1111. J. K. Leasure, M. J. Josephs. «Weeds», 9, 103 (1961); РЖХим, 1961, 22Л292.
1112. Ch. E. Pawloski. Пат. США 3061643 (1961); РЖХим., 1964, 11Н412П.
1113. J. E. Mahan, R. F. Kleinschmidt. Пат. США 3028438 (1962); РЖХим., 1964, 1Н337П.
1114. R. Fischer, H. Pasedach. Пат. ФРГ 1133717 (1963); РЖХим., 1964, 2Н345П.
1115. J. D. Nault. Пат. США 3124449 (1964); С. А., 61, 1192а (1964).
1116. J. H. Wotiz, Ch. G. Parsons, B. F. Adams. Пат. США 3135655 (1964); С. А., 61, 10589а (1964).
1117. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962.
1118. У. Маканов. Синтезы новых пестицидов на основе ацетиленовых и диацетиленовых спиртов. Автореферат кандидатской диссертации. Алма-Ата, 1967.
1119. А. Н. Кост. Изв. вузов, хим. и хим. технол., 8, 963 (1965).
1120. М. Басымбеков. Синтез и исследование несимметричных ацетиленовых и диацетиленовых гликолей гетероциклического ряда. Автореферат кандидатской диссертации. Алма-Ата, 1967.
1121. И. Н. Азербеев, Т. Г. Сарпаев, У. Маканов. Вестник АН КазССР, № 4, 73 (1968).
1122. L. D. Goodhue, K. E. Cantrel. Пат. США 3055803 (1962); С. А., 58, 894а (1963).
1123. Г. П. Кугатова-Шемакина, В. А. Руденко, Г. П. Смирнова, А. М. Гречушников, Л. М. Мишуровская, Д. А. Агакишиев, Л. А. Пеньков, В. Ф. Ушакова. ДАН СССР, 160, 960 (1965).
1124. Г. П. Кугатова-Шемакина, Д. А. Агакишиев, В. А. Руденко, Г. П. Смирнова, Т. Б. Базанова, К. М. Аюпова. Агрохимия, 1965, 103.
1125. В. М. Андреев, Г. П. Кугатова-Шемакина, Л. Ш. Анаркулова. Сб. «Биологически активные соединения» (ЖОрХ), 1968, стр. 79.
1126. S. Kaufman. Пат. США 2843617 (1958); РЖХим, 1960, 36078.
1127. Ю. В. Щеглов, Г. С. Васильев, Е. Н. Прилежаева, Н. П. Жуков, Ю. Я. Спиридонов, А. И. Яковлев, Ю. С. Казан, Д. А. Мусикаев. Авт. свид. 190140 (1966); Бюлл. изобр., № 1, 113, (1967).
1128. W. H. Carothers. Пат. США 2110199 (1938); С. А., 32, 3418 (1938).
1129. С. Н. Шергина, А. С. Занина, И. Л. Котляревский. Сб. «Химия ацетиленов». М., «Наука», 1968, стр. 353.
1130. Химия и промышленное применение кремнийорганических соединений. Труды Совещания в Ленинграде, 1966 г. Л., «Химия», 1968, стр. 57, 134.
1131. В. Д. Яснопольский. Физико-химические константы органических соединений с ацетиленовой связью. Баку. 1967.
1132. G. Egloff. Physical constants of Hydrocarbons, v. 1. New York, 1939, p. 382.
1133. А. А. Петров, К. С. Мингалеева, Б. С. Купин. ДАН СССР, 123, 298 (1958).

1134. Ж. И. Иоцич, Б. П. Орджин. ЖРФХО, 42, 718, 728 (1910).
1135. G. E. Coates, J. Chem. Soc., 1946, 838.
1136. J. P. Danehy, J. A. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 58, 1609 (1936).
1137. Ю. С. Залкинд, Г. М. Хархарова. ЖОХ, 22, 1838, 2148 (1952).
1138. F. Bohlmann. Angew. Chem., 63, 218 (1951).
1139. S. Reich. Arch. Sci. Phys. Nat., 45, 191—216, 259—276 (1918); С. А., 12, 1876 (1918).
1140. F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky. J. Am. Chem. Soc., 83, 1675 (1961).
1141. R. Paul, S. Tchelitcheff. Bull. Soc. chim. France, 1953, 417.
1142. A. Meisters, P. C. Wailes. Austral. J. Chem., 13, 347 (1960).
1143. W. Franke, K. Weissbach. Герм. пат. 17268 (1942); см. [50].
1144. R. Lespieau. С. г., 123, 1295 (1896).
1145. А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова, М. В. Лисючевская. ДАН СССР, 68, 83 (1949).
1146. W. Chodkiewicz, P. Cadiot. С. г., 248, 116, 259 (1959).
1147. R. Kuhn, H. Zahn. Chem. Ber., 84, 566 (1951).
1148. Н. В. Комаров, Н. В. Семенова. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1964.
1149. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Н. В. Семенова, В. К. Мисюнас. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 368.
1150. W. Franke, W. E. Thiele, K. H. Seemann. Пат. ФРГ 863197 (1953); С. А., 52, 15564 (1958).
1151. N. A. Sørensen, J. Stene. Ann., 549, 80 (1941).
1152. G. Egloff. Physical constants of Hydrocarbons, v. 1. New York, 1939, p. 390.
1153. R. Ahmad, B. C. L. Weedon. J. Chem. Soc., 1953, 3286.
1154. O. Frurirth. Ber., 74, 1700 (1941).
1155. A. Roedig. Ann., 574, 122 (1951).
1156. E. T. Bee, E. E. Hatton. Ind. Eng. Chem., 41, 809 (1949).
1157. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал. Труды по химии и химич. технологии (Горький), вып. 1, 198 (1961).
1158. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1141.
1159. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Н. Рыбинская. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 395.
1160. A. Vaitiekunas, F. F. Nord. J. Am. Chem. Soc., 76, 2733 (1954).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Глава I. Методы получения и физические свойства диацетилен и его гомологов	10
Методы получения диацетилен	10
Получение диацетилен из углеводородов	12
Получение диацетилен из галогенпроизводных ряда бутана	18
Получение диацетилен из бутин-2-диола-1,4	19
Получение диацетилен из 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7	22
Получение диацетилен из четвертичных аммониевых солей	22
Методы получения гомологов диацетилен	23
Получение диацетиленовых углеводородов из диацетиленовых соединений	24
Алкилирование диацетилен и его замещенных	24
Прототропные перегруппировки диацетиленов	26
Расщепление третичных диацетиленовых спиртов по Фаворскому	30
Получение диацетиленов из соединений с тем же числом углеродных атомов	33
Дегалогенирование галогенсодержащих соединений ряда бутана	33
Синтез гомологов диацетилен из ацетиленовых гликолей	34
Построение диацетиленовой цепочки конденсацией моноацетиленов	36
Конденсация броммагнийпроизводных α -ацетиленов	36
Окислительная конденсация α -ацетиленов в присутствии солей меди (реакция Глязера)	38
Синтез несимметрично замещенных диацетиленов из α -ацетиленов и 1-бромацетиленов (реакция Ходкевича — Радио).	46
Другие способы получения диацетиленовых углеводородов	49
Природные полиацетиленовые соединения	51
Физические свойства диацетилен	56
Физические константы	56
Очистка, идентификация и анализ диацетилен	57
Растворимость диацетилен	59
Взрывные свойства и горючесть диацетилен	60
Полимеризация диацетилен	66
Техника безопасности при работе с диацетиленом	69

Физические методы исследования диацетиленов и полиацетиленов	71
Оптические методы исследования	73
Колебательные спектры диацетиленов	73
УФ-спектры диацетиленов	75
Другие физические методы исследования	77
Теоретические методы исследования	80
Г л а в а II. Превращения диацетилена и его гомологов	82
Реакционная способность диацетиленов	82
Реакции диацетилена и его гомологов по подвижному атому водорода	88
Взаимодействие диацетиленов с металлами и синтезы с помощью диацетиленидов металлов	88
Получение магнийорганических производных диацетиленов и их применение	93
Обменное взаимодействие диацетиленов с гипогалогенидами щелочных металлов	97
Прямое алкилирование и арилирование диацетиленов	97
Конденсация диацетиленов с карбонильными соединениями в щелочной среде по Фаворскому	98
Реакция диацетилена с окисью пропилена	103
Реакция диацетилена с акрилонитрилом	104
Реакция Манниха с диацетиленами	104
Димеризация, окислительная конденсация и поликонденсация диацетиленов	105
Комплексообразование диацетиленов	112
Реакции диацетиленов с участием тройных связей	113
Присоединение нуклеофильных реагентов	113
Реакция диацетиленов со спиртами	113
О механизме присоединения нуклеофильных реагентов к диацетиленам	117
Присоединение аминов и аммиака к диацетиленам	120
Взаимодействие диацетиленов с меркаптанами	127
О стереохимии реакций присоединения меркаптанов, аминов и спиртов к тройным связям некоторых ацетиленов, диацетиленов и этинилвиниловых тиоэфиров	130
Присоединение гликолей к диацетилену	137
Присоединение сероводорода к диацетиленам	137
Присоединение цианистого водорода к диацетиленам	138
Присоединение литийалкилов к полиинам	139
Присоединение моногидридов олова к диацетиленам	139
Присоединение лактамов к диацетилену	140
1,3-Биполярное циклоприсоединение к диацетиленам	140
Присоединение к диацетиленам электрофильных реагентов	143
Гидрогалогенирование диацетиленов	143
Реакция диацетиленов с α -галогенэфирами	147
Гидратация диацетиленов в кислой среде	148
Галогенирование диацетиленов	153
Роданирование диацетиленов	156
Реакция диацетиленов с двуокисью азота	156

Присоединение этиленгликоля к диацетилену	157
Взаимодействие диацетиленов с дигалогенкарбенами	157
Другие реакции диацетиленов с участием тройных связей	160
Гидрирование и химическое восстановление тройных связей в диацетиленах	160
Гидратация диацетиленов с помощью ди- и триалкилборанов	165
Присоединение диацетонитрилдекаборана к диацетилену	165
Циклизация диацетиленов	166
Диеновый синтез с участием диацетиленов	168
Полимеризация и сополимеризация диацетиленов	168
Фотохимические превращения диацетиленов	171
Г л а в а III. Функциональные производные диацетиленов	173
<i>Общая характеристика функциональных производных диацетиленовых углеводородов</i>	<i>173</i>
<i>Диацетиленовые спирты и гликоли</i>	<i>177</i>
Методы получения диацетиленовых спиртов и гликолей	177
Получение из диацетилена и его производных	177
Конденсация натрийпроизводных диацетиленов с карбониль- ными соединениями	177
Магнийорганический синтез	178
Щелочная конденсация диацетиленов с карбонильными соеди- нениями по Фаворскому	179
Разложение диацетиленовых гликолей в присутствии щелоч- ных агентов	181
Получение диацетиленовых спиртов и гликолей из моноацетиленов	182
Окислительная конденсация α -ацетиленовых спиртов в при- сутствии солей меди	182
Конденсация моноацетиленовых спиртов по Ходкевичу —Кадио	184
Свойства диацетиленовых спиртов и гликолей	185
Физические свойства	185
Превращения диацетиленовых спиртов по ацетиленовому водо- роду	186
Магнийорганический синтез	186
Диацетиленовые спирты в реакции Манниха	187
Окислительная конденсация диацетиленовых спиртов	188
Щелочная конденсация диацетиленовых спиртов с альдегидами и кетонами	188
Гетероарилрование диацетиленовых спиртов	189
Превращения диацетиленовых спиртов и гликолей по тройным связям	190
Гидрирование	190
Присоединение галогенов к диацетиленовым гликолям	192
Присоединение спиртов к диацетиленовым карбинолам и гли- колям	193
Гидратация диацетиленовых гликолей	195
Гидратация диацетиленовых спиртов	196
Взаимодействие диацетиленовых спиртов и гликолей с аль- дегидами и кетонами	199

Присоединение аминов и аммиака к диацетиленовым спиртам и гликолям	200
Реакция диацетиленовых спиртов с меркаптанами	203
Взаимодействие диацетиленовых спиртов и гликолей с сероводородом	203
Реакция диацетиленовых гликолей с триэтилкремний- и триэтилгерманийгидридами	204
Взаимодействие диацетиленовых гликолей с диморфолинометаном	205
Превращения диацетиленовых спиртов и гликолей по гидроксильным группам	205
Обмен гидроксила на атом галогена	205
Получение производных по гидроксильным группам	207
Дегидратация	209
Изомерные превращения	211
Окисление диацетиленовых спиртов и гликолей	213
Реакция моновалентного восстановления симметричных гликолей диацетиленового ряда	214
Образование дигидроперекисей из диацетиленовых гликолей	215
<i>Диацетиленовые кислоты и их производные</i>	215
Получение диацетиленовых кислот и их производных	216
Получение кислот из диацетилена и его производных	216
Карбоксилирование гомологов диацетилена	216
Конденсация диацетилена с акрилонитрилом. Синтез гептадин-4,6-овой кислоты и ее производных	217
Получение кислот из диацетиленовых спиртов и гликолей	219
Декарбоксилирование дикарбоновых кислот диацетиленового ряда	221
Пиролитическое расщепление оксикислот диацетиленового ряда	222
Получение диацетиленовых кислот из моноацетиленовых кислот или их производных	222
Несимметричная конденсация моноацетиленов	222
Конденсация хлорангидридов α , β -ацетиленовых кислот с фосфоранами	224
Другие методы получения кислот диацетиленового ряда	224
Свойства диацетиленовых кислот и их производных	225
Химические превращения кислот	227
Дегидратация диацетиленовых оксикислот	228
Изомеризация диацетиленовых кислот под влиянием щелочи	229
<i>Ацетали и альдегиды диацетиленового ряда</i>	230
Методы получения	230
Химические свойства альдегидов и ацеталей диацетиленового ряда	233
Гидрирование диацетиленовых ацеталей	233
Окисление диацетиленовых ацеталей	233
Образование 5,5'-дизоксазола из ацеталей	233
Гомоконденсация 5-фенилпентадин-2,4-аля-1	234
Конденсация диацетиленовых альдегидов с карбометоксиметилентрифенилфосфораном	234

<i>Кетоны диацетиленового ряда</i>	235
<i>Амины диацетиленового ряда</i>	238
Получение диацетиленовых аминов	238
Конденсация моноацетиленовых аминов	239
Синтез диацетиленовых аминов из производных диацетилена . .	240
Свойства аминов диацетиленового ряда	241
Реакции диацетиленовых аминов по ацетиленовому водороду . .	241
Присоединение электрофильных и нуклеофильных реагентов к диацетиленовым аминам	243
Гидратация	243
Присоединение вторичных аминов	243
Присоединение спиртов	244
Фосфорсодержащие соединения диацетиленового ряда	245
Моно- и дифосфины	245
Эфиры фосфиновых кислот	246
Элементоорганические соединения диацетиленового ряда	246
Методы синтеза диацетиленовых соединений, содержащих атомы As, Ge, Ni, Ph, Sb, Si	246
Свойства элементоорганических диацетиленовых соединений	251
Каталитическое гидрирование	252
Бромирование триалкилкремнийдиацетиленов	252
Взаимодействие литийалкилов с триалкилкремний- и триалкилгерманийдиацетиленами	253
Получение кремнийорганических карбинолов диацетиленового ряда	255
Диеновый синтез с гексахлорциклопентадиеном	255
Ферроценовые соединения диацетиленового ряда	255
Другие функциональные производные диацетиленов	258
Глава IV. Этинилвиниловые соединения	261
Этинилвиниловые соединения со свободной этинильной группой	261
Получение этинилвиниловых соединений типа I	262
Свойства этинилвиниловых соединений типа I	266
Общая характеристика этинилвиниловых соединений.	266
Реакции этинилвиниловых соединений по ацетиленовому водороду	272
Обменное взаимодействие этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с гипогалогенидами щелочных металлов	272
Металлические производные этинилвиниловых соединений и реакции алкилирования	272
Реакции этинилвиниловых соединений с альдегидами, кетонами, окисью этилена и двуокисью углерода	273
Конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты (ОМК)	277
Конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров с диэтиловым эфиром угольной кислоты	277
Реакция Манниха с участием этинилвиниловых эфиров . .	278
Синтез элементоорганических соединений из этинилвиниловых эфиров и аминов	280

Замещение ацетиленового водорода тиоалкильными группами	281
Окислительная конденсация этинилвиниловых соединений	282
Несимметричная конденсация этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров по Ходкевичу — Кадно	283
Реакции этинилвиниловых соединений типа $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{XR}$ с участием кратных связей	283
О закономерностях реакций присоединения к сопряженным этинилвиниловым соединениям	283
Гидрирование	288
Галогенирование и гидрогалогенирование	292
Взаимодействие с водой	294
Присоединение спиртов	298
Реакция с меркаптанами	300
Взаимодействие с аминами	304
Присоединение гидридов триалкилолова и триалкилкремния	306
Реакция с пятихлористым фосфором	308
Разложение этинилвиниловых тиоэфиров (метод их количественного определения)	309
Внутримолекулярная циклизация в ряду этинилвиниловых соединений	310
<i>Замещенные этинилвиниловые соединения</i>	<i>314</i>
Получение замещенных этинилвиниловых соединений	314
Свойства замещенных этинилвиниловых соединений	318
4-Алкил(арил)-1-алкоксибутен-1-ины-3	318
Взаимодействие с водой и спиртами	318
Присоединение галогенводородных кислот	318
4-Алкил-1-нитробутен-1-ины-3	319
4-Алкил-1-диметиламинобутен-1-ины-3.	320
1-Алкокси-5-оксипентен-1-ины-3	321
Гидрирование	321
Изомеризация алкоксипениновых спиртов	323
Гидролиз алкоксипениновых спиртов	324
Гидратация алкоксипениновых спиртов	326
Дегидратация третичных алкоксипениновых карбинолов алициклического ряда	327
Присоединение спиртов к алкоксипениновым карбинолам	327
Окисление алкоксипениновых карбинолов	328
1-Алкилтио-5-оксипентен-1-ины-3	329
Ацетали 1-алкокси(алкилтио)пентен-1-ин-3-аля-5	330
Гидрирование	330
Гидратация	330
Разложение ацеталей 1-алкилтиопентен-1-ин-3-аля-5	330
Обмен алкоксигрупп на меркаптогруппы в ацеталах-1-алкокси(алкилтио)пентен-1-ин-3-аля-5. Синтез бис-меркапталей пентин-3-диала-1,5	331
Ионная теломеризация ацеталей 1-алкокси(алкилтио)пентен-1-ин-3-аля-5. Сняте полиалкокси(полиалкилтио)алкенинов	332
1-Диметиламино-4-алкилтиобутен-1-ины-3	333
1-Диалкиламино-5-оксипентен-1-ины-3	334

1-Алкил-1-этоксипутен-1-ины-3 и 1,4-дифенил-1-алкоксипутен-1-ины-3	335
Г л а в а V. Перспективы практического применения соединений, синтезированных на основе диацетилена.	339
П р и л о ж е н и е. Таблицы констант описанных в тексте соединений	352
Таблица I. Соединения диацетиленового ряда	353
Таблица II. Соединения винилдиацетиленового ряда	410
Таблица III. Соединения енинового ряда	413
Таблица IV. Соединения диенового ряда	436
Таблица V. Соединения алленового ряда	446
Таблица VI. Другие соединения, полученные на основе диацетиленов	447
Литература	487

*Михаил Федорович Шостаковский,
Анна Васильевна Богданова*

ХИМИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА

*Утверждена к печати Иркутским институтом органической химии СО
Академии наук СССР*

Редактор *Л. С. Поваров* Редактор издательства *И. П. Лоскутова*
удожественный редактор *Н. Н. Власик* Художник *В. А. Димитриати*
Технический редактор *П. С. Кашина*

Сдано в набор 16/IV 1971 г. Подписано к печати 6/X 1971 г.
Формат 60×90¹/₁₆. Усл. печ. л. 32,75. Уч.-изд. л. 32,4.
Тираж 1800 экз. Тип. зак. 2438. Бумага 2. Т-14190.
Цена 2 р. 17 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типогр. изд-ва «Наука». Москва Г-99, Шубинский пер., 10