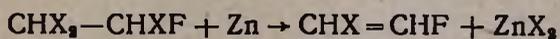
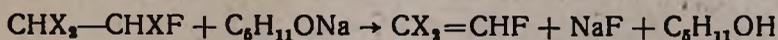
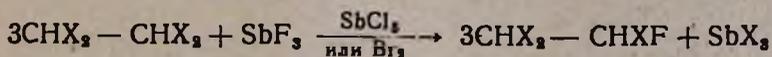


Г. С. Колесников и М. Г. Аветян

## Синтез, полимеризация и сополимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена, 1,1-дибром-2-фторэтилена и 1-бром-2-фторэтилена

Известно, что фторпроизводные этилена, например, фтористый винил [1], фтористый винилиден [2], трифторэтилен [3], тетрафторэтилен [4,5] способны полимеризоваться с образованием высокомолекулярных соединений. В литературе имеются указания о полимеризации производных этилена, содержащих наряду с фтором и другие галоиды. Описана полимеризация 1-хлор-1-фторэтилена [6], 1-бром-1-фторэтилена [7], 1-хлор-2,2-дифторэтилена [6], трифторхлорэтилена [8,9] и трифторбромэтилена [8,10]. В то же время ничего неизвестно о способности к полимеризации и о свойствах образующихся полимеров таких производных этилена, которые построены по типу  $\text{CHF}=\text{CHX}$  и  $\text{CHF}=\text{CX}_2$ , где X — атом хлора или брома.

Такие соединения можно рассматривать или как производные фтористого винила, или как фторпроизводные соответствующих галоидных винилов или галоидных винилиденов. Представляло интерес выяснить как влияет замена атома водорода в этих соединениях атомом фтора на способность к полимеризации и на свойства получаемых полимеров. В качестве объектов исследования нами были выбраны 1,1-дихлор-2-фторэтилен, 1-хлор-2-фторэтилен, 1,1-дибром-2-фторэтилен и 1-бром-2-фторэтилен. Синтез этих соединений осуществляли следующим образом:



Мы попытались полимеризовать полученные фторпроизводные нагреванием при  $100^\circ$  в присутствии перекиси бензоила, гидроперекиси кумола и динитрила азонизомасляной кислоты в атмосфере азота. Оказалось, что 1,1-дибром-2-фторэтилен и 1-бром-2-фторэтилен в этих условиях полимеров не образуют; 1,1-дихлор-2-фторэтилен и 1-хлор-2-фторэтилен полимеризуются в присутствии перекиси бензоила. В присутствии катализаторов катионной полимеризации ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) полимеризуется только 1,1-дихлор-2-фторэтилен; остальные мо-

номеры, упомянутые выше, полимеров не образуют. Под влиянием элементоорганических катализаторов, таких как смесь триэтилалюминия с четыреххлористым титаном или трибутилбор, полимеризуется также только 1,1-дихлор-2-фторэтилен. Аналогичный результат был получен и при полимеризации в эмульсии в присутствии персульфата калия или трибутилбора.

Термическая полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена протекает очень плохо и после 80 часов полимеризации (5 часов при 70°, 11 часов при 100° и 64 часа при 120°) выход полимера составляет всего 2%. При тех же условиях, но в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила, полимер образуется с выходом 18%. Выход полимера сильно зависит от концентрации катализатора, о чем свидетельствуют результаты опытов, проведенных в указанных выше условиях, но при различной концентрации перекиси бензоила (см. табл. 1).

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена на выход полимера была проведена серия опытов при 100° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила; результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 1  
Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена в присутствии перекиси бензоила

Концентрация инициатора в мол. %	Выход полимера в %
0,0	2,0
0,2	9,4
0,4	15,8
0,6	16,6
0,8	17,4
1,0	18,1

Таблица 2  
Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена при 100°

Продолжительность полимеризации в мин.	Выход полимера в %
30	3,2
60	6,8
90	9,8
120	10,7
150	12,0
180	12,2
300	12,3
600	12,5

Из таблицы 2 видно, что выход полимера возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, причем повышение выхода происходит в течение первых трех часов, после чего выход остается постоянным. Это объясняется, по нашему мнению, тем, что в течение первых трех часов прибавленная к мономеру перекись бензоила полностью или почти полностью разлагается и далее происходит чисто термическая полимеризация. Такое объяснение хорошо согласуется с данными Бартлета и Нозаки [11,12], изучавших разложение перекиси бензоила в различных растворителях и установивших, что при 79,8° в течение 4 часов разлагается 35% перекиси бензоила, растворенной в тетрахлорэтилене. Естественно, что при 100° разложение перекиси бензоила идет с большей скоростью. Для

подтверждения высказанного объяснения резкого замедления полимеризации после трехчасового нагревания при  $100^{\circ}$  мы провели полимеризацию 1,1-дихлор-2-фторэтилена в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила при  $50^{\circ}$ , т. е. при такой температуре, при которой распад перекиси бензоила протекает весьма медленно. Полимеризация при  $50^{\circ}$  продолжалась в общей сложности 800 часов с перерывами через каждые 12—14 часов на 10—12 часов; во время этих перерывов ампулы, в которых проводили полимеризацию, хранили в холодильнике, чем практически сводилась на нет полимеризация во время этих перерывов. Полученные результаты приведены в таблице 3; на основании этих результатов вычислена константа скорости полимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена как реакции первого порядка.

Из таблицы 3 видно, что константа скорости полимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена весьма мала; она приблизительно на два порядка меньше константы скорости полимеризации метилметакрилата, проведенной при весьма близких условиях ( $50^{\circ}$ , концентрация перекиси бензоила 0,41 мол. %). Среднее значение константы скорости полимеризации, вычисленное нами по данным Шульца и Хорборта, равно  $1,87 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$  [13].

Для полученных полимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена и 1-хлор-2-фторэтилена были определены температуры стеклования ( $T_g$ ) и молекулярные веса. Полимер 1,1-дихлор-2-фторэтилена, полученный полимеризацией при  $100^{\circ}$  в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила, имеет  $T_g$   $47^{\circ}$  и молекулярный вес 4860, а полимер, полученный полимеризацией при  $50^{\circ}$  в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила имеет  $T_g$   $71^{\circ}$  и молекулярный вес 7560. Таким образом, увеличение молекулярного веса полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена с 4860 до 7560 приводит к повышению  $T_g$  на  $24^{\circ}$ . Полимер 1-хлор-2-фторэтилена, полученный полимеризацией при  $50^{\circ}$  в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила, имеет  $T_g$   $77^{\circ}$  и молекулярный вес 8600.

Нами были получены сополимеры 1,1-дихлор-2-фторэтилена со стиролом, хлористым винилиденем, метилметакрилатом, акрилонитрилом, 2-метоксистирилом и 2-этоксистирилом; сополимеры 1-хлор-2-фторэтилена со стиролом, метилметакрилатом и акрилонитрилом; 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом и акрилонитрилом и сополимер 1-бром-2-

Таблица 3  
Полимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена при  $50^{\circ}$  в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила

Продолжительность реакции в часах	Выход полимера в %	Константа скорости $K_1 \cdot 10^7 \cdot \text{сек}^{-1}$
1	0,1	2,56
3	0,3	2,77
7	0,6	2,38
20	1,7	2,34
40	3,4	2,38
60	5,06	2,39
80	6,83	2,45
200	17,00	2,59
350	26,74	2,47
500	36,45	2,52
800	50,90	2,47
среднее		2,48

фторэтилена с акрилонитрилом. Сополимеризацию проводили или в блоке в присутствии перекиси бензоила, или в эмульсии в присутствии персульфата калия. У полученных сополимеров были определены  $T_c$  и была отмечена интересная особенность сополимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена и 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом и алкоксистиролами. Сополимеры полученных нами фторгаллоидэтиленов с метилметакрилатом имеют  $T_c$  105—115°, т. е. ниже  $T_c$  полиметилметакрилата, что хорошо согласуется с известным положением, что  $T_c$  сополимера лежит ниже  $T_c$  наиболее высокоплавкого полимера из полимеров, полученных из мономеров, взятых для синтеза сополимера. Однако в случае сополимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена и 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом и алкоксистиролами это правило нарушается и все полученные сополимеры имеют  $T_c$  выше  $T_c$  полистирола или  $T_c$  полимера фторгаллоидэтилена и равную во всех случаях 100°. Мы предполагаем, что такое повышение  $T_c$  является следствием более плотной упаковки полимерных молекул в результате образования связей типа водородной связи между атомами фтора одной полимерной цепи и атомами водорода бензольного ядра другой полимерной цепи. В силу неупорядоченного строения сополимеров такие связи образуются, по-видимому, весьма редко и вследствие этого  $T_c$  повышается всего на 20° (по сравнению с  $T_c$  полистирола). При смешении полимеров, например, полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена и полистирола, повышения  $T_c$  не наблюдается и термомеханическая кривая дает две  $T_c$ , отвечающие  $T_c$  полистирола и полимера 1,1-дихлор-2-фторэтилена. Продукт сополимеризации 1,1-дихлор-2-фторэтилена и стирола, полученный в результате полимеризации смеси 95 мол % стирола и 5 мол % 1,1-дихлор-2-фторэтилена, т. е. при большом избытке стирола, также имеет две  $T_c$ , отвечающие  $T_c$  полистирола (80°) и  $T_c$  сополимера стирола с 1,1-дихлор-2-фторэтиленом, что указывает на образование смеси сополимера с полистиролом.

Для оценки влияния введения атома фтора в молекулы хлористого винилидена, хлористого винила и бромистого винилидена на способность к полимеризации нами были определены относительные активности этих мономеров при сополимеризации со стиролом. Нами была принята методика, описанная Майо и Льюисом [14]; вычисление значений относительных активностей проводилось по формуле

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_2^0]}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1^0]/[M_2^0]}}{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{1-p[M_1]/[M_2]}{1-p[M_1^0]/[M_2^0]}}; \quad p = (1-r_1)(1-r_2)$$

где  $r_1$  и  $r_2$ —относительные активности мономеров,  $[M_1^0]$  и  $[M_2^0]$ —молярные концентрации мономеров в исходной смеси,  $[M_1]$  и  $[M_2]$ —мо-

лярные концентрации мономеров в момент прекращения полимеризации.

Степень превращения мономеров в сополимер не превышала 20%; полимеризацию проводили при 100° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила. Полученные результаты приведены в таблице 4, где приведены также данные об относительных активностях хлористого винилидена и хлористого винила при сополимеризации со стиролом.

Таблица 4

Относительные активности мономеров при сополимеризации со стиролом

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	Ссылка
1,1-Дихлор-2-фторэтилен	стирол	$0,03 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,1$	—
Хлористый винилиден	стирол	$0,14 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,1$	[18]
1-Хлор-2-фторэтилен	стирол	0	$42 \pm 4$	—
Хлористый винил	стирол	0,02	$17 \pm 3$	[19]
1,1-Дибром-2-фторэтилен	стирол	0	$5,1 \pm 0,3$	

Сравнение относительных активностей 1,1-дихлор-2-фторэтилена и хлористого винилидена при сополимеризации со стиролом показывает, что относительная активность 1,1-дихлор-2-фторэтилена приблизительно в 8,5 раза меньше относительной активности хлористого винилидена. Таким образом, замена атома водорода в хлористом винилидене на атом фтора приводит к значительному понижению способности ненасыщенного соединения вступать в реакцию сополимеризации. На примере 1-хлор-2-фторэтилена видно, что замена атома водорода атомом фтора в хлористом виниле также приводит к понижению способности к полимеризации. Для проверки полученных результатов нами были определены относительные активности хлористого винилидена и 1,1-дихлор-2-фторэтилена, которые оказались равны  $3,28 \pm 0,04$  и  $0,25 \pm 0,05$ , соответственно, т. е. относительная активность 1,1-дихлор-2-фторэтилена в этом случае в 13 раз меньше относительной активности хлористого винилидена, что достаточно хорошо согласуется с величиной, полученной при сополимеризации со стиролом.

Уменьшение склонности к полимеризации и сополимеризации при замещении атома водорода атомом фтора в хлористом винилидене и хлористом виниле может быть объяснено, по нашему мнению, понижением поляризуемости молекул ненасыщенных соединений, образовавшихся в результате такого замещения.

#### Экспериментальная часть

*1,1,2-Трихлор-2-фторэтан.* В четырехгорлую медную колбу емкостью 300 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой, дефлегматором высотой 30 см и трубкой для продувания реакционной смеси воздухом, помещают 80 г хорошо высушенной трехфтористой

сурьмы и при энергичном перемешивании быстро вводят через капельную воронку 190 г 1,1,2,2-тетрахлорэтана и затем 15 г пятихлористой сурьмы. Колбу нагревают в бане со сплавом Вуда; когда температура достигает 130° начинается энергичная реакция и начинает отгоняться 1,1,2-трихлор-2-фторэтан. Температуру бани поддерживают при 130—140° и одновременно следят за тем, чтобы температура паров отгоняющейся жидкости не превышала 105—108°. После того как отгонка 1,1,2-трихлор-2-фторэтана прекратится, через реакционную смесь продувают сухой воздух для более полного выделения 1,1,2-трихлор-2-фторэтана из реакционной смеси. Дистиллат промывают 2—3 раза 10%-ной соляной кислотой, затем 2—3 раза водой, сушат сернокислым магнием или сернокислым натрием и перегоняют; собирают фракцию с т. кип. 101—103°. Выход 1,1,2-трихлор-2-фторэтана 83—85% от теоретического. По литературным данным 1,1,2-трихлор-2-фторэтан кипит при 101,8° [15], 103° [16].

*1,1-Дихлор-2-фторэтилен.* В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещают 70 г 1,1,2-трихлор-2-фторэтана и через капельную воронку приливают небольшими порциями раствор изоамилата натрия в изоамиловом спирте, полученный из 11,5 г металлического натрия и 300 мл изоамилового спирта. Колбу осторожно нагревают в течение нескольких часов так, чтобы образующийся 1,1-дихлор-2-фторэтилен отгонялся равномерно. Полученный продукт перегоняют и получают 1,1-дихлор-2-фторэтилен с т. кип. 37,5°; выход 70% от теоретического. По литературным данным 1,1-дихлор-2-фторэтилен кипит при 37,5° [17].

*1-Хлор-2-фторэтилен.* В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещают 50 г активированной цинковой пыли и 100 г этилового спирта. Колбу нагревают на водяной бане до 45—50° и затем приливают по каплям в течение часа 100 г 1,1,2-трихлор-2-фторэтана. Образующийся 1-хлор-2-фторэтилен конденсируют в приемнике, охлажденном смесью ацетона и сухого льда. Полученный 1-хлор-2-фторэтилен дважды перегоняют и получают вещество с т. кип. 10—11°; выход 85—90% от теоретического. По литературным данным 1-хлор-2-фторэтилен кипит при 10—12° [20].

*1,1,2-Трибром-2-фторэтан.* В трехгорлую медную колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором высотой 30 см, соединенным с прямым холодильником, помещают 70 г хорошо высушенной трехфтористой сурьмы и при энергичном перемешивании быстро вводят через капельную воронку 300 г 1,1,2,2-тетрабромэтана. Колбу нагревают в бане со сплавом Вуда до 140—150° и прибавляют 5—7 г брома; через полчаса отгоняют при остаточном давлении 60—70 мм образовавшиеся 1,1,2-трибром-2-фтор-

этан и 1,1-дибром-2,2-дифторэтан. Прибавление брома и отгонку фторсодержащих продуктов реакции повторяют до тех пор, пока не прекратится образование фторпроизводных. Общий расход брома равен 30—40 г. Дистиллат промывают 2—3 раза 10%-ной соляной кислотой, 3—4 раза 15%-ным раствором соды и 2—3 раза водой, сушат сернокислым магнием или сернокислым натрием и перегоняют. Собирают фракции с т. кип. 107—108 и 172—174°; выход 60—63%, а 1,1-дибром-2,2-дифторэтана 8—10% от теоретического.

По литературным данным 1,1,2-трибром-2-фторэтан кипит при 172—174° [21], а 1,1-дибром-2,2-дифторэтан — при 107,5° [22].

*1,1-Дибром-2-фторэтилен.* В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и обратным холодильником, помещают 100 г 1,1,2-трибром-2-фторэтана и при перемешивании приливают по каплям в течение часа раствор 24 г едкого кали в 100 мл спирта. Перемешивают еще 1,5 часа, затем реакционную смесь фильтруют, фильтрат промывают несколько раз 10%-ной соляной кислотой, 3—4 раза водой, сушат сернокислым магнием или сернокислым натрием и перегоняют. Собирают фракцию с т. кип. 90—90,5°; выход 73—75% от теоретического.

По литературным данным 1,1-дибром-2-фторэтилен кипит при 90,3° [22].

*1-Бром-2-фторэтилен.* В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную капельной воронкой, мешалкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещают 30 г активированной цинковой пыли и 100 мл этилового спирта и в течение часа при перемешивании приливают 100 г 1,1,2-трибром-1-фторэтана; температуру реакционной смеси поддерживают такой, чтобы температура отгоняющихся паров была равна примерно 40°. Дистиллат несколько раз промывают ледяной водой, сушат сернокислым магнием и перегоняют. Выход 1-бром-2-фторэтилена с т. кип. 36° 85—90% от теоретического. По литературным данным 1-бром-2-фторэтилен кипит при 36° [23].

## В ы в о д ы

1. Синтезированы 1,1-дихлор-2-фторэтилен, 1-хлор-2-фторэтилен, 1,1-дибром-2-фторэтилен и 1-бром-2-фторэтилен.

2. Определена способность указанных мономеров к полимеризации и сополимеризации с другими мономерами.

3. Определена относительная активность 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фтор- и 1,1-дибром-2-фторэтилена при сополимеризации со стиролом и 1,1-дихлор-2-фторэтилена при сополимеризации с хлористым винилиденом.

4. Найдено, что сополимеры 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена и 1,1-дибром-2-фторэтилена со стиролом имеют температуру стеклования 100°, что превышает температуру стеклования

полистирола и полимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена и 1-хлор-2-фторэтилена. Аналогичная картина наблюдается у сополимеров 1,1-дихлор-2-фторэтилена с 2-метоксистириолом и 2-этоксистириолом.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступило 1 III 1956

Институт органической химии АН АрмССР.

#### Գ. Ս. Կոլեսնիկով և Մ. Հ. Ավետյան

### 1,1-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ, 1-ՔԼՈՐ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ, 1,1-ԴԻԲՐՈՄ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ ԵՎ 1-ԲՐՈՄ-2-ՖՏՈՐԷԹԻԼԵՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ:

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայտնի է, որ էթիլենի մի շարք ֆտորային ածանցյալներ ընդունակ են պոլիմերացման. միաժամանակ ոչինչ հայտնի չէ էթիլենի որոշ տիպի ֆտորային ածանցյալների պոլիմերանալու ընդունակության մասին:

Հոդվածում նկարագրված են այդ տիպի միացություններից՝ 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1,1-դիբրոմ-2-ֆտորէթիլենի և 1-բրոմ-2-ֆտորէթիլենի սինթեզի մեթոդները և այդ միացությունների պոլիմերացման և սոպոլիմերացման մեր ուսումնասիրության արդյունքները:

Սինթեզած միացությունների սոպոլիմերացման պրոցեսի ուսումնասիրության հետևանքով որոշված է առաջին երեք միացությունների հարաբերական ակտիվությունը՝ ստիբոլի հետ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ և առաջին միացության հարաբերական ակտիվությունը՝ վինիլիդենի քլորիդի հետ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ:

Պարզված է, որ ստիբոլի հետ առաջին երեք միացությունների սոպոլիմերներն ապակիանում են 100°-ում, որը գերազանցում է և 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի և 1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի պոլիմերների և պոլիստիբոլի ապակիանալու ջերմաստիճանները: Նման պատկեր դիտվում է 2-մեթոքսիստիբոլի և 2-էթոքսիստիբոլի հետ 1,1-դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի սոպոլիմերների դեպքում:

Ապակիացման ջերմաստիճանի բարձրանալը կարող է լինել ջրածնի ատոմների և ֆտորի ատոմների միջև (ջրածնային կապի տիպի) միջդիթայական կապերի գոյացման հետևանքը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Newkirk, J. Am. Chem. Soc. 68, 2467 (1946).
2. E. McBee, H. Hill, G. Bachmann, Ind. Eng. Chem. 41, 71 (1949).
3. J. D. Park, W. R. Lycan, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc. 73, 711 (1951).
4. A. L. Henne, F. Medgley, J. Am. Chem. Soc. 58, 882 (1936).

5. W. Harnford, R. Jouse, J. Am. Chem. Soc. 68, 2082 (1946).
6. A. L. Henne, R. P. Puh, J. Am. Chem. Soc. 70, 1025 (1948).
7. F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique (3) 33, 383, 456 (1901).
8. Германский пат. 677071 (1939) [С. А. 33, 6999 (1939)].
9. Английский пат. 461520 (1937) [С. А. 31, 7145 (1937)].
10. Ch. Zbl. 1899, 11, 281.
11. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 68, 1686 (1946).
12. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 69, 2299 (1947).
13. G. V. Schulz, G. Harborth, Ang. Chem, 59, 90 (1947).
14. F. R. Mayo, F.M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1894 (1944).
15. V. Grignard, Traite de chimie organique. Paris, 1935, v. 3, p. 335.
16. А. Я. Якубович, В. П. Шпанский, А. Л. Лемке, ЖОХ 24, 2257 (1954).
17. F. Swarts, Mem. couronnes Acad. roy. Belgique, 61, 44 (1901).
18. F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Am. Chem. Soc. 67, 1701 (1945).
19. K. W. Doak, J. Am. Chem. Soc. 70, 1525 (1948).
20. Американский пат. 2377297 (1945) [С. А. 39, 4081 (1945)].
21. F. Swarts, Bull. Soc. chim. (4) 25, 154 (1919).
22. F. Swarts, Rec. trav. chim. 17, 233 (1898).
23. F. Swarts, Mem. couronnes Acad. roy. Belgique, 61, 94 (1901).