

УДК 547.314+547.316.4+547.317.8

## ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ Cu (II)

К. А. КУРГИНЯН, Р. Г. КАРАПЕТЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 19 VII 1973

Проведено галогенирование ацетиленов и его производных галогенидами двухвалентной меди в спиртовых и водных растворах. Синтезированы галогенсодержащие олефины, карбинолы, сопряженные диены и триены.

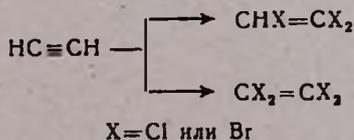
Библ. ссылок 12.

Впервые галогенирование тройной связи галогенидами Cu (II) было осуществлено Ньюландом [1].

При пропускании ацетиленов через солянокислый раствор  $CuCl_2$  наблюдалось образование *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов. Применяя менее кислые растворы и высокие соотношения солей  $CuCl_2/CuCl$ , Ольсон [2] из ацетиленов получил смесь три- и тетра-хлорэтиленов. Клебанский с сотр. [3], позже Якобовский и Зеневальд [4] осуществили хлорирование винилацетиленов водными растворами хлорной меди и получили 1,2-дихлорбутадие-1,3, а Мкрян и соавторы [5] этим способом из диацетиленов получили 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-1,3 и 1,2-дихлорбутен-1-ин-3. Кастро с сотр. [6] показали, что дизамещенные ацетилены в метанольных растворах  $CuBr_2$  образуют дигалогидолефины, галогенирование же тройной связи в терминальных ацетиленов сопровождается заместительным галогенированием ацетиленового водорода.

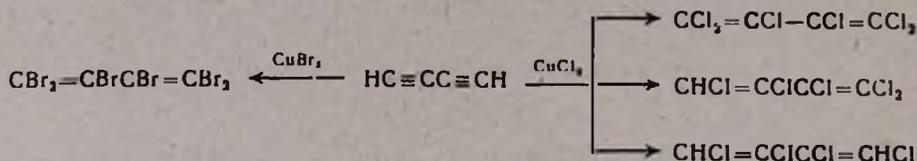
С целью синтеза полигалогидроненасыщенных соединений и выяснения применимости этого способа галогенирования к более сложным ненасыщенным соединениям нами проведено галогенирование ацетиленов и ряда его производных.

Установлено, что ацетилен в метанольных растворах  $CuCl_2$  и  $CuBr_2$  галогенируется с образованием тригалогид- и тетрагалогидэтиленов по схеме:

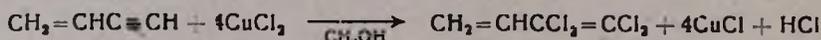


Реакция протекает избирательно, при этом отпадает необходимость применения специальных растворов, создающих буферную емкость, и строгого соблюдения соотношений  $Cu^{++}/Cu^+$  в растворе (реакция в водных растворах чувствительна к изменениям соотношений  $Cu^{++}/Cu^+$  и pH среды [2]). При галогенировании бутилацетиленов получают в основном 1,1,2-тригалогидгексены-1.

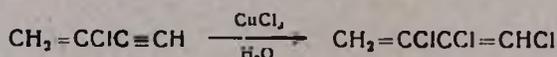
Можно было ожидать, что диацетилен будет реагировать с галогенидами Cu (II) двумя ацетиленовыми фрагментами, с замещением и без замещения ацетиленового водорода, образуя смесь галоиддиенов. Однако опыты показали, что бромирование диацетилена в метанольном растворе  $\text{CuBr}_2$  происходит избирательно с образованием гексабромбутадиена-1,3. При хлорировании же избирательность значительно снижается, и вместе с гексахлорбутадиеном-1,3 получаются 1,1,2,3,4-пента- и 1,2,3,4-тетрахлорбутадиены-1,3.



Метанольные растворы галогенидов Cu (II) избирательно галогенируют и винилацетиленовые соединения. Если винилацетилен в водных растворах  $\text{CuCl}_2$  галогенируется с образованием 1,2-дихлорбутадиена-1,3 [4], то в метанольных растворах  $\text{CuCl}_2$  процесс удается направить в сторону образования 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3.



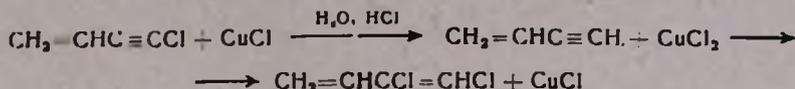
Бромирование винилацетилена этим путем приводит к 1,1,2-трибромбутадиену-1,3. Производные винилацетилена—изопренилацетилен и 1,2-дихлорбутен-1-ин-3—галогенируются аналогично. Хлорирование 2-хлорбутен-1-ина-3 в водных растворах  $\text{CuCl}_2$  приводит к 1,2,3-трихлорбутадиену-1,3.



Константы полученного нами 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 значительно отличаются от констант этого же соединения, полученного ранее Карозерсом и др. [7] отщеплением хлористого водорода от 1,2,2,3,4-пентахлорбутана. Хроматографический анализ 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3, полученного Карозерсом, показал, что в нем содержится 2—3% примеси, которая оказалась (полученным нами) трихлорбутадиеном: ИК спектры обоих соединений одинаковы. Исходя из того, что хлорирование ацетиленовых соединений галогенидами Cu (II) стереонаправленно (в основном образуется *транс*-изомер) мы пришли к выводу, что описанный Карозерсом трихлорбутадиеен имеет *цис*-, а полученный нами—*транс*-конфигурацию. Оба изомера при взаимодействии с цинковой пылью в этиленгликоле образуют одни и те же продукты восстановления: 2-хлорвинилацетилен, винилацетилен и бутадиеен-1,3.

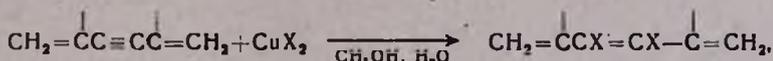
Клебанский с сотр. получил 1,2-дихлорбутадиеен-1,3 действием солянокислого раствора  $\text{CuCl}$  на 1-хлорвинилацетилен. Авторы представляют реакцию протекающей по схеме, включающей гидрохлорирова-

ние хлорвинилацетилена [3]. То обстоятельство, что  $\alpha$ -галогенацетилены в водной среде окисляют  $\text{CuCl}$  до  $\text{CuCl}_2$ , навело нас на мысль о том, что образование 1,2-дихлорбутадиена-1,3 происходит не вследствие гидрохлорирования  $\alpha$ -хлорвинилацетилена, а путем ряда последовательных реакций, включающих и галогенирование хлорной медью согласно следующей схеме:



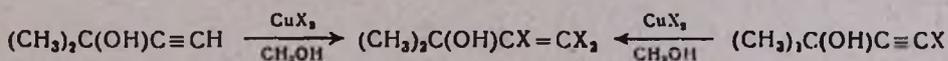
Подтверждением этой схемы служит и тот обнаруженный нами факт, что в присутствии восстановителей, как например меди, выводящей из реакционной сферы  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{CuCl}$ ), вместо ожидаемого 1,2-дихлорбутадиена-1,3, получаются хлорпропен и 1,3-дихлорбутен-2.

Преимущество способа галогенирования солями двухвалентной меди наиболее очевидно на примере дивинилацетиленовых соединений. Установлено, что они в определенных условиях избирательно галогенируются, образуя сопряженные дигалоидтриены [8]:



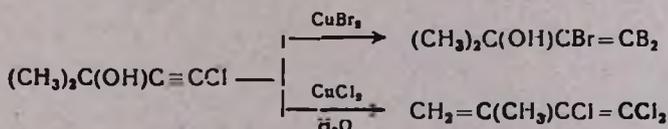
где  $\text{X}=\text{Cl}$  или  $\text{Br}$ .

Известно, что при действии солянокислых водных растворов  $\text{CuCl}_2$  на *трет*-ацетиленовые спирты гидроксильная группа замещается на хлор, в присутствии же  $\text{CuCl}$  реакция сопровождается ацетилен-аллен диеновой перегруппировкой. Нами установлено, что спиртовые растворы  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuBr}_2$  галогенируют *трет*-ацетиленовые спирты и их  $\alpha$ -галоидпроизводные с образованием ди- и тригалоидвинилкарбинолов:



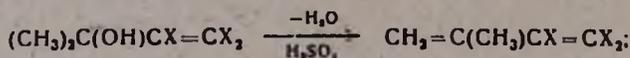
$\text{X}=\text{Cl}$  или  $\text{Br}$

Интересно отметить, что бромирование  $\alpha$ -хлорацетиленового карбинола приводит к образованию трибромвинилового карбинола вместо ожидаемого дибромхлорвинилового. При проведении же реакции в воде наряду с галогенированием происходит дегидратация с образованием диена:



Показано, что в водных растворах  $\text{CuBr}_2$  диметилэтинилкарбинол также галогенируется, образуя 1,2- и 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ол-3.

Полученные тригалоидвинилкарбинолы при действии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  отщепляют воду с образованием тригалоиддиенов:



под действием же этанольного раствора едкого кали при  $25^\circ$  расщепляются на ацетон и дигалогенацетилен. Эти реакции были использованы для идентификации полученных нами 1,1,2-тригалоиддиенов.

Показано, что галогенирование *трет*-ацетиленовых спиртов можно осуществить и в отсутствие растворителя. Однако в этом случае избирательность галогенирования снижается и получается смесь продуктов, из которых идентифицированы 1,2-дибром-3-метилбутен-1-ол-3; 1,1,2-трибромбутен-1-ол-3 и 1,2-дибром-3-метилбутадиен-1,3.

### Экспериментальная часть

*Три- и тетрабромэтилены.* Через раствор 44,8 г (0,2 моля)  $\text{CuBr}_2$  в 50 мл метанола при  $55^\circ$  и перемешивании в течение 2 час. пропущен слабый ток ацетилена. После охлаждения к реакционной смеси добавлен эфир, органический слой отделен от осадка, дважды промыт волным раствором  $\text{KCl}$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Перегонкой получено 5,5 г (41,7%) трибромэтилена с т. кип.  $51-53^\circ/9$  мм;  $n_D^{20}$  1,6025;  $d_4^{20}$  2,7210 и 4,7 г (24%) тетрабромэтилена с т. кип.  $85^\circ/9$  мм; т. пл.  $56^\circ$ .

*Три- и тетрахлорэтилены.* Аналогично из 54 г  $\text{CuCl}_2$  в 90 мл метанола и ацетилена получено 3 г вещества, представляющего собой, по данным хроматографии, смесь 60% три- и 40% тетрахлорэтиленов.

*1,1,2-Трибромгексен-1.* Смесь 67,2 г (0,3 моля)  $\text{CuBr}_2$ , 65 мл метанола, 8,2 г (0,1 моля) бутилацетилена перемешивалась при  $60^\circ$  5 час. Перегонкой получено 10 г (62,5%, считая на  $\text{CuBr}_2$ ) 1,1,2-трибромгексена-1 с т. кип.  $60-62^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,5530;  $d_4^{20}$  1,9542. Найдено %: Br 74,9. Вычислено %: Br 74,7.

*1,1,2-Трихлоргексен-1.* Аналогично из 35 г (0,02 моля)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 60 мл метанола и 4,1 г (0,05 моля) бутилацетилена получено 4 г (40,4%) 1,1,2-трихлоргексена-1 с т. кип.  $80-81^\circ/25$  мм;  $n_D^{20}$  1,4740;  $d_4^{20}$  1,1898 [9].

*Гексабромбутадиен-1,3.* Смесь 112 г (0,5 моля)  $\text{CuBr}_2$ , 70 мл метанола и 2,5 г (0,5 моля) диацетилена в запаянной ампуле нагревалась 3 часа при  $65^\circ$ . Получено 12,5 г (47,3%) гексабромбутадиена-1,3 с т. кип.  $125-128^\circ/1,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,6950;  $d_4^{20}$  3,0218; т. пл.  $56-57^\circ$  (из метанола). Найдено %: Br 90,26. Вычислено %: Br 91. В спектре ЯМР отсутствует сигнал на протон. ИК спектр:  $\nu_C$  1570; 1518; 1114; 880; 690  $\text{cm}^{-1}$ .

*Хлорирование диацетилена.* Аналогично из 135 г (1 моля)  $\text{CuCl}_2$ , 300 мл метанола, 5 г (0,1 моля) диацетилена при нагревании в течение 13 час. получено 10 г жидкости, перегоняющейся в интервале  $71-74^\circ/10$  мм и представляющей собой, по данным ГЖХ, смесь 25,5% 1,2,3,4-тетра-, 63,5% 1,1,2,3,4-пента- и 11% гексахлорбутадиенов-1,3; 5 г жидкости, перегоняющейся при  $74-77^\circ/10$  мм — смесь 70% 1,1,2,3,4-пента- и

30% гексахлорбутadiens-1,3 и 4 г жидкости, перегоняющейся при 79—81°/10 мм, содержащей 90% гексахлорбутadiens-1,3.

*1,1,2-Трихлорбутadiens-1,3.* Смесь из 27 г (0,2 моля)  $\text{CuCl}_2$ , 55 мл метанола, 2,6 г (0,05 моля) винилацетилена нагревалась в запаянной ампуле 5 час. при 50° и 7 час. при 75°. Получено 2,5 г (32%) 1,1,2-трихлорбутadiens-1,3 с т. кип. 41—43°/15 мм;  $n_D^{20}$  1,5340;  $d_4^{20}$  1,3592 [10].

*1,1,2-Трибромбутadiens-1,3.* Аналогично из 80 г (0,357 моля)  $\text{CuBr}_2$ , 60 мл метанола, 5,2 г (0,1 моля) винилацетилена в течение 7 час. при 35° получено 8 г (27%) 1,1,2-трибромбутadiens-1,3 с т. кип. 68—70°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,6310;  $d_4^{20}$  2,3887. Найдено %: Br 83. Вычислено %: Br 82,4.

*1,1,2-Трибром-3-метилбутadiens-1,3.* а) Смесь 80 г  $\text{CuBr}_2$ , 65 мл метанола, 6,6 г (0,1 моля) 2-метилбутен-1-ина-3 перемешивалась при 30° 6 час. Получено 13,6 г (44,5%) 1,1,2-трибром-3-метилбутadiens-1,3 с т. кип. 65—68°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,5820;  $d_4^{20}$  2,1341.

б) Смесь 24 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7,5 мл воды, 6,5 г 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 перемешивалась при 85° 7 час. После извлечения продуктов реакции хлористым метилом перегонкой получено 2 г (35%) 1,1,2-трибром-3-метилбутadiens-1,3 с т. кип. 68—70°/5 мм;  $n_D^{20}$  1,585;  $d_4^{20}$  2,1562.

*1,1,2-Трихлор-3-метилбутadiens-1,3.* а) Из 54 г (0,4 моля)  $\text{CuCl}_2$ , 120 мл метанола, 6,6 г (0,1 моля) 2-метилбутен-1-ина-3 при перемешивании при 55—60° в течение 14 час. получено 4,5 г (28%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутadiens-1,3 с т. кип. 38—40°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,4975;  $d_4^{20}$  1,2718 [10].

б) Из 34,2 г (0,2 моля)  $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 58 г (0,2 моля)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 30 мл  $\text{HCl}$  (конц.), 50 мл воды и 10 г (0,083 моля) 1-хлор-3-метилбутен-1-ола-3 в течение 4 час. при 75° получено 4 г (28%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутadiens-1,3 с т. кип. 61—62°/50 мм;  $n_D^{20}$  1,5020.

в) Из 24 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7,5 мл воды и 8,5 г (0,045 моля) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 в течение 5 час. при 85° получено 4,5 г (58%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутadiens-1,3 с т. кип. 39—40°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,5002;  $d_4^{20}$  1,2872.

*1,1,2,3,4-Пентахлорбутadiens-1,3.* Смесь 27 г (0,2 моля)  $\text{CuCl}_2$ , 70 мл метанола и 4,2 г (0,035 моля) 1,2-дихлорбутен-1-ина-3 перемешивалась 5 час. при 63°. Получено 1,5 г жидкости с т. кип. 55—65°/9 мм, содержащей, по данным ГЖХ, 20% 1,2,3,4-тетрахлорбутadiens-1,3 и 80% 1,1,2,3,4-пентахлорбутadiens-1,3; 2,5 г жидкости с т. кип. 65°/9 мм;  $n_D^{20}$  1,5425;  $d_4^{20}$  1,5923, содержащей 95% 1,1,2,3,4-пентахлорбутadiens-1,3. ИК спектр: 1612, 1528, 1106, 944, 864  $\text{cm}^{-1}$ . Лит. [11], т. кип. 78—79°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,5516;  $d_4^{20}$  1,6121.

*1,1,2-Трибром-3,4-дихлорбутadiens-1,3.* Аналогично предыдущему из 24 г  $\text{CuBr}$ , 30 мл метанола и 1,4 г 1,2-дихлорбутен-1-ина-3 при одностороннем перемешивании получено 2 г (50%) 1,1,2-трибром-3,4-дихлорбутadiens-1,3 с т. кип. 77—79°/1,5 мм;  $n_D^{17}$  1,6200;  $d_4^{17}$  2,3523. ИК спектр: 1604,

1520, 1076, 885  $\text{см}^{-1}$ . Найдено %: Cl 19,92; Br 67,31. Вычислено %: Cl 19,72; Br 66,62.

*транс-1,2,3-Трихлорбутадиен-1,3.* К смеси 25 г  $\text{CuCl}$ , 50 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 50 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 85 г конц.  $\text{HCl}$  и 100 мл воды при  $90^\circ$  в течение 5 час. добавлено 9 г 2-хлорбутен-1-ина-3. После извлечения продуктов реакции хлористым метиленом получено 9,5 г (60%) *транс-1,2,3-трихлорбутадиена-1,3* с т. кип.  $46^\circ/25\text{мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,5070;  $d_4^{20}$  1,3550. ИК спектр: 1636; 1603  $\text{см}^{-1}$ .

*1,2-Дибром- и 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ол-3.* а) Смесь 45 г (0,2 моля)  $\text{CuBr}_2$ , 75 мл метанола и 4,2 г (0,05 моля) диметилэтинилкарбинола перемешивалась 5 час. при  $64^\circ$ . Получено 3 г (24,5%) 1,2-дибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип.  $52-54^\circ/1,5\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,5505;  $d_4^{20}$  1,8725 [12] и 6 г (37%) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип.  $73-75^\circ/1,5\text{ мм}$ : т. пл.  $57-58^\circ$ .

б) Аналогично из 16,3 г (0,1 моля) 1-бром-3-метилбутен-1-ола-3, 56 г (0,25 моля)  $\text{CuBr}_2$ , 65 мл метанола, 2 мл  $\text{HBr}$  (40%) при  $55^\circ$  и 4-часовом перемешивании получено 28 г (85%) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. пл.  $57-58^\circ$ .

в) Аналогично из 11,8 г (0,1 моля) 1-хлор-3-метилбутин-1-ола-3, 66 г (0,3 моля)  $\text{CuBr}_2$ , 65 мл метанола при  $64^\circ$  и 6-часовом перемешивании получено 25 г (77%) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ол-3 с т. пл.  $57^\circ$ .

г) Из 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола, 56 г (0,25 моля)  $\text{CuBr}_2$ , 70 мл воды, 2 капель  $\text{HBr}$  (40%) при  $70^\circ$  и 2-часовом перемешивании получено 5,5 г (18,3%, считая на  $\text{CuBr}_2$ ) 1,2-дибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип.  $52-54^\circ/1,5\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,5565;  $d_4^{20}$  1,8760 и 9 г (47,4% считая на  $\text{CuBr}_2$ ) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. пл.  $57-58^\circ$ .

*1,2-Дихлор- и 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ол-3.* а) Смесь 68,4 г (0,4 моля)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 100 мл метанола и 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола перемешивалась 7 час. при  $60-62^\circ$ . Получено 3 г (20%) 1,2-дихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип.  $61-64^\circ/9\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4825;  $d_4^{20}$  1,274 [12] и 4,5 г (24%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип.  $72-75^\circ/9\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,4980;  $d_4^{20}$  1,3312 [10].

б) Аналогично из 11,8 г (0,1 моля) 1-хлор-3-метилбутин-1-ола-3, 34 г (0,25 моля)  $\text{CuCl}_2$ , 85 мл метанола при  $65^\circ$  5-часовом перемешивании получено 14,2 г (73%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип.  $80-81^\circ/12\text{ мм}$ ;  $n_D^{25}$  1,5060;  $d_4^{25}$  1,3693.

ԱՅՅՏԻԼՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՀԱՆՈԳՆԱՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱՐԺԵՔ  
ՊՂՆՁԻ ՀԱՆՈԳՆԻՎՆԵՐՈՎ

Կ. Ա. ԿՈՒՂԻԱՅԱՆ, Ռ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Ե Վ. Ա. ՉՈՒԽԱԺՅԱՆ

Իրականացված է անտիլենի և նրա ածանցյալների հալոգենացումը երկարժեք պղնձի հալոիդների ջրային և սպիրտային լուծույթներում և ցույց է

տրված, որ ստացվում են դի- և տրիհալոդիբիններ: Վինիլացետիլենի և նրա ծանցյալների հալոգենացումից առաջանում է 1,2-դի- և 1,1,2-տրիհալոդիդիենների խառնուրդ: Երկարժեք պղնձի հալոդիներով հալոգենացվում են նաև ացետիլենային սպիրտները և նրանց  $\alpha$ -հալոգենածանցյալները՝ առաջացնելով դի- և տրիհալոդիվինիլարբինոլներ: Հաստատված է, որ  $\alpha$ -քլորացետիլենային կարբինոլի բրոմացումը բերում է տրիբրոմվինիլարբինոլի, իսկ քլորացումը՝ 1,1,2-տրիքլոր-3-մեթիլբրոտադիեն-1,3-ի: Տրիհալոդիվինիլարբինոլները կոնցենտրիկ ծծմբական թթվի ազդեցության ներքո անջատում են ջուր, առաջացնելով տրիհալոդիդիեններ:

## HALOGENATION OF ACETYLENE AND ITS DERIVATIVES WITH COPPER(II) HALIDES

K. A. KURGHINIAN, R. G. KARAPETIAN and G. A. CHOUKHAJIAN

The halogenation of acetylene and its derivatives by means of copper(II) halides in alcoholic or aqueous solutions has been studied and the halogen derivatives of olefins, carbinols, conjugated dienes and trienes have been prepared.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Nieuland, W. Foohey, Prog. Ind. Acad., Sci., 38, 196 (1929); [C. A., 25, 2683 (1931)].
2. R. Ohlson, Acta Chem. Scand., 20, 585 (1966).
3. А. Л. Клебанский, А. С. Волкенштейн, А. П. Орлова, ЖОХ, 5, 1254 (1935).
4. Пат. ФРГ, 1014102; РЖХим., 53736 (1960).
5. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафавлян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (1966).
6. G. Castro, E. Saugan, D. Owsley, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
7. W. Carothers, G. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2004 (1933); Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Г. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм.ССР, 18, 50 (1965).
8. К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 25, 270 (1972)
9. R. Norris, G. F. Hennion, Am. Soc., 62, 449 (1940).
10. Белг. пат., 622421; [C. A., 11255 (1963)].
11. A. Roedlg, R. Kloss, Lieb. Ann., 612, 1 (1957).
12. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 331 (1943).