

**РЕАКЦИИ НИТРИЛОВ С ГАЛОИДОВОДОРОДАМИ
И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

E. H. Зильберман

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1309
II. Реакции нитрилов с галоидоводородами	1310
А. Галоидгидраты нитрилов состава $R\text{CN} \cdot n\text{HX}$	1310
Б. Некоторые свойства растворов галоидоводородов в нитрилах	1313
В. Галоидгидраты нитрилов состава $2\text{RCN} \cdot n\text{HX}$	1315
Г. Получение симм. триазинов	1317
Д. Галоидгидраты цианистого водорода	1318
III. Реакции нитрилов с галоидоводородами и нуклеофильными реагентами	1318
А. Реакции с водой	1319
Б. Реакции со спиртами	1324
В. Реакции с органическими кислотами	1329
Г. Реакции с карбонильными соединениями	1331
Д. Строение и химические свойства галоидгидратов амидов	1331
Е. Об избирательной реакционной способности одной нитрильной группы адипонитрила	1335
Ж. Реакции с аминами	1336
З. Реакция Гаттермана	1337
И. Реакция Геша	1338
К. Взаимодействие димерных солей нитрилов ($2\text{RCN} \cdot n\text{HX}$) с гидроксиль- ными соединениями	1339
IV. Восстановление нитрилов в присутствии хлористого водорода	1340
А. Получение альдегидов по методу Стефена	1341
Б. Получение бисамидов при восстановлении нитрилов по Стефену	1342
В. Получение аминов	1342

I. ВВЕДЕНИЕ

Способность нитрилов к реакциям присоединения нуклеофильных и электрофильтых реагентов вытекает из электронного строения тройной углерод-азотной связи¹. Реакции нитрилов с электрофильтыми агентами рассмотрены в нашем ранее опубликованном обзоре¹ и здесь рассматриваться будут лишь в ограниченной мере. Для нас существенно, что благодаря пониженной электронной плотности у атома углерода циан-группы, нитрилы должны особенно легко реагировать с нуклеофильными реагентами. Такие соединения, как сероводород и гидроксиламин действительно присоединяются к нитрилам с образованием тиоамидов и амидоксимов. Но нитрилы, как правило, весьма устойчивы по отношению к действию многих других нуклеофильных реагентов (воды, спиртов, аминов и др.). Реакционная способность нитрилов увеличивается и круг их реакций с нуклеофильными реагентами расширяется в присутствии кислых или щелочных соединений, действие которых, очевидно, связано с легкой поляризуемостью циан-группы. Вместе с тем в присутствии кислот создаются условия для проявления электрофильтной реакционной способности атома углерода нитрильной группы и образования новых связей этого атома с атомами кислорода, серы, азота, углерода и др.

Среди кислых реагентов, катализирующих реакции циан-группы, особое место занимают галоидоводороды. Во многих случаях галоидоводороды, и в первую очередь хлористый водород, являются специфическими катализаторами реакций нитрилов. Синтезы Пиннера (получение солей иминоэфиров), Геша (получение солей кетиминов), Гаттермана, Стефена (получение солей альдиминов) и ряд других катализируемых кислотами реакций нитрилов осуществляются при участии галоидоводородов и не идут с другими протонными или арронионными кислотами в отсутствие галоидоводородов. Вместе с тем в литературе указанные реакции нитрилов очень часто рассматриваются вне связи с природой продуктов взаимодействия нитрилов с галоидоводородами, образование которых возможно в условиях синтезов. Нередко этим продуктам приписываются структурные формулы иминогалогенидов, хотя последние никем не были выделены, их образование в реакционной среде не доказано. В обзорной литературе не делались попытки обобщить имеющийся материал по реакциям нитрилов с галоидоводородами в отсутствие других реагентов.

Настоящий обзор ставит перед собой цель восполнить имеющиеся проблемы. В связи с этим будут рассмотрены работы по строению продуктов гидрогалогенирования нитрилов и цианистого водорода. Далее будут описаны реакции нитрилов с галоидоводородами и различными реагентами: гидроксильными соединениями (водой, спиртами и органическими кислотами), альдегидами и кетонами, аминами и ароматическими соединениями (синтезы Гаттермана и Геша). Восстановление нитрилов в присутствии галоидоводородов и некоторые другие вопросы, связанные с обсуждаемыми реакциями нитрилов, также представляют собой предмет нашего обзора.

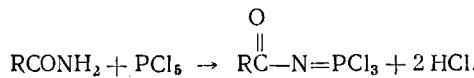
II. РЕАКЦИИ НИТРИЛОВ С ГАЛОИДОВОДОРОДАМИ

A. Галоидгидраты нитрилов состава $RCN \cdot nH_2X$

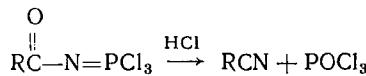
Продукты гидрохлорирования нитрилов впервые выделил в 1866 г. Готье²⁻⁴. В прошлом веке реакция гидрогалогенирования нитрилов была также предметом ряда других исследований⁵⁻¹⁰. Некоторые галоидгидраты нитрилов были, по-видимому, получены в смеси с другими соединениями при бромировании алифатических нитрилов^{11, 12}. До 1931 г. было принято считать, что к нитрилам на холода могут присоединяться как одна, так и две молекулы галоидоводорода с образованием, соответственно, иминогалогенидов и амидогалогенидов. На основании более тщательных исследований состава продуктов взаимодействия нитрилов и галоидоводородов, являющихся весьма неустойчивыми соединениями, Гантч¹³ пришёл к выводу, что монохлоргидраты никем не были выделены, а существуют лишь солеобразные дихлоргидраты. При гидробромировании же по Гантчу могут быть получены моно- и дибромгидраты. Опыты Гантча по гидробромированию были позднее повторены в работе Клагес и Грилл¹⁴, в которой показано, что данные Гантча о получении им монобромгидратов нитрилов были ошибочными. В 1957 г. появилось сообщение¹⁵, что при обработке на холода N-ациламиноацетонитрилов хлористым водородом образуются монохлоргидраты, которые представляют собой впервые выделенные иминогалогениды или нитрилиевые соли. Однако хлористый водород мог присоединиться не только к нитрильной группе, но и к амидной группе N-ациламиноацетонитрилов. Последняя возможность в работе¹⁵ не учтена. Кроме того, выделенные хлоргидраты имеют т. пл. выше 100°. Маловероятно, чтобы иминогалогениды плавились при таких высоких температурах. Таким образом, к настоящему времени из моногалоидгидратов и дигалоидгидратов нитрилов практически выделены лишь

последние. (Следует отметить, что до сих пор в учебной¹⁶ литературе и монографиях¹⁷ ошибочно указывается на существование твердых моногидрогалогенированных нитрилов).

Продукты взаимодействия нитрилов и галоидоводородов в молекулярном отношении 1:2 получают также путем обработки амидов карбоновых кислот пятихлористым фосфором¹⁸. Установлено, что эти соединения идентичны с продуктами прямого гидрохлорирования нитрилов¹³. Реакцию амидов карбоновых кислот с пятихлористым фосфором изучал Кирсанов¹⁹⁻²¹. Его данные подтверждают ранее сделанное предположение²² о том, что первичными продуктами реакции являются трихлорфосфазоацильные соединения:

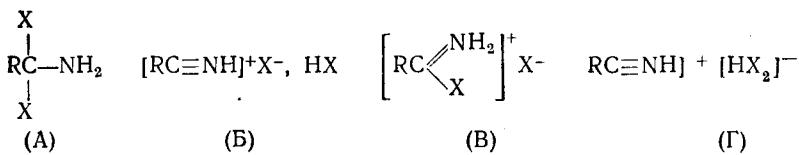


В случае удаления хлористого водорода из зоны реакции трихлорфосфазоацетилы могут быть получены с высокими выходами. В присутствии же хлористого водорода они разлагаются на нитрилы и хлорокись фосфора:



Образовавшийся нитрил далее реагирует с хлористым водородом как обычно, т. е. с образованием продуктов состава 1:2.

Продуктам взаимодействия нитрилов и галоидоводородов в молекулярном отношении 1:2 приписываются различные структурные формулы. В более старой литературе эти соединения было принято считать амидогалогенидами (А)²³. В 1931 г. Гантч¹³ предложил новую формулу (Б), согласно которой обсуждаемые соединения представляют собой хлоргидраты нитрилиевых солей. Данная формула встречается в литературе до настоящего времени¹⁶. Клагес и Грилл¹⁴ нашли, что свойствам дигалоидгидратов нитрилов больше всего отвечает формула солей иминогалогенидов²⁴, т. е. галогенидов имонийгалогенидов (В). Наконец, Джанз²⁵ предположил, что хлоргидраты нитрилов могут иметь формулу (Г):

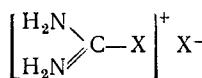


Поскольку растворы дигалоидгидратов нитрилов в жидким сернистом ангидриде обладают большой электропроводностью¹⁴, данные соединения представляют собой соли и не могут быть амидогалогенидами (А). Из формулы (Б) не ясна природа связи между нитрилиевой солью и молекулой галоидоводорода. Предположить, что галоидоводород присоединяется к катиону за счет образования водородной связи нельзя, поскольку в нитрилиевом ионе отсутствует реагирующая как основание свободная электронная пара¹⁴. Поэтому формула (Б) не может изображать истинное строение дигалоидгидратов нитрилов. В отличие от формулы (Б), другая формула, приписывающая указанным соединениям строение нитрилиевых солей (Г), вполне вероятна, поскольку существование дигалоидного аниона HX_2^- доказано²⁶⁻³¹. Высказано предположение²⁶, что устойчивость аниона HC'_2^- , по аналогии с анионом HF_2^- , обусловлена водородным мостиком между атомами во-

дорода в HCl и ионом хлора ($\text{Cl}-\text{H}.. \text{Cl}^-$). Не вызывает принципиальных возражений также формула (В), указывающая на имонийгалогенидное строение солей состава $\text{RCN} \cdot 2\text{HX}$.

Изучение инфракрасных спектров дигалоидгидрата ацетонитрила показало, что эта соль является бромидом ацетимонийбромида. В той же работе²⁵ была сделана попытка получить ИК-спектры твердого дихлоргидрата ацетонитрила, но ввиду его неустойчивости это осуществить не удалось, и были изучены ИК-спектры весьма разбавленных (до 1,15 мол/л) растворов хлористого водорода в ацетонитриле. При этом в спектре не была обнаружена полоса, обусловленная $\text{C}-\text{Cl}$ связью (750 см^{-1}), и найдена полоса 1180 см^{-1} , характерная для аниона HCl_2^- . На этом основании был сделан вывод, что для дихлоргидратов, в отличие от дигалоидгидратов и дииодгидратов, наиболее вероятна формула (Г). Данную точку зрения Джанза нельзя считать доказанной по следующим причинам: а) в разбавленных растворах структура дихлоргидратов нитрилов может быть иной, чем в твердом состоянии; б) измерения в работе²⁵ проводились при комнатной температуре, в то время как уже при $+6^\circ$ дихлоргидрат ацетонитрила диссоциирует на нитрил и хлористый водород³². Таким образом, имеющиеся данные не дают достаточного основания приписывать дихлоргидратам молекулярное строение, отличное от строения других дигалоидгидратов. Для окончательного установления строения дихлоргидратов нитрилов необходимо снять их спектры в таких условиях, когда имеется основание считать, что исследуемые соединения не превратились в другие продукты взаимодействия нитрилов и хлористого водорода.

Интересно отметить, что при изучении строения твердых дигалоидгидратов цианамида не найдено отличий между строением дихлоргидрата и дигалоидгидрата³³. В обоих случаях солям приписывается одно и то же строение — галогенидов формамидинийгалогенидов:



К описанным в литературе дигалоидгидратам, по всей вероятности, имеющим строение, соответствующее формуле (В), относятся дихлоргидраты ацетонитрила³², бромо-фторацетонитрилов³⁴, бензонитрила⁸, *p*-толунитрила¹³, *p*-метоксибензонитрила³⁵, дигалоидгидраты ацетонитрила²⁵, бромацетонитрила³⁴, фенилацетонитрила, бенzonитрила¹⁴, *p*-толунитрила¹³, дииодгидраты ацетонитрила²⁵, фенилацетонитрила, *o*-, *m*- и *p*-толунитрилов, *o*-, *m*- и *p*-нитробензонитрилов, сукционитрила, терефталонитрила и др.¹⁰.

Среди дигалоидгидратов ацетонитрила наивысшую температуру плавления имеет иодистоводородная соль (более 100°); бромистоводородная соль и хлористоводородная соль плавятся соответственно при $75-80^\circ$ и около 20° ^{25, 36}. В такой же последовательности увеличивается и термическая стабильность (легкость образования) солей:



Стабильность галогенидов имонийгалогенидов связывают с поляризуемостью галоидов³⁶. Наименее поляризуемый хлористый водород образует наименее устойчивые соли, наиболее поляризуемый иодистый водород — наиболее устойчивые соли.

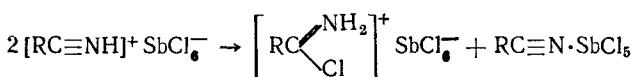
При нагревании галогениды имонийгалогенидов обычно распадаются на нитрилы и галоидоводороды. В литературе¹⁴ приведена зависимость упругости паров некоторых бромидов имонийбромидов от температуры. Рассчитан тепловой эффект диссоциации бромидов имонийбромидов на исходные компоненты. Для бромида бензимонийбронида $\Delta H = 30 \text{ ккал/моль}$.

Дихлоргидраты нитрилов вступают в обмен с другими анионами, образуя прочные соли с комплексными анионами¹⁴. Описаны следующие имонийхлоридные соли: гексахлорстаннат бензимонийхлорида и ацетимонийхлорида, гексахлорантимонат бензимонийхлорида, *p*-нитробензимонийхлорида и ацетимонийхлорида³⁷.

Удалось получить некоторые незамещенные у азота соли нитрилия с комплексными анионами, в то время как соответствующие галогениды до сих пор не описаны. Синтезированы гексахлорстаннат бензо- и ацетонитрилия и гексахлорантимонат *p*-нитробензо- и ацетонитрилия³⁷. Взаимодействием бензонитрила, хлористого водорода и хлористого цинка получен трихлорцинкат бенzonитрилия³⁸. Солеобразная структура этих соединений подтверждается их значительной электропроводностью в среде жидкого сернистого ангидрида³⁷.

По данным Клагеса, образование того или иного комплекса зависит от температуры реакции³⁷. При взаимодействии нитрила, комплексообразователя и хлористого водорода при очень низкой температуре появляются обе реакции. В промежуточной области получают нитрильные соли. При дальнейшем повышении температуры присоединяются две молекулы хлористого водорода с образованием имониевых солей. В некоторых случаях промежуточная область отсутствует, т. е. соли нитрилия не удается получить.

Комплексные соли нитрилия при нагревании подвергаются диспропорционированию с образованием более стабильных имонийхлоридов:



В результате исследования диаграмм плавкости бинарных систем хлористого водорода с ацетонитрилом, пропионитрилом, бутиронитрилом и бензонитрилом было показано, что эти нитрилы могут образовать низкоплавкие несолеобразные молекулярные соединения состава $RCN \cdot nHCl$ ³⁹. Так, соединение $CH_3CN \cdot HCl$ плавится при $-63,2^\circ$, $C_2H_5CN \cdot HCl$ при $-97,2^\circ$. Молекулярные соединения состава $RCN \cdot HCl$ могут быть образованы за счет взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота нитрильной группы с молекулой хлористого водорода.

Указанные выше нитрилы образуют также комплексы $RCN \cdot nHCl$ ($n=5,7$) и $2RCN \cdot 3HCl$, имеющие еще более низкие температуры плавления, чем соединения $RCN \cdot HCl$. Предполагают³⁹, что в последних соединениях донорные свойства проявляют неподеленные электронные пары атома азота и также электроны, образующие π -связи. Поэтому соединения $RCN \cdot nHCl$, по-видимому, представляют собой так называемые π -комpleксы.

Следует подчеркнуть, что соединения, описанные в работе Муррей и Шнейдер³⁹, принципиально отличны от всех других продуктов гидрогалогенирования нитрилов, имеющих свойства солей. Во всех описанных молекулярных соединениях сохраняется ковалентная связь между атомами водорода и хлора молекулы хлористого водорода. Эти соединения, очевидно, являются промежуточными продуктами реакций при образовании солеобразных галоидгидратов нитрилов (см. ниже).

Б. Некоторые свойства растворов галоидоводородов в нитрилах

Уже давно было замечено, что галоидоводороды сравнительно легко ионизируются в нитрилах⁴⁰. Поэтому, очевидно, из физических свойств растворов галоидоводородов в нитрилах наиболее подробно изучена электропроводность^{25, 37, 41-44}. Исследование подвергалось полярографическое поведение растворов хлористого водорода в ацетонитриле^{45, 46}; осуществлены криоскопические измерения в разбавленных растворах хлористого водорода в бензонитриле³⁷.

Из данных кондуктометрического исследования взаимодействия хлористого водорода с ацетонитрилом⁴³, бензонитрилом, β -хлорпропио-

нитрилом, α, β -дихлорпропионитрилом, β -этоксипропионитрилом и адипонитрилом⁴⁴ вытекает, что с увеличением концентрации HCl эквивалентная электропроводность убывает. В некоторых случаях кривые электропроводности проходят через минимумы. Растворы HCl в адипонитриле и β -хлорпропионитриле на диаграмме $\lambda - \frac{1}{V^c}$ дают по две пересекающиеся прямые линии, т. е. в определенных пределах концентраций электропроводность данных разбавленных растворов подчиняется формуле Кольрауша, применимой для малых концентраций сильных электролитов. В координатах $\lambda - \frac{1}{V^c}$, используемых для описания систем с химическим взаимодействием⁴³, прямые линии получаются для эквивалентной электропроводности ацетонитрила, адипонитрила, бензонитрила и β -хлорпропионитрила, причем в последних двух случаях наблюдается по две пересекающиеся линии⁴⁴.

Сложный характер зависимости на диаграммах электропроводность — концентрация, и в частности, наличие на диаграммах пересекающихся кривых можно объяснить тем, что в зависимости от условий взаимодействия один и тот же нитрил может образовать с галоидоводородом не одно, а различные диссоциирующие и не диссоциирующие на ионы соединения⁴⁴. В растворах нитрилов могут находиться, например, молекулярные соединения типа $R\text{CN} \cdot n\text{HCl}$. При помощи кондуктометрического и криоскопического исследования показано³⁷, что в разбавленных растворах HCl в бензонитриле образуется соединение $C_6\text{H}_5\text{CN} \cdot \text{HCl}$. Из известных солеобразных соединений в нитрилах могут быть растворены галогениды имонийгалогенидов^{14, 47}, соединения с анионами HX_2^{25} и, возможно, также нитрилиевые соли и соли сосстава $2\text{RCN} \cdot n\text{HX}$ (см. ниже). Надо полагать⁴⁴, что в общем случае при изменении соотношения между реагентами характер продуктов взаимодействия нитрилов и галоидоводородов непрерывно меняется в количественном и качественном отношениях.

Образование соединений между нитрилом и галоидоводородом иногда протекает довольно медленно. Например, при 0° в среде эфира (двукратный объем) взаимодействие адипонитрила и хлористого водорода, взятых в молекулярном отношении 1 : 2, практически завершается в течение одних суток⁴⁷. При кондуктометрическом изучении свежеприготовленных растворов галоидоводородов в нитрилах показано, что электропроводность растет во времени до достижения максимальных значений^{42, 44}. Медленное взаимодействие нитрилов с галоидоводородами позволяет использовать кондуктометрические исследования для рассмотрения механизма протекающих при этом реакций^{36, 42}.

Увеличение со временем электропроводности растворов галоидоводородов в нитрилах означает, что диссоциирующие на ионы соединения образуются не сразу. Аналогичный эффект был обнаружен при изучении электропроводности систем ацетонитрил — пикриновая кислота⁴⁸ и ацетонитрил — моногалогениды иода⁴⁹. На скорость достижения состояния равновесия при взаимодействии нитрилов с галоидоводородами оказывают влияние донорно-акцепторные свойства растворителя и растворенного вещества. Допускают, что медленный рост электропроводности обусловлен высоким ионизационным потенциалом нитрила, благодаря чему последний медленно подвергается протонизации^{42, 48}. Не меньшее влияние на скорость ионизации должны оказывать поляризуемость как растворителя, так и растворенного вещества. В связи с этим в системах ацетонитрил — HJ и ацетонитрил — HBr максимальная электропроводность устанавливается раньше, чем в системе ацетонитрил — HCl⁴², причем значения электропроводности в указанных системах после достижения состояния равновесия относятся как 60 : 20 : 1³⁶.

На основании данных по электропроводности, Джанз и Данилюк⁴² предложили две схемы взаимодействия нитрилов с галоидоводородами. Согласно этим схемам, первичными продуктами реакции являются

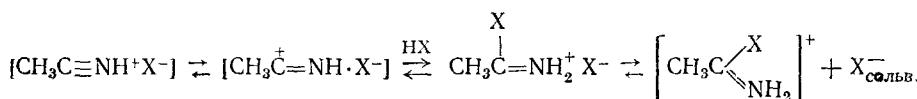
ся недиссоциирующие молекулярные соединения («внешние комплексы»), которые затем переходят в солеобразные соединения («внутренние комплексы»)^{49, 50}. Мулликен и Рейд⁵¹ связывают медленное солеобразование со значительным энергетическим барьером данного перехода.

Первая схема взаимодействия нитрилов с галоидоводородами состоит, согласно Джанзу и Данилюку⁴², из следующих стадий:

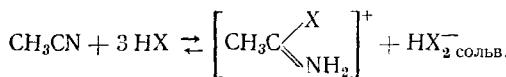


В соединении $\text{RCN}\cdot\text{HX}$, являющемся «внешним комплексом», между обоими атомами галоидоводорода еще сохраняется σ -связь. Далее эта связь рвется с образованием «внутреннего комплекса», который в растворе ионизируется с образованием сольватированного аниона $\text{X}_{\text{сольв.}}^-$. Последний реагирует со второй молекулой галоидоводорода с образованием аниона $\text{HX}_{2\text{сольв.}}^-$.

Вторая схема⁴² заключается в том, что в результате нуклеофильной атаки галоидоводорода на «внутренний комплекс» образуется галогенид имонийгалогенида, анион которого может затем сольватироваться:



Сольватированный анион галогенида способен, очевидно, и в данном случае образовать со второй молекулой галоидоводорода анион $\text{HX}_{2\text{сольв.}}^-$, т. е. суммарное уравнение взаимодействия в растворе нитрила и галоидоводорода может иметь следующий вид:



Отметим, что соединение $[\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]^+ \text{HCl}_2^-$ было недавно описано⁵².

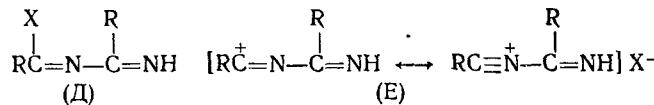
Оно получено взаимодействием N-фенилзамещенного иминохлорида с хлористым водородом.

Вторая схема по существу была предложена¹⁴ еще в 1955 г. как единственная возможная схема реакции нитрилов с галоидоводородами. Обращено внимание на исключительную энергетическую нестабильность незамещенных у азота нитрилиевых солей и на их сильную тенденцию к присоединению ионов галогенов с получением недиссоциирующих иминогалогенидов, которые, являясь основаниями, далее взаимодействуют с галоидоводородами¹⁴. В литературе имеются данные о присоединении галоидоводородов к N-замещенным иминогалогенидам^{53, 54}.

В. Галоидгидраты нитрилов состава $2\text{RCN}\cdot n \text{HX}$

Некоторые галоидзамещенные нитрилы в обычных условиях дают с галоидоводородами солеобразные продукты взаимодействия, отличающиеся по своим химическим свойствам от описанных выше галоидгидратов нитрилов⁵⁵⁻⁵⁹. Несмотря на то, что была известна реакция данных солей с водой, ведущая к образованию вторичных амидов, попытки описать их строение более или менее приемлемой формулой долгое время оказывались неудачными. Лишь Грундманн и сотрудники⁶⁰ убе-

дительно показали, что продукты взаимодействия галоидзамещенных нитрилов и галоидводородов представляют собой димерные соли состава $2RCN \cdot HX$ и имеют строение N-алкилиденамидинов (Д) или (Е):

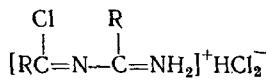


Димерные соли или, точнее, соли димеров состава $2RCN \cdot HCl$ — алкилidenамидины были синтезированы⁶⁰, исходя изmono-, ди- и трихлорацитонитрилов и α -дихлорпропионитрила. Последний нитрил образует димерную соль и с бромистым водородом.

Строение N-алкилиденамидина приписывается продукту взаимодействия α -цианэтилового эфира уксусной кислоты с хлористым водородом⁶¹.

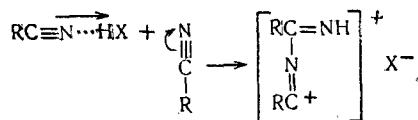
Имеется сообщение³² о том, что димерная соль получена на основе незамещенного ацетонитрила. Продукт реакции был охарактеризован как α -хлорэтилиденакетамидин.

Обработкой хлор-, фтор- и бромацитонитрилов хлористым водородом и бромистым водородом при температуре, близкой к комнатной, получены соединения состава $2RCN \cdot 3HCl$ и $2ClCH_2CN \cdot 3HBr$ ^{34, 62}, не отличающиеся по своим химическим свойствам от солей состава $2RCN \cdot HX$. Поэтому полученным соединениям можно приписать такую структурную формулу, как, например,

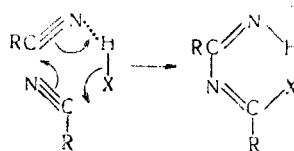


Показано³⁸, что продукты взаимодействия хлорацetonитрила и бромацитонитрила с хлористым водородом, которым приписывалось строение хлоргидратов иминохлоридов⁶³, фактически представляют собой димерные соли.

В цитированной работе³⁴ на примере реакций фтор- и бромацитонитрилов с хлористым водородом впервые найдено, что в зависимости от условий взаимодействия из одних и тех же нитрилов могут быть получены как галогениды имонийгалогенидов, так и димерные соли. Первые образовались при температуре от -50 до -5° , вторые — при $0-20^\circ$ и выше. По-видимому, в обоих случаях первоначально образуются неустойчивые внешние и внутренние комплексные соединения. При низкой температуре эти соединения стабилизируются путем присоединения молекулы галоидводорода с образованием галогенида имонийгалогенида. С повышением температуры равновесие реакций образования неустойчивых комплексов смещается в сторону исходных продуктов, что ведет к повышению концентрации свободного нитрила. Благодаря тому, что нитрильная группа обладает как нуклеофильной, так и электрофильной реакционной способностью, стабилизация неустойчивых комплексных соединений осуществляется за счет присоединения к ним нитрилов с образованием димерных солей:



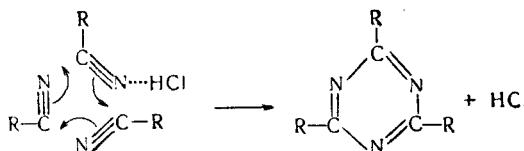
Для образования солей димеров вероятен также механизм циклического электронного переноса:



Г. Получение симм. триазинов

Некоторые нитрилы, главным образом α -галоидзамещенные нитрилы, под действием галоидоводородов при комнатной и более высоких температурах полимеризуются с образованием 1,3,5-триазинов^{1, 64}. Грундманн и сотрудники⁶⁰ считают, что тримеризации нитрилов предшествует образование солей димеров (см. выше), которые затем реагируют с нитрилами по схеме реакции диенового синтеза с получением симм. триазинов. Однако такая схема не согласуется с опытными данными, полученными ее авторами, которым не удалось синтезировать 1,3,5-триазин из солей димеров и нитрилов. Более того, такой нитрил, как хлорацетонитрил, который, пожалуй, легче других нитрилов дает соли димера, вовсе не подвергается тримеризации. С другой стороны, трихлорацетонитрил, из которого соль димера была получена с большим трудом⁶⁰, исключительно легко полимеризуется. Отсюда следует, что димеризация нитрилов с образованием солей димеров не является промежуточной стадией при получении симм. триазинов, а речь может идти скорее о двух конкурирующих реакциях, как и предполагали раньше исследователи.

Причиной сравнительно легкого образования симм. триазинов может быть циклический электронный перенос, протекающий по схеме:



Согласно приведенной схеме, в реакции образования триазинов участвуют как свободный нитрил, так и его комплекс с галоидоводородом. Необходимость в свободном нитриле обуславливает то, что синтез триазинов обычно осуществляют не при охлаждении, а при комнатной и более высокой температуре (когда хлоргидраты нитрилов уже частично диссоциированы). Поскольку же в отсутствие комплекса нитрила и галоидоводорода протекание реакции затрудняется, то повышение температуры реакции выше определенного предела должно способствовать снижению выхода триазина, что подтверждают экспериментальные данные⁶⁵. Экспериментально установленное выделение хлористого водорода при образовании 1,3,5-триазинов⁶⁰ также не противоречит предложенной схеме механизма реакции.

Наиболее легко димерные соли и триазины получают из нитрилов, замещенных в α -положении атомами галоидов. Электроотрицательные заместители в α -положении обуславливают сравнительно низкую электронную плотность у атома углерода нитрильной группы и, тем самым, повышенную электрофильную реакционную способность данных нитрилов.

Таким образом, к настоящему времени взаимодействием нитрилов с галоидоводородами получены три основных типа устойчивых соединений: дигалоидгидраты (по-видимому, галогениды имонийгалогенидов), соли димеров (димерные соли — N-алкилиденамидины) и 1,3,5-

триазины. Как было указано, реакции начинаются с образования неустойчивых комплексов нитрилов и галоидоводородов, которые, в зависимости от свойств исходных компонентов и условий взаимодействия, могут быть стабилизированы по одной из приведенных выше схем.

Д. Галоидгидраты цианистого водорода

Цианистый водород образует с хлористым водородом два соединения: состава 2:3 и 2:1.

Сесквихлориду $2\text{HCN} \cdot 3\text{HCl}$ ⁶⁶ было приписано строение солянокислой соли дихлорметилформамидина^{67, 68}:

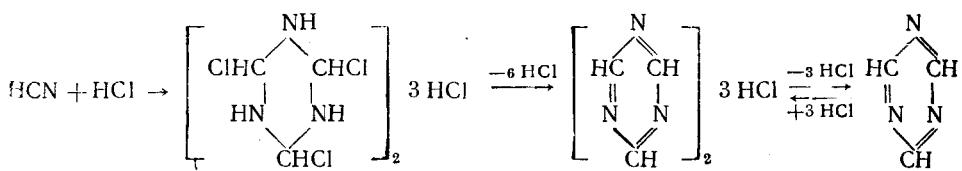


Позднее для того же соединения в ряде работ отстаивалось следующее несолеобразное строение⁶⁹⁻⁷⁴:



Сесквихлорид легко теряет две трети хлористого водорода, превращаясь при этом в соединение состава $2\text{HCN} \cdot \text{HCl}$, которое ранее считали хлорметиленформамидином $\text{ClCH}=\text{NCH}=\text{NH}$ ⁶⁹. При дальнейшем отщеплении хлористого водорода, например, при помощи хинолина, образуется так называемая «димерная синильная кислота»⁷⁵, которой приписывали⁷⁶ строение иминоформилкарбилиамина $\text{C}=\text{NCH}=\text{NH}$.

Вопрос о строении продуктов взаимодействия цианистого водорода и хлористого водорода заново пересмотрели Грундмэн и сотрудники⁷⁷⁻⁸⁰. Они предложили принципиально новые формулы для хлоргидратов цианистого водорода и «димерной синильной кислоты». По Грундманну, первоначально образующийся продукт является хлоргидратом 2,4,6-трихлорексагидро-1,3,5-триазина. Соединение, которому ранее приписывали строение хлорметиленформамидина, является сесквихлоридом 1,3,5-триазина, а в результате исчезающего дегидрохлорирования получают малоустойчивый 1,3,5-триазин:



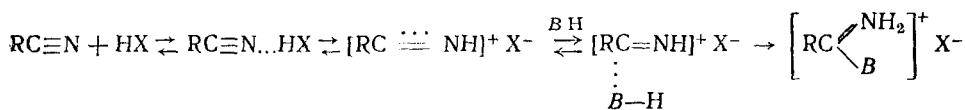
В разное время изучались реакции продуктов гидрохлорирования цианистого водорода с водой, щелочью, спиртами⁶⁶, аминами⁶⁸, ароматическими соединениями (в присутствии хлористого алюминия)^{67, 73, 74} и другие. Исследован состав молекулярных соединений, полученных из хлористого алюминия и всех трех описанных продуктов взаимодействия цианистого водорода и хлористого водорода⁸⁰.

Реакцией цианистого водорода с бромистым водородом получены^{71, 81} соединения, аналогичные по составу хлоргидратам цианистого водорода $2\text{HCN} \cdot 3\text{HBr}$ и $2\text{HCN} \cdot \text{HBr}$.

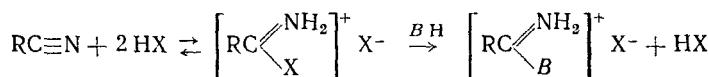
III. РЕАКЦИИ НИТРИЛОВ С ГАЛОИДОВОДОРОДАМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Как сказано выше, нитрилы, как правило, в отсутствие кислот не взаимодействуют с гидроксильными соединениями и рядом других нуклеофильных реагентов. Присоединение протона к атому азота нитрильной группы обуславливает «раскрытие» тройной связи, и, следовательно, значительное увеличение способности этой группы реагировать с электронодонорными соединениями. Поэтому надо полагать, что реакциям нитрилов с водой, спиртами, органическими кислотами, меркаптанами и другими нуклеофильными реагентами предшествует образо-

вание продуктов взаимодействия нитрилов с галоидоводородами. В качестве промежуточных продуктов в указанных реакциях нитрилов могут образоваться описанные в предыдущем разделе неустойчивые сильно поляризованные комплексные соединения нитрилов и галоидоводородов в молекулярном соотношении 1:1, которые затем стабилизируются присоединением нуклеофильных реагентов:



Поскольку нитрилы образуют с галоидоводородами также весьма устойчивые продукты взаимодействия — галогениды имонийгалогенидов, то следует допустить участие последних в реакциях нитрилов с галоидоводородами и нуклеофильными соединениями:



Ниже мы рассмотрим протекающие в присутствии галоидоводородов реакции нитрилов с гидроксильными соединениями, с аминами и реакции Гаттермана и Геша. При обсуждении отдельных реакций нитрилов с галоидоводородами и нуклеофильными соединениями будет показано, что во многих случаях удается экспериментально подтвердить наличие двух основных стадий в этих реакциях: стадии взаимодействия нитрила с галоидоводородом и стадии последующего присоединения электронодонорного соединения. В ряде случаев на основании опытных данных можно также определить, по какой из приведенных двух схем преимущественно идут реакции нитрилов в присутствии галоидоводородов, через образование только неустойчивых комплексных соединений или также через образование солеобразных дигалоидгидратов нитрилов. Надо отметить, что некоторые экспериментальные данные не исключают возможности в отдельных случаях синхронного протекания реакций, т. е. завершения реакции в одном переходном состоянии. Знание механизма электрофильных реакций нитрилов позволило усовершенствовать некоторые ранее известные синтезы и разработать новые синтезы на основе нитрилов.

В настоящий раздел включена глава, посвященная реакциям димерных солей нитрилов с гидроксильными соединениями. Поскольку при взаимодействии нитрилов с галоидоводородами и гидроксильными соединениями часто конечными продуктами реакций являются ранее малоизвестные галоидгидраты амидов, целесообразно посвятить отдельную главу свойствам этих солей. Наконец, рассмотрен вопрос об избирательной реакционной способности одной нитрильной группы адипонитрила, особенно резко проявляющейся в присутствии хлористого водорода.

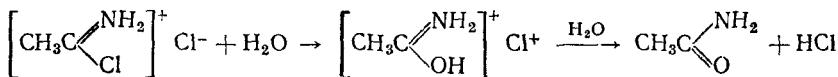
A. Реакции с водой

1. *Получение амидов и их галоидгидратов.* Обработкой нитрилов концентрированной соляной кислотой при комнатной температуре получают амиды^{82–94}. Гидратацию нитрилов удается ускорить повышением температуры до 50–60°. При дальнейшем повышении температуры идет образование карбоновых кислот^{90, 95}. Нитрилы, в молекулах которых имеются реакционноспособные группы, гидратируют при комнатной температуре или при охлаждении до 0°.

Был исследован гидролиз нитрилов соляной кислотой различной концентрации⁹⁶. Показано, что в среде концентрированных кислот гидролиз останавливается на образовании амидов, а в присутствии разбавленных кислот получают карбоновые кислоты. Поскольку содержание хлористого водорода в концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре не превышает 36—38%, то амиды, образующиеся при гидратации нитрилов, даже при низких температурах иногда частично или полностью гидролизуются до карбоновых кислот⁹⁷. Для подавления гидролиза амидов гидратацию нитрилов следует проводить таким образом, чтобы исключить большой избыток воды. В ряде случаев нитрилы растворяли в концентрированной соляной кислоте или смешивали с малым количеством воды, и охлаждали до —5—0° раствор насыщен хлористым водородом^{17, 98—101}. Обработкой продуктов взаимодействия нитрилов и сухого хлористого водорода водой обычно получали исходные нитрилы^{13, 17, 32}. Однако имеются частные случаи, когда продуктам взаимодействия нитрилов и хлористого водорода приписывали роль промежуточных соединений в синтезе амидов из нитрилов^{92, 102, 103}. Реакция образования амидов из нитрилов и воды в присутствии хлористого водорода лежит в основе предложенных способов обезвоживания кислот¹⁰⁴ и эфиров¹⁰⁵.

Еще в 1877 г. Пиннер и Клейн⁸, пропуская хлористый водород в смеси эквивалентных количеств воды и ацетонитрила или бензонитрила, получили соединения, которым они приписали строение хлоргидратов амидов, но ни условия реакций, ни выход и свойства солей не были приведены. Впоследствии некоторые авторы^{25, 99, 103} указывали, что хлоргидраты амидов являются полупродуктами при синтезе амидов из нитрилов, воды и хлористого водорода. В этих работах хлоргидраты амидов также не идентифицировались. В результате обработки ади-
понитрила водой и хлористым водородом получен¹⁰⁶ хлорсодержащий продукт, которому ошибочно приписывали строение гидрата иминохлорида.

По данным Зильбермана и Куликовой^{47, 107—112}, авторы^{13, 32}, утверждавшие, что продукты взаимодействия нитрилов с галоидоводородами под действием воды могут только распадаться на исходные соединения, были правы лишь отчасти. Было показано, что хлорид ацетимонийхлорида в присутствии избытка ледяной воды действительно диссоциирует с выделением исходного нитрила. При внесении же малых количеств воды в эфирный раствор указанного хлорида из реакционной смеси выпадал осадок, оказавшийся хлоргидратом ацетамида (хлоридом ацетимонийгидрина). В результате гидролиза этой соли получен свободный амид:



Обработкой хлористым водородом смесей эквивалентных количеств нитрилов и воды получены с высокими выходами хлоргидраты амидов алифатических кислот^{47, 110}, диамидов алифатических кислот¹¹¹ и замещенных в кольце бензамидов³⁵. В ряде случаев хлоргидраты амидов очень неустойчивы, легко теряют хлористый водород и еще до гидролиза частично превращаются в свободные амиды. В некоторых продуктах гидратации нитрилов (например, хлорацетонитрила¹¹⁰) содержалось настолько мало хлористого водорода, что их можно было отнести скорее к свободным амидам, чем к их хлоргидратам. Трихлорацетонитрил¹¹⁰ и α, β -дихлорпропионитрил¹¹² при гидратации давали свободные амиды. Очевидно, благодаря значительному отрицательному индукционному эффекту, вызванному атомами хлора, в данных амивах нуклеофильные свойства атома кислорода настолько ослаблены, что он становится неспособным притягивать протон. При гидратации капронитрила¹⁰⁹, метакрилонитрила и нитрила молочной кислоты¹¹², в отличие от нитрилов типа трихлорацетонитрила, хлоргидраты амидов, по-видимому, все же образуются, однако выделить их из реакционной смеси не удалось. Соответствующие амиды были получены непосредственно при гидролизе реакционной смеси.

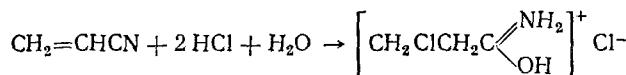
Как правило, последовательность введения в реакционную смесь нитрила, хлористого водорода и воды не играет существенной роли. Однако в ряде специфических случаев, тот или иной порядок добавления реагентов к реакционной смеси является оптимальным для образования гидрохлорированных или свободных амидов. Для синтеза большинства амидов к органическому растворителю добавляли эквивалентные количества нитрила и воды, в полученный раствор пропускали хлористый водород, а по истечении определенного времени отфильтровывали осадок. Ввиду значительной реакционной способности гидроксильных групп лактонитрила и ацетонциангидрина, получение соответствующих амидов оказалось возможным лишь когда нитрилы добавляли к заранее приготовленным растворам хлористого водорода в водном эфире¹¹². Количество превращение адипонитрила в хлоргидрат δ -циановалерамида имело место при работе по следующей методике: в раствор адипонитрила в эфире пропускали хлористый водород и по истечении не менее четырех часов добавляли рассчитанное количество воды⁴⁷. Последняя методика оказалась наиболее подходящей также для синтеза диамидов двухосновных кислот¹¹¹.

Чем больше избыток хлористого водорода по отношению к нитрилу, тем быстрее образуется хлоргидрат амида¹¹⁰. Очевидно, избыток хлористого водорода способствует увеличению концентрации в реакционной смеси первичных продуктов взаимодействия нитрилов и хлористого водорода, которые реагируют с водой. Если гидратации подвергается нитрил со значительной электрофильной реакционной способностью, нет необходимости в применении избытка хлористого водорода. При получении лактамида, хлоргидратов α -оксиизобутирамида¹¹² и δ -циановалерамида молярное соотношение между нитрилом и хлористым водородом должно быть 1 : 2. Образование большей части хлоргидратов амидов продолжалось не более одних суток, но иногда (например, при получении стеарамида, метилового эфира адипаминовой кислоты¹¹⁰, *p*-толуамида³⁵ и др.) было необходимо выдерживать реакционную смесь в течение 5—10 суток.

Синтез хлоргидратов амидов обычно осуществляется при температуре $\sim 0^\circ$ ¹¹⁰. Реакции с некоторыми малоактивными нитрилами (например, стеаронитрилом, капронитрилом, бензонитрилом) оказалось целесообразным проводить при комнатной температуре.

Реакция образования хлоргидратов амидов из нитрилов, воды и хлористого водорода может протекать в инертных органических растворителях и без растворителя. Необходимо, чтобы нитрил растворялся в реакционной смеси. Поэтому синтез солей амидов часто проводят в среде эфира¹¹⁰. Для получения амидов замещенных бензойных кислот применен диоксан, в котором, в отличие от эфира, замещенные бензонитрилы частично растворимы³⁵. Сравнительно медленно реагирующие капронитрил и стеаронитрил подвергались гидратации в среде толуола. В данном случае эфир, диоксан и подобные им кислородсодержащие соединения оказались мало подходящими растворителями. При этом, по-видимому, благодаря взаимодействию хлористого водорода с эфирами равновесие реакций нитрилов с хлористым водородом смешалось в сторону исходных веществ, а понижение концентрации промежуточных продуктов в реакционной смеси, в свою очередь, снижало скорость суммарной реакции образования амидов.

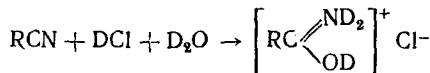
При обработке хлористым водородом и водой α,β -ненасыщенных нитрилов (акрилонитрила, метакрилонитрила) одновременно с гидратацией идет также гидрохлорирование молекулы по двойной связи¹¹²,



Несколько нитрилов (β -этоксипропионитрил, динитрил азоизомасляной кислоты¹¹⁰, α -нитробензонитрил³⁵ и др.) не удалось гидратировать в амиды. Надо полагать, что гидратация этих нитрилов затруднена в силу стерических факторов. Как известно^{113, 114}, орто-замещенные бензонитрилы не вступают также в другие реакции: например, с хлористым водородом и спиртами они не образуют хлоргидратов иминоэфиров. Устой-

чивость β -этоксипропионитрила в обычных условиях синтеза хлоридратов амидов может быть объяснена тем, что, как предполагалось¹¹⁶, β -заместители в алифатическом ряду могут обуславливать такие же стерические препятствия, какие имеются в орто-замещенных ароматических соединениях.

Реакция нитрилов с хлористым дейтерием и окисью дейтерия представляет собой удобный метод получения O,N-дeйтeрированных хлоридов имонийгидринов¹¹⁶.



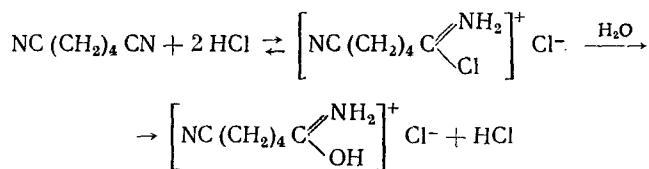
При обработке этих солей тяжелой водой происходит дейтерообмен у α -углеродного атома, в результате чего образуются амиды с высоким содержанием дейтерия, связанного как с атомом азота, так и с атомом углерода.

Из трихлорацетонитрила, не имеющего α -водородных атомов и не образующего хлорида имонийгидрина, при обработке хлористым дейтерием и окисью дейтерия получен с высоким выходом дейтеротрихлорацетамид.

Очевидно, что подобно D₂O с нитрилами могут реагировать также другие изотопные разновидности воды.

2. Механизм реакций нитрилов с галоидводородами и водой. В начале раздела III были сформулированы два пути взаимодействия нитрилов, галоидводородов и нуклеофильных соединений: а) через образование неустойчивых комплексных соединений нитрилов и галоидводородов; б) через образование в качестве промежуточных продуктов также солеобразных галоидгидратов нитрилов (галогенидов имонийгалогенидов).

Исследование взаимодействия замещенных бензонитрилов³⁵ и алифатических динитрилов¹¹¹ с хлористым водородом и водой подтвердило ступенчатый характер реакции. Возможность протекания реакции через стадию образования хлорида имонийхлорида была экспериментально доказана на примере избирательной гидратации одной нитрильной группы адипонитрила⁴⁷. Для получения хлорида δ -циановалеримонийхлорида с теоретическим выходом необходимо предварительно получить продукт взаимодействия нитрила и хлористого водорода в молекулярном соотношении 1:2, строение которого можно изобразить формулой хлорида δ -циановалеримонийхлорида:



Вместе с тем бывают случаи, например, при гидратации хлорацетонитрила⁶², когда стадия образования хлоридов имонийхлоридов не только не обязательна, но и невозможна. При обработке некоторых реакционноспособных нитрилов, и в частности галоидациетонитрилов, водой и хлористым водородом промежуточными продуктами реакции могут быть неустойчивые внешние и внутренние комплексные соединения состава $\text{RCN} \cdot \text{HCl}$. Не исключено также, что в данном случае присоединение воды и хлористого водорода имеет место в одном переходном состоянии.

Надо полагать, что в большинстве реальных случаев гидратации нитрилов в присутствии галоидводородов реакции идут не строго по вышеприведенным схемам; истинный механизм гидратации более сложен. Присоединение воды может, например, протекать одновременно по двум — трем схемам.

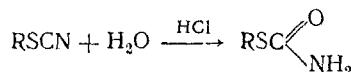
В каждой из схем ступенчатого механизма реакции имеются по меньшей мере две стадии: 1) реакция нитрила с хлористым водородом и 2) взаимодействие с нуклеофильным гидроксильным соединением. Для решения вопроса о том, какая стадия является определяющей, было

исследовано влияние заместителей в бензонитриле на скорость образования соответствующих хлоридов имонийгидринов³⁵. Активирующее действие заместителей на скорость реакции уменьшается в следующих рядах:

- 1) *p*-заместители — $\text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{Br}, \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H} \gg \text{OCH}_3$;
- 2) $p\text{-NO}_2 > m\text{-NO}_2 \gg o\text{-NO}_2$.

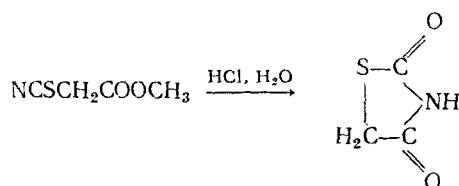
Чем более отрицателен электронный эффект, проявляемый заместителями в пара-положении, тем, как правило, легче идет гидратация нитрилов в присутствии хлористого водорода. Поскольку отрицательные заместители в бенzonитриле вследствие действия индукционного эффекта, а также эффекта сопряжения, обуславливают понижение электронной плотности у углеродного атома циан-группы, то определяющей стадией взаимодействия нитрилов с хлористым водородом и гидроксильными соединениями является стадия нуклеофильной атаки водой. Однако в одном случае установленная закономерность явно не соблюдается: *p*-толунитрил, имеющий электроположительный заместитель, в приведенном выше ряду стоит впереди бенzonитрила. Сравнительная легкость, с которой *p*-толунитрил подвергается гидратации, по-видимому, объясняется активирующим действием пара-метильного заместителя на первой стадии реакции (при взаимодействии нитрила с хлористым водородом). Наличие положительного заместителя в молекуле толунитрила способствует дополнительному смешению электронов к азоту (дипольный момент *p*-толунитрила $4,37 D$, бенzonитрила $4,08 D$ ¹¹⁷) и тем самым облегчает его нуклеофильные реакции. Таким образом, в случае *p*-толунитрила скорость образования хлоридов имонийгидринов определяется не только стадией взаимодействия с нуклеофильным реагентом, но и стадией взаимодействия нитрила с хлористым водородом. Реакция *p*-толунитрила с хлористым водородом (в отсутствие воды)³⁵ говорит в пользу данного предположения: из *p*-толунитрила легко получается хлорид имонийхлорида, в то время как из бенzonитрила в тех же условиях он не образуется. *p*-Метоксибенzonитрил образует указанное соединение еще легче, чем *p*-толунитрил, даже в присутствии воды. Но одновременно, благодаря наличию того же положительного метоксильного заместителя, полностью подавляется нуклеофильная атака и хлорид *p*-метоксибензимонийгидрина не образуется.

3. Взаимодействие алкилроданидов с хлористым водородом и водой. Органические роданиды часто реагируют так же, как и нитрилы. Показано¹¹⁸, что при обработке метил-, этил-, *n*-пропил- и *n*-бутилроданидов хлористым водородом и водой с умеренными выходами образуются соответствующие алкиловые S-эфиры монотиокарбаминовой кислоты:



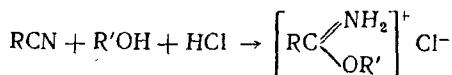
Сравнительно медленное протекание гидратации алкилроданидов можно объяснить наличием в SCN-группе атома серы, имеющего неподеленные электронные пары и в силу сопряжения увеличивающего электронную плотность на углеродном атоме SCN-группы, что загрудняет нуклеофильную атаку на этот атом молекулой воды.

При нагревании метилового эфира родануксусной кислоты с соляной кислотой образуется 2-4-дикетотетрагидротиазол¹¹⁹:

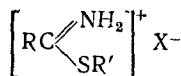


Б. Реакции со спиртами

1. *Получение галоидгидратов иминоэфиров.* При кипячении смесей нитрила, спирта и воды с сильными кислотами образуются сложные эфиры¹²⁰. Последние являются продуктами реакции, идущей при пропускании хлористого водорода в горячие смеси нитрилов, спиртов и воды¹²¹. В безводной среде из тех же компонентов по реакции, которую называют синтезом Пиннера¹²², получают хлоргидраты иминоэфиров (имидаев) ^{8, 123}:



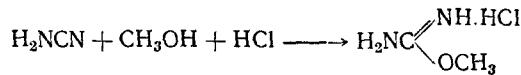
Нитрилы, меркаптаны и галоидводороды в тех же условиях образуют галоидгидраты тиоиминоэфиров:



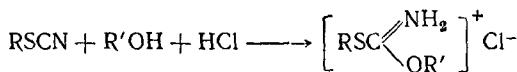
Хлоргидраты иминоэфиров, в отличие от хлоргидратов амидов, широко известны в органической химии. Синтез и химические свойства иминоэфиров были рассмотрены в недавно опубликованных обстоятельных обзорах^{17, 122}, охватывающих литературу по 1959 г. Поэтому ниже будут обсуждены лишь вопросы, почему либо выпавшие из поля зрения авторов обзоров, и данные, появившиеся после подготовки к печати обзора Роджера и Нейлсона¹²².

Хотя в реакции образования галоидгидратов иминоэфиров участвуют три компонента, ее принято изображать как одноступенчатую^{17, 122}. Однако механизм реакции нитрилов и галоидводородов со спиртами близок к механизму реакции с водой. Галоидгидраты иминоэфиров образуются через соответствующие галогениды имонийгалогенидов¹²⁴ и также непосредственно из неустойчивых продуктов взаимодействия нитрилов и галоидводородов со спиртами. Схему реакции через галогениды имонийгалогенидов подтверждают также опыты по обработке хлоридов ацетимонийхлорида³² и бромацетимонийхлорида и бромида бромацетимонийбромида³⁴ спиртами, давшие соответствующие соли иминоэфиров.

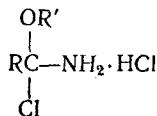
Хлоргидраты иминоэфиров образуются при обработке спиртами и хлористым водородом не только нитрилов, но и других соединений, содержащих циан-группу. Из цианамида, метанола и хлористого водорода получен хлоргидрат метилизомочевины¹²⁵:



Аналогичным образом реагируют органические роданиды¹²⁶:



При получении иминоэфиров применяются различные количества галоидводорода. В первой своей работе⁸ по иминоэфирам Пиннер приписывал продуктам взаимодействия нитрилов, спиртов и хлористого водорода следующее строение:



Указывалось, что при сушке одна молекула хлористого водорода отщепляется и остается хлоргидрат иминоэфира. На этом основании в своих ранних работах^{8, 127} для получения солей иминоэфиров Пиннер брал нитрил, спирт и хлористый водород в эквивалентном соотношении 1:1:2. Впоследствии Пиннер, по-видимому, убедился, что иминоэфирная группа обычно присоединяет лишь одну молекулу хлористого водорода, и в своей монографии¹²⁸ он утверждал, что оптимальное соотношение между реагентами составляет 1:1:1. До настоящего времени для синтеза солей иминоэфиров очень часто исходят из соотношения между реагентами 1:1:1 или берут небольшой (10—25%) избыток хлористого водорода^{128—130}. Однако, как и в синтезе хлоргидратов амидов (см. выше), избыток хлористого водорода способствует ускорению реакции. Поэтому, когда свободный хлористый водород не вызывает разложения образующейся соли иминоэфира, целесообразно реакционную смесь насыщать хлористым водородом^{131—136}. Применение большого избытка галоидоводорода особенно эффективно при обработке спиртами нитрилов с незначительной электрофильтральной реакционной способностью. Имеются также специфические случаи¹²⁴, когда нужный продукт реакции в чистом виде можно получить лишь при соблюдении соотношения между компонентами 1:1:2. Как будет показано ниже, такое соотношение обусловливается не присоединением к иминоэфиру двух молекул хлористого водорода, а тем, что промежуточным продуктом реакции иногда является соответствующий хлорид имонийхлорида.

Следует отметить, что в работе, появившейся в 1947 г., синтезирован дихлоргидрат 6-метокси-2-нафтиминоэфира¹³⁷. Образование продукта взаимодействия иминоэфира с двумя молекулами хлористого водорода можно объяснить либо тем, что одна из двух молекул HCl присоединяется к атому кислорода метокси-группы, либо образованием соли иминоэфира с анионом HCl_2^- .

Для ускорения реакции образования солей иминоэфиров и увеличения выхода конечного продукта недавно предложено вместо хлористого водорода применять бромистый или иодистый водород¹³⁸.

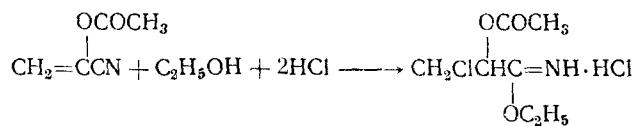
Получение хлоргидрата карбэтоксиацитиминоэтилового эфира из этилового эфира циануксусной кислоты и этилового спирта осуществляют в присутствии хлористого водорода, образующегося при взаимодействии в реакционной массе эквимолекулярных количеств хлористого тионила и воды¹³⁹.

В качестве реакционной среды при получении галоидгидратов иминоэфиров, наряду с растворителями, описанными ранее¹²², применяется также CCl_4 ¹⁴⁰. В случае необходимости получения солей иминоэфиров из нитрилов, которые не растворяются в обычных органических растворителях, реакцию проводят в суспензии^{133, 141}. Для синтеза соли иминоэфира на основе β -цианэтилового эфира *p*-толуолсульфоновой кислоты подготовили насыщенный раствор хлористого водорода в абсолютном спирте и взбалтывали его при комнатной температуре с твердым нитрилом до получения однородного раствора¹⁴².

Для получения подавляющего большинства солей иминоэфиров не имеет значения, в какой последовательности в реакционную смесь прибавляют нитрил, спирт и галоидоводород. Обычно нитрил и спирт смешивают с инертным органическим растворителем, после чего в полученный раствор при температуре $\sim 0^\circ$ пропускают галоидоводород. В отдельных случаях оказываются целесообразными другие методики синтеза. С целью избежания побочных реакций при получении хлоргидрата этилового эфира β -хлормолочной кислоты заранее пропускают хлористый водород в спирт и затем прибавляют нитрил, одновременно продолжая введение хлористого водорода¹⁴³.

Хлоргидраты иминоэфиров используют для получения некоторых полимеризующихся акрилатов¹⁴⁴. При пропускании хлористого водорода

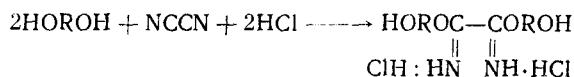
через смеси α,β -ненасыщенного нитрила и спирта образуются соляно-кислые иминоэфиры β -хлоркарбоновых кислот^{142, 145}, например, по следующей схеме¹⁴⁴:



При гидролизе хлоргидраты иминоэфиров переходят в сложные эфиры β -хлоркарбоновых кислот, которые в присутствии дегидрогалогенирующих агентов превращаются в сложные эфиры α,β -ненасыщенных кислот.

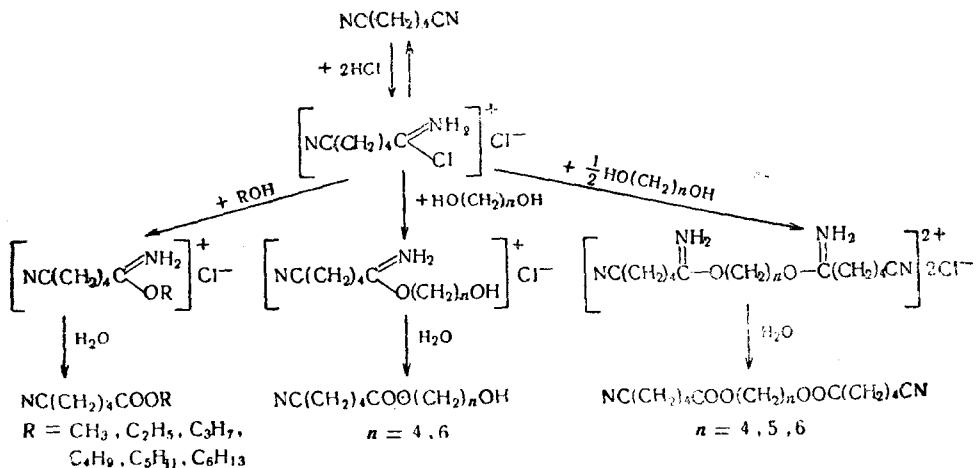
Хлоргидраты иминоэфиров двухосновных алифатических кислот могут быть использованы в качестве добавок, способствующих устраниению каталитического действия металлов на органические вещества (пищевые продукты, синтетические полимеры и т. д.). Соли иминоэфиров замедляют, например, автоокисление указанных веществ¹⁴⁶.

2. *Новые синтезы на основе динитрилов*. В литературе описано большое число солей диниминоэфиров, полученных на основе динитрилов и одноатомных спиртов, мононитрилов и гликолов¹²². В работе Вудбурна и сотрудников¹⁴⁷ изучалась реакция дициана с хлористым водородом и некоторыми гликолями. Хлоргидраты диниминоэфиров получены при использовании в качестве гликолов 1,2- и 1,3-пропандиолов и 2,3-бутандиола:

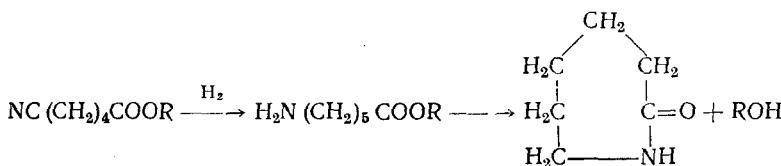


В большинстве же других работ взаимодействием динитрилов, гликолов и хлористого водорода получали смеси неидентифицированных солей иминоэфиров¹⁴⁸.

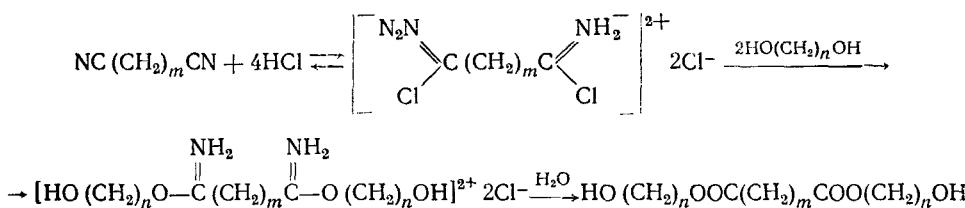
В 1959 г. Зильберман и Куликова^{124, 149} показали, что условием для успешного получения индивидуальных соединений из некоторых динитрилов, гликолов и хлористого водорода является разделение во времени стадий гидрохлорирования динитрилов и взаимодействия образовавшихся продуктов со спиртами, т. е. первоначально динитрил следует обработать рассчитанным количеством хлористого водорода и после определенной выдержки добавить спирт. Использование данной методики позволило получить из адипонитрила ряд интересных соединений. Благодаря избирательной реакционной способности одной нитрильной группы в адипонитриле были осуществлены^{124, 149–152} реакции, приведенные на схеме:



Выходы алкиловых эфиров δ -циановалериановой кислоты¹²⁴, ω -окси-алкиловых эфиров δ -циановалериановой кислоты и ди- δ -циановалериановых эфиров алкандиолов¹⁵² были близки к теоретическим. Надо отметить, что, согласно ранее опубликованным прописям синтеза алкиловых иминоэфиров δ -циановалериановой кислоты^{129, 153, 154}, целевые продукты получаются с низкими выходами и в смеси с молекулярным соединением хлоргидрата алкилового иминоэфира и адипонитрила¹²⁴. Получение алкиловых эфиров δ -циановалериановой кислоты с высокими выходами существенно в связи с тем, что эти соединения представляют практический интерес как исходные продукты в производстве капролактама по следующей схеме¹⁵⁵:

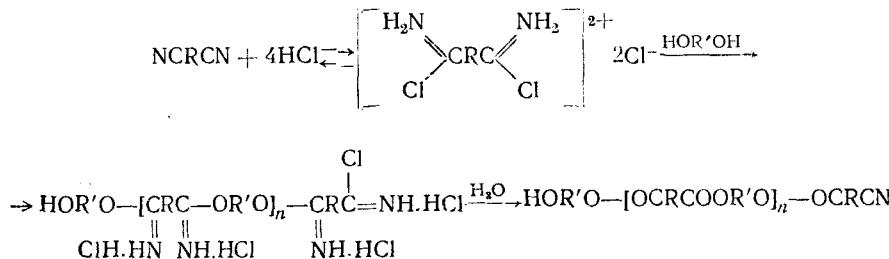


Взаимодействием алифатических динитрилов с хлористым водородом в молярном соотношении не менее 1 : 4 на холду получены твердые продукты, по-видимому, дихлориды димонийхлоридов, которые при недостатке растворителя выпадали в осадок. Не выделяя их из реакционной смеси, последние обработали двойными молярными количествами гликолей. Образовавшиеся солянокислые соли диминогоэфиров с избытком воды давали ω, ω' -диоксиалкиловые эфиры двухосновных кислот:



Приведенная реакция осуществлена с такими гликолями, как бутандиол-1,4, пентандиол-1,5 и гександиол-1,6^{151, 152, 156}. ω, ω' -Диоксиалкиловые эфиры двухосновных кислот не были получены из этиленгликоля и *p*-ксилиленгликоля, поскольку гидроксильные группы этих гликолов в условиях синтеза частично замещаются атомами хлора^{151, 157}.

Реакция между динитрилами, хлористым водородом и гликолями в соотношении 1 : *n* : 1, где *n* \geqslant 4 использована для синтеза хлоргидратов полиминогоэфиров, при гидролизе которых образуются сложные полиэфиры^{151, 157-160}:



Получены сложные полиэфиры с молекулярным весом 650—1650 из динитрилов адипиновой, азелановой, себациновой, *p*-фенилендиуксусной кислот и этиленгликоля, бутандиола-1,4, диэтленгликоля и *p*-ксилиленгликоля. Среди концевых групп полиэфиров, наряду с нитрильными

и окси-группами, в некоторых случаях оказались также атомы хлора. При повышении температуры синтеза от 0 до 20° значительно увеличивалось содержание хлора в полиэфире и понижался его молекулярный вес. Избыток одного из компонентов (гликоля или динитрила) ведет к снижению молекулярного веса конечного сложного полиэфира. В отличие от слегка окрашенных пастообразных продуктов поликонденсации двухосновных кислот и гликолов, полиэфиры, полученные из хлоргидратов полииминоэфиров, часто представляли собой порошки белого цвета, что объясняется мягкими условиями их синтеза.

3. Получение амидов и их хлоргидратов. Продукты реакции нитрилов с хлористым водородом и третичными спиртами долгое время не идентифицировались^{161, 162}. В работе¹⁶³ показано, что при взаимодействии на холода большого числа нитрилов с хлористым водородом и третичными спиртами образуются не соли иминоэфиров, а хлориды имонийгидринов (хлоргидраты амидов) и третичные хлоралкилы:

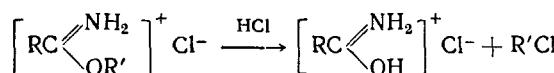


В реакции с нитрилами, имеющими сильно электроотрицательные заместители в α -положениях, вместо хлоргидратов амидов образуются свободные амиды.

Образование в обсуждаемой реакции амидов и их хлоргидратов можно объяснить при помощи ряда схем¹⁶³. Например, известно, что при взаимодействии третичных спиртов с хлористым водородом образуются третичные хлоралкилы и вода. Естественно, что выделяющаяся вода может реагировать с продуктами взаимодействия нитрилов и HCl с образованием хлоридов имонийгидринов.

Согласно второму механизму реакции нитрилов с хлористым водородом и третичными спиртами непосредственные продукты взаимодействия нитрилов и хлористого водорода, и в частности, обладающие повышенной электрофильной реакционной способностью хлориды имоний-хлоридов, могут вызвать дегидратацию спиртов, причем выделяющаяся вода реагирует с нитрилами и HCl обычным путем.

Третий возможный механизм реакции заключается в том, что нитрилы и хлористый водород первоначально реагируют с третичными спиртами так же, как и с первичными и вторичными, т. е. с образованием хлоргидратов иминоэфиров, которые далее подвергаются «расщеплению по Пиннеру» («перегруппировка Пиннера»)^{8, 122, 164}:



Обычно последняя реакция осуществляется путем нагревания солей иминоэфиров в отсутствие свободного хлористого водорода и поэтому ее продуктами являются не хлоргидраты амидов, а свободные амиды. Основная литература по расщеплению солей иминоэфиров приведена в обзоре¹²². Мы отметим лишь, что для расщепления хлоргидратов иминоэфиров доказан механизм бимолекулярного нуклеофильного замещения ($S_N 2$)^{165, 166}, но в некоторых случаях реакция подчиняется и закономерностям механизма $S_N 1$ ^{167, 168}. В связи с тем, что при изменении в подобных реакциях алкильного радикала, у углеродного атома которого происходит замещение, в сторону возрастания электронагнетательной способности, вначале скорость реакции замедляется (механизм $S_N 2$) и затем возрастает (механизм $S_N 1$)¹⁶⁹, можно считать, что в тех случаях, когда алкильный радикал (R') представляет собой сильноэлектроположительную третичную алкильную группу, расщепление протекает по

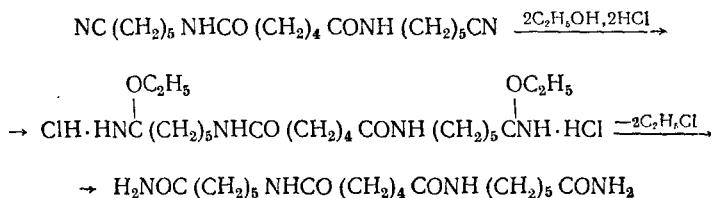
механизму S_N1 . Это и обуславливает легкость расщепления хлоргидратов третичных алкилиминоэфиров уже в момент их образования.

Опыты по гидратации ряда замещенных бензонитрилов при помощи хлористого водорода и диметилэтокарбина, целью которых было определение, какая из стадий (взаимодействие нитрилов с хлористым водородом или гидратация) является определяющей, дали те же результаты, которые получены при изучении механизма реакции нитрилов, HCl и воды³⁵ (стр. 1323).

Амиды или их хлоргидраты иногда являются также продуктами реакций нитрилов и хлористого водорода с первичными или вторичными спиртами. Такой случай имеет место, например, при попытках получить хлоргидраты первичных алкиловых иминоэфиров из трихлор-, дихлор-, трибром-, нитро-, дихлорнитроацетонитрилов^{162, 170–172}. Хлорацетонитрил, имеющий в α -положении только один электроотрицательный атом хлора, с хлористым водородом и метанолом дает хлоргидрат иминоэфира¹⁷¹; при использовании в этой реакции вторичного спирта (циклогексанола) в зависимости от условий взаимодействия можно получить хлоргидрат иминоэфира или амида¹⁶³. Из α -фенилглициннитрила вместо иминоэфира получен амид¹⁷³.

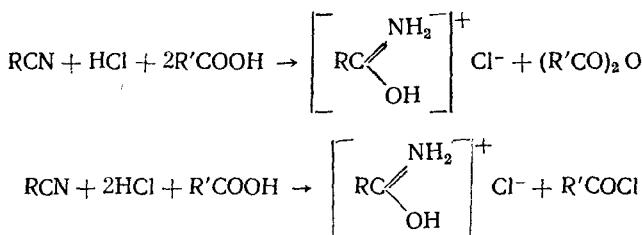
Третичные алкилмеркаптаны, в отличие от третичных алкиловых спиртов, реагируют с нитрилами и HCl нормально, т. е. с образованием соответствующих солянокислых тиоиминоэфиров^{161, 174}.

Расщепление солей иминоэфиров в амиды и галоидалкилы можно использовать как препаративный метод¹²². Эта реакция применена в синтезе олигамидов адипиновой кислоты и гексаметилендиамина¹⁷⁵:



B. Реакции с органическими кислотами

Обработкой смесей нитрилов и карбоновых кислот галоидоводородами получены хлоргидраты амидов и ангидриды (или хлорангидриды) кислот^{176–180}:



Аналогичная реакция происходит также при взаимодействии синильной кислоты с хлористым водородом и карбоновыми кислотами¹⁸¹.

Избыток галоидоводорода ускоряет образование соли амида¹⁷⁹. Реакция протекает в любых растворителях, полярных и неполярных. Основность растворителя при прочих равных условиях сильно влияет на выход хлорида имонийгидрина. Надо полагать, что взаимодействие HCl с растворителями, обладающими нуклеофильными свойствами, конкурирует с основной реакцией, заметно ее тормозя¹⁸⁰. Вместе с тем, как и

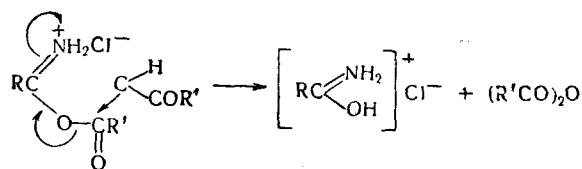
в случае реакций нитрилов с хлористым водородом и другими нуклеофильными реагентами, при выборе растворителя решающее значение имеет растворимость в нем компонентов реакции, а не кислотно-основные свойства растворителя.

При осуществлении реакции в качестве растворителя может быть использован избыток той самой кислоты, которая играет роль гидратирующего агента. Данный вариант особенно удобен при работе с нитрилами, плохо растворяющимися в других органических растворителях, например, с *p*-нитробензонитрилом и *p*-цианбензойной кислотой¹⁸⁰.

Реакция гидратации нитрильной группы под действием бромистого водорода и уксусной кислоты или уксусного ангидрида, очевидно, лежит в основе способа получения капролактама из ϵ -алкоксикапронитрила через ϵ -бромкапрамид¹⁸².

Исследование жидкой фазы продуктов взаимодействия ацетонитрила, хлористого водорода и масляной кислоты показало, что кислота в условиях реакции не превращается избирательно в хлорангидрид или ангидрид, а одновременно в оба соединения.

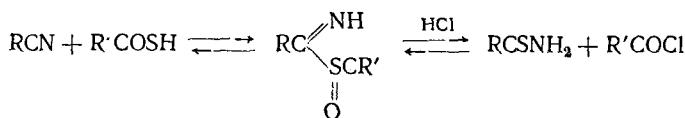
Приведенные данные и исследование взаимодействия ряда замещенных бензонитрилов с хлористым водородом и уксусной кислотой³⁵ указывают на принципиальное сходство реакции гидратации нитрилов при помощи карбоновых кислот и других описанных выше реакций взаимодействия нитрилов с нуклеофильными реагентами и галоидоводородами. Поэтому можно считать, что начальные стадии всех этих реакций идентичны, и продукты взаимодействия нитрилов и галоидоводородов с кислотами переходят в малоустойчивые соли изоимидов¹⁷⁹. Поскольку последние должны обладать значительной ацилирующей способностью, они с кислотами образуют хлориды имонийгидринов и хлорангидриды или ангидриды кислот:



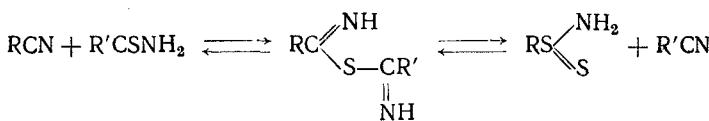
Взаимодействие N-замещенных иминохлоридов с карбоновыми кислотами протекает по подобной схеме¹⁸³.

Реакционноспособные имидильные производные (изоимиды) трихлоруксусной кислоты в последние годы довольно широко используются как реагенты для селективной этерификации производных фосфорной кислоты¹⁸⁴⁻¹⁸⁸. Изоимиды являются промежуточными продуктами также в других реакциях ацилирования^{189, 190}.

Реакция нитрилов с тиокислотами в присутствии хлористого водорода протекает по схеме¹⁹¹, которая была выше приведена для карбоновых кислот:



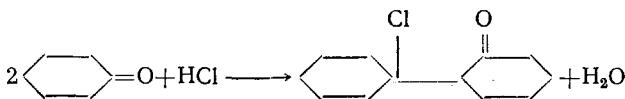
В присутствии хлористого водорода нитрилы взаимодействуют с тиоамидаами на холода в эфире¹⁹² или при нагревании в диметилформамиде¹⁹³ так же, как и с кислотами:



Последнюю реакцию предложено использовать как preparативный метод синтеза тиоамидов¹⁹³.

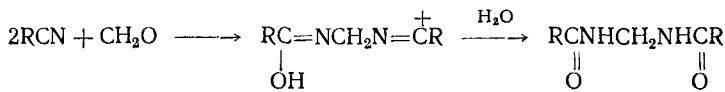
Г. Реакции с карбонильными соединениями

При взаимодействии на холода альдегидов и кетонов с нитрилами и хлористым водородом образуются хлоргидраты амидов^{194, 195} или соединения с новой азот-углеродной связью¹. Необходимым условием для получения хлоридов имонийгидринов является способность участвующих в реакции карбонильных соединений подвергаться автоконденсации с выделением воды¹⁹⁶. Например, при обработке смеси нитрила и циклогексанона хлористым водородом кетон подвергается автоконденсации:



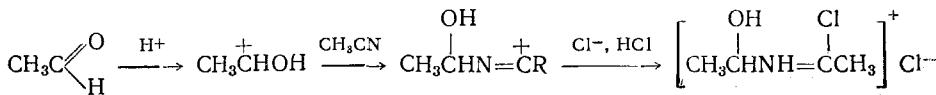
Выделяющаяся вода далее реагирует с нитрилом и хлористым водородом по обычной схеме.

По второму направлению нитрил и альдегид, взятые в молекулярном соотношении 2 : 1, в присутствии хлористого водорода взаимодействуют с образованием сольватированного карбониевого иона, который далее с водой переходит в бисамид:



Литература по синтезу бисамидов, исходя из нитрилов и альдегидов, подробно рассмотрена в обзоре¹. В недавно появившейся работе¹⁹⁶ взаимодействием бензонитрила и хлористого водорода с ацетальдегидом и бензальдегидом получены, соответственно, этилиден- и бензилиденбисбензамиды. Бисамид является продуктом реакции *p*-нитробензальдегида, цианистого водорода и хлористого водорода⁷².

Из ацетонитрила, ацетальдегида и хлористого водорода не удалось получить ни соли первичного амида, ни бисамида¹⁹⁷. В образовавшееся в отсутствие воды солеобразное соединение исходные вещества входят в соотношении 1 : 1 : 2¹⁹⁶. На основании химических свойств полученного соединения ему приписывается строение N-замещенного хлорида имонийхлорида, для образования которого предложена следующая схема:



Д. Строение и химические свойства галоидгидратов амидов

Галоидгидраты амидов ранее синтезировались главным образом взаимодействием на холода соответствующих амидов с галоидоводородами в среде инертных органических растворителей¹⁹⁸⁻²⁰¹. Однако большинство незамещенных у азота амидов не растворимы в органических растворителях. Поэтому указанный способ позволяет получить лишь гало-

идгидраты некоторых простейших алифатических и ароматических амидов. До недавнего времени в литературе почти отсутствовали работы по свойствам галоидгидратов амидов. Это, по-видимому, объясняется тем, что не были достаточно известны общие методы их синтеза. В связи с тем, что, как описано выше, обработкой нитрилов рядом гидроксильных соединений можно легко получить разнообразные хлоргидраты амидов, приобретают интерес исследования их строения и химических свойств.

1. *Строение галоидгидратов амидов.* Кислотным солям амидов карбоновых кислот приписываются одна из следующих структур:



Вопрос о том, какая из приведенных структурных формул отражает истинное строение солей амидов, связан с вопросом о нуклеофильном центре у амидов. Девидсон²⁰² рассмотрел ряд реакций амидов с нуклеофильными реагентами (кислотами, ангидридами, хлорангидридами и амидами кислот, галоидными алкилами) и пришел к выводу, что нуклеофильным центром у амидов является атом кислорода. Характер спектров ядерного магнитного резонанса амидов в чистом виде и также в растворах воды, окиси дейтерия, водородных и дейтерокислот, по данным Френкеля и сотрудников^{203, 204}, показывает, что изученные продукты протонируются преимущественно у кислорода. Кинетические данные о гидролизе амидов в концентрированных кислотах²⁰⁵ и результаты определения констант основности амидов^{206, 207} согласуются с точкой зрения о присоединении протона не к атому азота, а к атому кислорода амидной группы. Имонийгидринная структура хлоргидратов амидов находит подтверждение в работах по изучению инфракрасных спектров и спектров ядерного магнитного резонанса комплексов амидов с галогенидами бора и титана²⁰⁸, инфракрасного спектра комплекса диметилацетамида и иода²⁰⁹ и в других исследованиях^{210–213}.

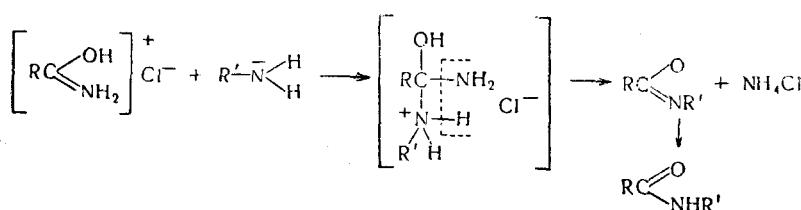
В сравнительно старой литературе²¹⁴ солям амидов приписывается также структурная формула (Ж). Этой же структуре иногда отдается предпочтение и в настоящее время^{215–217}. Так, например, Спиннер²¹⁶ сделал попытку обосновать строение (Ж) при помощи исследования ИК-спектров. В спектре солянокислого ацетамида им была найдена полоса $\nu_{\text{макс.}} 1695 \text{ см}^{-1}$, совпадающая с $\nu_{\text{C=O}}$ ацетамида. На этом основании был сделан вывод о присоединении протона к атому азота амидной группы. Однако было показано²¹⁸, что наличие указанной полосы в спектре хлоргидрата ацетамида обусловлено не самой солью, а примесью свободного амида.

Сопоставление наблюдаемых частот солянокислых солей амидов уксусной, δ -циановалериановой, адипиновой и бензойной кислот показывает, что для имонийгидринной группы характеристическими являются, в первую очередь, следующие частоты²¹⁸: а) три полосы в области 3500–3000 см^{-1} , из которых наиболее коротковолновая относится к $\nu_{\text{O-H}}$ (эта полоса не всегда разрешена и часто наблюдается в виде «плеча»); ν_{asNH_2} имеет значение 3250 см^{-1} , а ν_{NH_2} – 3160–3200 см^{-1} ; б) одну полосу в области 1600–1700 см^{-1} со значением 1650–1660 см^{-1} , относящуюся к колебаниям $\text{C}=\text{N}$ -группы.

2. *Реакции хлоргидратов амидов.* Амиды кислот являются слабыми ацилирующими агентами. Амиды жирных кислот с анилином при 100° еще не реагируют: лишь при кипячении образуются небольшие количества анилидов²¹⁹. Несколько легче протекает формилирование аминов формамидом²²⁰. Однако практически, в связи со своей сравнительно низкой реакционной способностью в отсутствие катализаторов, амиды ред-

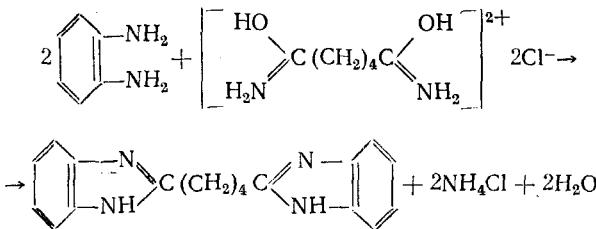
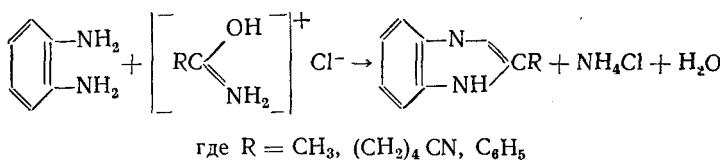
ко²²¹ применяются для ацилирования. Вместе с тем аминолиз амидов значительно ускоряется в присутствии кислых катализаторов^{222—224}. Хорошие выходы N-замещенных амидов получены при взаимодействии амидов с галоидгидратами аминов^{225—227}. Жонен²²³ предположил, что роль кислых катализаторов основана на присоединении протона к атому кислорода амидной группы с образованием иминогидринной структуры, вследствие чего увеличивается электрофильная реакционная способность атома углерода функциональной группы.

В соответствии с этими данными, можно было ожидать, что при взаимодействии аминов с хлоргидридами амидов, которые уже имеют структуру хлоридов имонийгидринов, реакция ацилирования должна протекать весьма гладко по следующей схеме:

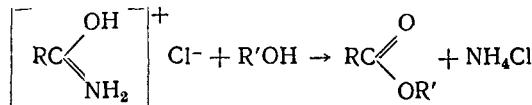


Нагреванием анилина^{228, 229} и других ароматических аминов²³⁰ с хлоридами ацетимонийгидрина, δ -циановалеримонийгидрина и бензимонийгидрина, при 160—170° в ряде случаев получены с высокими выходами N-ацилированные амины. Алифатические амины ацилируются значительно труднее, чем ароматические амины. Для бензолирования гексаметилендиамина при помощи хлорида бензимонийгидрина вместо свободного основания (диамина) необходимо было взять его солянокислую соль²³⁰.

Нагреванием при 140—190° хлоридов имонийгидринов с *o*-фенилендиамином получены с высокими выходами бензимидазолы:



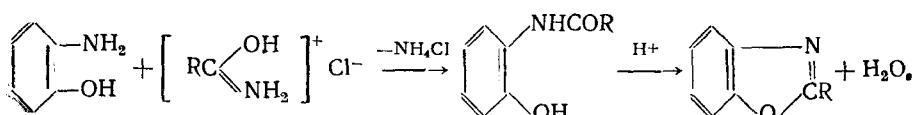
Перечисленные выше хлориды имонийгидринов при 100—170° реагируют со спиртами (*n*-бутанолом, этиленгликолем) и фенолами (фенолом, *o*- и *m*-крезолом, монометиловым эфиром резорцина, *p*-нитрофенолом) с образованием соответствующих сложных эфиров²³¹:



Из алифатических спиртов сложные эфиры получены с выходами 61—75%, ароматических спиртов — с более низкими выходами. В неко-

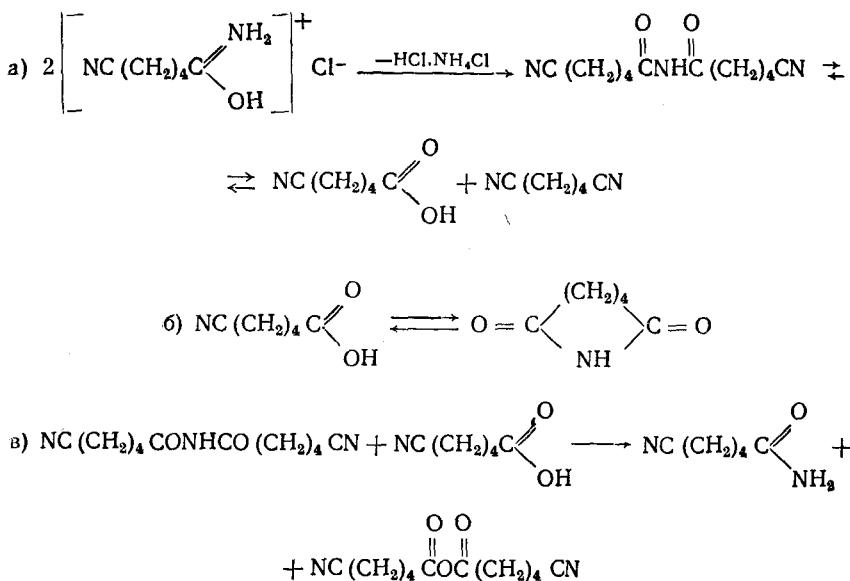
торых случаях, например при получении ди- δ -циановалератов этиленгликоля и гидрохинона, указанный метод ацилирования при помощи хлоридов имонийгидринов более удобен, чем известные ранее общепринятые методы синтеза сложных эфиров.

С α -аминофенолом²³⁰ хлориды имонийгидринов при нагревании давали два продукта: α -оксианилиды или 2-замещенные бензоксазолы. Первые были основным продуктом реакции при нагревании с обратным холодильником, вторые — если в ходе синтеза удалялась реакционная вода. α -Оксианилиды при нагревании в присутствии катализитических количеств кислот переходят в бензоксазолы. Очевидно, α -оксианилиды являются промежуточными продуктами синтеза бензоксазолов из α -аминофенола и хлоридов имонийгидринов:



где R=CH₃, (CH₂)₄CN, C₆H₅. В условиях одностадийного получения бензоксазолов (без промежуточного выделения из реакционной смеси α -оксианилидов) роль кислого катализатора могут играть непрореагировавший хлорид имонийгидрина и хлористый аммоний. Присутствие кислого катализатора должно способствовать лактимизации амидной группы α -оксианилида, благодаря чему увеличивается реакционная способность последней и становится возможным внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп.

При термическом разложении хлоридратов амидов образуются кислота, хлорангидрид, нитрил и вторичный амид^{199, 200}. Для установления схемы реакции были более подробно исследованы²³² продукты пиролиза (при 180°) хлорида δ -циановалеримонийгидрина, в которых найдены хлористый водород, хлористый аммоний, ди-(δ -циановалеро)-амид, δ -циановалериановая кислота, адипонитрил, адипимид, δ -циановалерамид и, по-видимому, ангидрид δ -циановалериановой кислоты. На основании полученных данных предложена следующая схема реакции:



Пиролиз других хлоридов имонийгидринов подчиняется тем же закономерностям, которые наблюдаются при пиролизе хлорида δ -циано-

валеримонийгидрина. Реакция пиролиза хлоридов имонийгидринов может быть использована для синтеза вторичных амидов²³². Взаимодействием хлоргидрата формамида с *m*-нитробензальдегидом получен *m*-нитробензилиденбисформамид⁷².

Таким образом, при термическом разложении хлоргидратов амидов получают продукты, которые из свободных амидов образуются лишь при значительно более высоких температурах^{224, 233, 234}. Разница в поведении амидов и их солянокислых солей, очевидно, обусловлена тем, что соли существуют в более реакционноспособной иминогидринной форме.

Е. Об избирательной реакционной способности одной нитрильной группы адипонитрила

Выше описано несколько случаев избирательной реакционной способности одной из двух нитрильных групп адипонитрила с хлористым водородом и нуклеофильными реагентами (водой, первичными спиртами и дипервичными гликолями). У алифатических динитрилов с меньшей и с большей углеводородной цепью, чем у адипонитрила, избирательная реакционная способность одной нитрильной группы не наблюдается¹¹¹. Различная реакционная способность нитрильных групп в адипонитриле и в таких соединениях как, например, хлоргидраты δ -циановалерамида или О-алкил- δ -циановалеримидатов, очевидно, объясняется специфической молекулярной конфигурацией производных адипиновой кислоты с образованием замкнутых систем^{111, 235}.

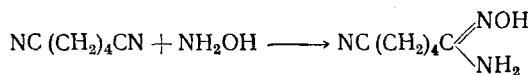
В $\alpha, \alpha', \alpha''$ -тетрахлорадипонитриле не удалось в присутствии хлористого водорода избирательно гидратировать одну нитрильную группу. По-видимому, взаимное отталкивание между атомами хлора и атомом азота нитрильной группы является фактором, препятствующим образованию замкнутых систем в ходе гидрохлорирования и гидратации тетрахлорадипонитрила. Обработкой же β -метиладипонитрила HCl и водой в соотношении 1 : 2 : 1 и последующим гидролизом с высоким выходом получена смесь нитриламидов. По-видимому, введение в молекулу адипонитрила β -метильного заместителя ограничивает ее внутреннее вращение, в силу чего еще легче образуются «свернутые» конфигурации и сближаются взаимодействующие группы²³⁵.

У самого адипонитрила избирательные реакции одной нитрильной группы с хлористым водородом идут в строго определенных условиях. Характер взаимодействия растворителя с динитрилом и хлористым водородом оказывает большое влияние на реакционную способность адипонитрила. При взаимодействии адипонитрила, хлористого водорода и воды (соотношение между компонентами 1 : 2 : 1 при 0°) избирательность наблюдалась в среде изопропилового, этилового и бутилового эфиров. Она отсутствовала в среде растворителей, которые являются либо более (тетрагидрофуран, тетрагидропиран и диоксан), либо менее основными (дibenзиловый эфир, $\beta\beta'$ -дихлордиэтиловый эфир, четыреххлористый углерод, толуол, бензол, дихлорэтан, хлороформ), чем эфир и указанные близкие ему соединения²³⁵. Повышение температуры реакции до комнатной ведет к тому, что одна нитрильная группа адипонитрила уже не реагирует избирательно с хлористым водородом и водой даже в среде эфира²³⁵.

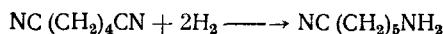
Избирательные реакции одной нитрильной группы адипонитрила с хлористым водородом и такими нуклеофильными реагентами как уксусная кислота¹⁷⁹ и алкилмеркаптаны²³⁵ не удалось осуществить, что, по-видимому, объясняется высокой активностью атомов водорода сульфидильной и карбоксильной групп. Последние легко взаимодействуют с нитрильным атомом, благодаря чему разрушается неустойчивый внутримолекулярный цикл реагирующей молекулы, она «выпрям-

ляется» и реакции обеих нитрильных групп адипонитрила становятся энергетически равнозначными.

Следует отметить, что неодинаковая реакционная способность обеих нитрильных групп адипонитрила иногда проявляется также и в отсутствие хлористого водорода. Описано избирательное амидоксимирование адипонитрила²³⁶:

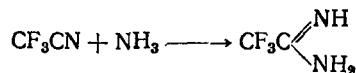


При гидрировании адипонитрила удается с высоким выходом получить ϵ -аминокапронитрил²³⁷⁻²⁴⁰:



Ж. Реакции с аминами

Наиболее общий способ получения амидинов из нитрилов основан на реакции галоидгидратов иминоэфиров с аминами²⁴¹. Неоднократно делались попытки разработать методы синтеза амидинов непосредственно из нитрилов, минуя стадию образования солей иминоэфиров. Однако прямое присоединение аминов легко удается лишь в случае нитрилов, содержащих в качестве заместителей в α -положении два или три атома галоида, например, трихлорацетонитрила, трифторацетонитрила и др.²⁴²⁻²⁴⁸:



Аминирование α -галоидзамещенных нитрилов ускоряется в присутствии галоидводородов (практически — галоидгидратов аминов)²⁴².

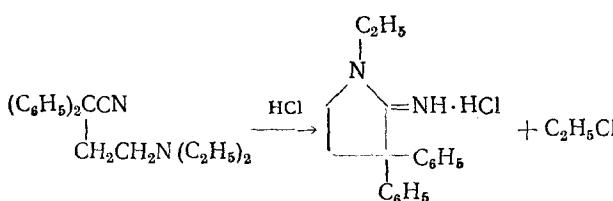
Первичные и вторичные алифатические амины присоединяются к цианистому водороду с образованием малоустойчивых формамидинов. В воде формамидины превращаются в N-замещенные формамииды^{249, 250}.

Из нитрилов, которые не имеют электронооттягивающих заместителей, при взаимодействии с аммиаком или аминами в присутствии галоидных солей тех же оснований, как правило, амидины вовсе не образуются или образуются с умеренными выходами. Немногочисленная литература по этим реакциям приведена в обзоре по химии амидинов²⁴¹.

Синтез галоидгидратов амидинов из нитрилов и галоидгидратов аминов обычно проводят при нагревании до 170—200° и выше^{241, 251, 252}. В этих условиях в реакции не могут участвовать термически нестабильные солеобразные продукты взаимодействия нитрилов и галоидводородов. Кроме того, соединения типа галогенидов имонийгалогенидов в присутствии аминов легко теряют галоидводороды. Активирующее действие галоидводородов в синтезе амидинов из нитрилов можно объяснить протеканием реакции по механизму, близкому к изображаемому другими схемами (стр. 1319).

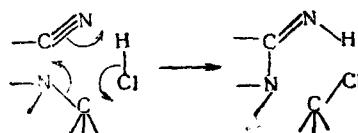
Описан один случай, когда хлорид имонийхлорида на холода все же реагирует с амином³²: при —16° из дихлоргидрата ацетонитрила и диметилалинина получен с небольшим выходом α -три-(диметиламинофенил)-этан.

При нагревании с хлористым водородом или с соляной кислотой ряда замещенных γ -, δ -, и ϵ -аминонитрилов имеет место внутримолекулярная конденсация с образованием амидинной группы²⁵³⁻²⁵⁷. Например, из α, α -дифенил- γ -диалкиламинобутиронитрила при 275° получен хлоргидрат 1-этил-2-имино-3,3-дифенилпирролидина:



Аналогичным путем синтезированы некоторые хлоргидраты 2-иминопиридинов и 2-иминогексаметилениминов. Из 2-иминополиметилениминов при гидролизе иногда удается получить соответствующие лактамы.

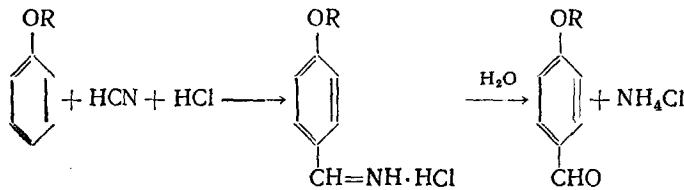
Поскольку 2-иминогексаметиленимины получают при высоких температурах, трудно согласиться с тем, что промежуточными продуктами реакции являются неустойчивые хлоргидраты исходных нитрилов²⁵⁷. Более вероятна интерпретация внутримолекулярного взаимодействия между функциональными группами при помощи циклического электронного переноса:



3. Реакция Гаттермана

Реакции Гаттермана и Геша (Губена-Геша) отличаются от вышеописанных реакций цианистых соединений с галоидоводородами и нуклеофильными реагентами тем, что в них образуются новые углерод-углеродные связи.

В реакции Гаттермана²⁵⁸ взаимодействием на холода в среде инертного растворителя ароматического соединения, хлористого водорода и цинильной кислоты получают хлоргидрат альдимина, который при последующем гидролизе превращается в альдегид:



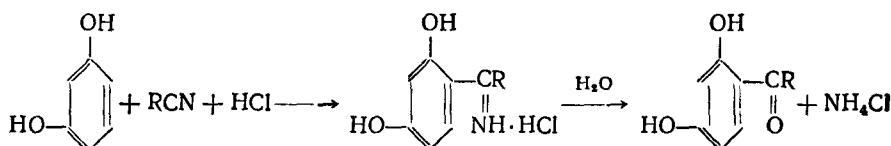
По мнению Гаттермана, в условиях синтеза цианистый водород и хлористый водород образуют хлористый формилимин $\text{H}\text{C}\equiv\text{NH}\cdot\text{Cl}$. Однако, как и в случае продуктов гидрохлорирования нитрилов,monoхлоргидрат цианистого водорода, по-видимому, не существует (стр. 1318).

Хинкель и сотрудники²⁵⁹ выдвинули предположение, что цианистый водород и хлористый водород в реакции Гаттермана реагируют в виде хлорметиленформамидина ($2\text{HCN}\cdot\text{HCl}$), в результате чего, по их мнению, образуется не хлоргидрат альдимина, а хлоргидрат арилметиленформамидина $\text{RCH}=\text{NCH}=\text{NH}\cdot\text{HCl}$. Позднее Хинкель показал⁷⁰ несостоятельность своей точки зрения на природу промежуточных продуктов реакции Гаттермана и предложил²⁶⁰ новую схему реакции, согласно которой с ароматическим соединением реагирует сесквихлорид $2\text{HCN}\cdot3\text{HCl}$. Последняя схема также не находится в согласии с фактическими данными о синтезе альдегидов по Гаттерману и противоречит новым взглядам на строение хлоргидратов цианистого водорода⁷⁸.

Для цианистого водорода дихлоргидрат (соединение типа хлорида имонийхлорида) неизвестен. По крайней мере, он не образуется в условиях реакции Гаттермана. Поэтому остается предположить, что при проведении реакции по обычной методике (пропускание хлористого водорода в смесь ароматического соединения, цианистого водорода и катализатора $ZnCl_2$ или $AlCl_3$) устойчивые хлоргидраты цианистого водорода не являются промежуточными продуктами. Реакция, по-видимому, протекает благодаря образованию неустойчивых комплексов цианистого водорода, хлористого водорода и катализатора, в которых электронная плотность у атома углерода циан-группы понижена. Аналогичные схемы для реакций нитрилов приведены выше. Имеются обзоры^{261, 262} по реакции Гаттермана.

И. Реакция Геша

Первые работы, в которых описан синтез кетонов по Гешу, представляют собой развитие реакции Гаттермана. Синтез кетонов по Гешу²⁶³ основан на протекающей в среде растворителей реакции между нитрилами, хлористым водородом и фенолами (преимущественно многоатомными фенолами) с образованием хлоргидратов кетиминов и гидролизе последних:



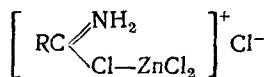
Предположение²⁶⁴ о том, что первичными продуктами реакции являются хлоргидраты иминоэфиров, которые далее перегруппировываются в хлоргидраты кетиминов, не подтвердилось²⁶⁵. Большинство авторов считают, что в условиях синтеза Геша нитрил и хлористый водород образуют иминохлорид, который далее конденсируется с фенолом^{264, 266, 267}. Зильберман и Рыбакова²⁶⁸ предложили новые схемы образования хлоргидратов кетиминов в синтезе Геша, аналогичные вышеописанным схемам реакций взаимодействия нитрилов, хлористого водорода и гидроксильных соединений.

Осуществление реакции Геша в соответствии с указанными²⁶⁸ схемами позволило заметно расширить область ее применения. В отличие от общепринятых²⁶⁶ методик синтеза кетонов по Гешу, стадии взаимодействия нитрила с хлористым водородом и последующей электрофильной атаки на фенол были разделены во времени. Во многих случаях оказалось также целесообразным проводить синтез Геша не при комнатной температуре, а при 0° (при понижении температуры растет стабильность солеобразных галоидгидратов нитрилов¹⁴). При помощи новой методики синтеза было показано, что, вопреки утверждавшемуся мнению²⁶⁶, из ароматических нитрилов можно получать хлоргидраты кетиминов с не меньшими выходами, чем из алифатических нитрилов²⁶⁸. С высокими выходами из резорцина и ряда динитрилов (адипонитрила, пимелонитрила, себацонитрила, *p*-ксилилендициана и др.) были синтезированы дикетоны²⁶⁹, хотя ранее считалось²⁶⁶, что синтез Геша мало пригоден для получения дикетонов.

Из наиболее интересных исследований по синтезу Геша, появившихся уже после опубликования обзора²⁶⁶, можно отметить работу²⁷⁰ по конденсации резорцина или его производных с трихлорацетонитрилом и гидролизу продуктов реакции до соответствующих производных бензойной кислоты.

В условиях синтеза Геша реакцией цианпиридинов с пирролами и индолами через стадию кетиминов получены соответствующие кетоны²⁷¹. Конденсацией продуктов хлорирования некоторых амидов с изосафролом и метилизоевгенолом были синтезированы дигидроизохинолины. Предполагают, что данная реакция протекает по механизму, близкому к механизму синтеза Геша²⁷².

Наиболее часто применяемый в синтезе Геша катализатор — хлористый цинк²⁶⁶. В отдельных синтезах более подходящими катализаторами являются хлорное железо²⁷³ и хлористый алюминий^{274, 275}. Каталитическое действие хлористого цинка было недавно исследовано более подробно³⁸. Можно было ожидать, что хлористый цинк оказывает каталитическое действие на синтез Геша через комплексы $\text{RCN} \cdot \text{ZnCl}_2$ и $(\text{RCN})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ или нитрилиевые соли $[\text{RCNH}]^+ \text{ZnCl}_3^-$. Но испытанные устойчивые комплексы указанного строения в ряде случаев оказались неспособными реагировать с резорцином, особенно при низкой температуре. Предположено, что в присутствии хлористого цинка синтез Геша протекает через стадию образования неустойчивых комплексов с гомеополярно связанный группой ZnCl_3 , например:

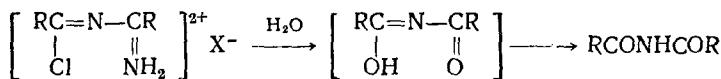


Интересна роль хлористого цинка при получении хлоргидратов кетиминов на основе нитрилов, которые в условиях синтеза Геша с хлористым водородом образуют соли типа N-алкилиденамидинов³⁸. Оказалось, что в реакции резорцина, хлористого водорода и хлорацетонитрила роль катализатора в первую очередь заключается в предотвращении димеризации нитрила.

В присутствии SnCl_4 и TiCl_4 , легко образующих с нитрилами устойчивые комплексные соединения, хлоргидраты кетиминов образуются лишь с очень незначительными выходами³⁸.

К. Взаимодействие димерных солей нитрилов ($2\text{RCN} \cdot n\text{HX}$) с гидроксильными соединениями

1. *Реакция с водой.* Для доказательства строения большинства известных димерных солей состава $2\text{RCN} \cdot n\text{HX}$, где $n=1$ или 3, использована их реакция с водой:



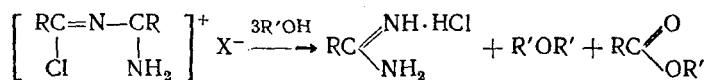
Способ получения вторичных амидов по указанной реакции был известен^{59, 63} еще до того, как Грундманн и сотрудники⁶⁰ предложили формулу димерных солей.

Синтез вторичных амидов из димерных солей обычно осуществляют растворением последних в воде при комнатной температуре или при 0°. С целью предотвращения гидролиза гексахлордиацетамида уже в момент его образования, пользовались видоизмененной методикой: суспензию димерной соли трихлорацетонитрила в хлороформе взбалтывали с избытком мелкоизмельченного льда⁶⁰.

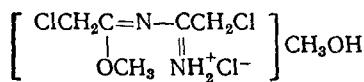
При обработке водой димерных солей хлорацетонитрила с бромистым водородом получен α, α' -дихлордиацетамид, в котором атомы хлора были частично замещены на атомы брома. Аналогичный обмен шел также при взаимодействии бромацетонитрила с хлористым водородом³⁴.

α,α'-Дихлордиацетамид, полученный из хлорацетонитрила, хлористого дейтерия и окиси дейтерия, содержал 1,5 атома дейтерия. ИК-спектр дейтерированного дихлордиацетамида указывал на то, что в нем имеются связи N—H, N—D, C—H, C—D¹¹⁶.

2. *Реакция со спиртами (синтез хлоргидратов амидинов)*. Обработка при комнатной температуре димерных солей фтор-, хлор- и бромоациетонитрилов состава $2RCN \cdot nHX$ первичными и вторичными спиртами ведет к несимметричному расщеплению и образованию хлоргидратов галоиддиацетамидинов, простых эфиров и сложных эфиров по следующему уравнению^{34, 62, 276}:



Из первичных спиртов в реакции с димерными солями необычно вел себя метанол. Вместо соли хлорацетамида образовалось соединение эмпирического состава $2ClCH_2CN \cdot 2CH_3OH \cdot HCl$, из которого при обработке водой получен хлоргидрат хлорацетамида. Вероятное строение полученного продукта взаимодействия димерной соли и метанола следующее:

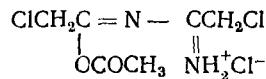


Очевидно, при обработке димерных солей другими спиртами реакция также начинается с замещения подвижного атома хлора димерной соли алкохильной группой, но образующиеся таким образом промежуточные соединения неустойчивы и поэтому они из реакционных смесей не выделяются.

Обращает на себя внимание, что при алкоголизе димерной соли наряду с хлоргидратом амидина образуется не орто-эфир, а смесь сложного и простого эфиров. Подобное явление наблюдалось при взаимодействии некоторых солей иминоэфиров со спиртами, когда вместо орто-эфиров также образовались смеси сложного и простого эфира²⁷⁷.

Взаимодействие циклогексанола с димерной солью хлорацетонитрила приводит к молекулярному соединению хлоргидрата хлорацетамида с циклогексанолом³⁴.

3. *Реакция с уксусной кислотой*. Обработкой димерной соли хлорацетонитрила на холода уксусной кислотой получено соединение эмпирического состава $2ClCH_2CN \cdot CH_3COOH \cdot HCl$, наиболее вероятное строение которого отвечает, по-видимому, формуле:



С водой данное соединение превращается в симм. дихлордиацетамид³⁴.

IV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

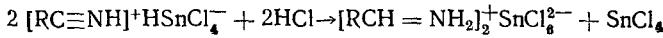
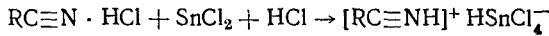
По имеющимся данным, при восстановлении нитрилов в присутствии хлористого водорода могут образоваться три типа соединений: 1) альдимины, превращающиеся при гидролизе в альдегиды; 2) нециклические продукты тримеризации, дающие с водой бисамиды и 3) амины.

А. Получение альдегидов по методу Стефена

Восстановление нитрилов в присутствии хлористого водорода принято проводить по Стефену²⁷⁸ при помощи хлористого олова. Хорошие результаты получены также с бромистым оловом. Двуххлористый хром, треххлористый ванадий и треххлористый титан не удалось использовать в качестве восстановителей в реакции Стефена²⁷⁹. Синтез обычно проводится в среде эфира, диоксана, хлороформа, этилацетата и других растворителей при температуре, близкой к комнатной. Ароматические нитрилы, как правило, дают хорошие выходы альдиминов и, следовательно, альдегидов. Из алифатических нитрилов не всегда удается получить альдегиды²⁸⁰. Имеются обзоры^{281, 282} работ по реакции Стефена. После появления этих обзоров было показано, что с реакцией восстановления нитрилов до альдиминов конкурирует реакция превращения нитрилов в иминоэфиры, происходящая под действием спирта, образующегося в результате расщепления этилового эфира хлористым водородом. При повышенной температуре этот процесс может полностью подавить реакцию восстановления нитрила²⁸³. Опубликовано исследование²⁸⁴, посвященное пространственным затруднениям при восстановлении замещенных бензонитрилов.

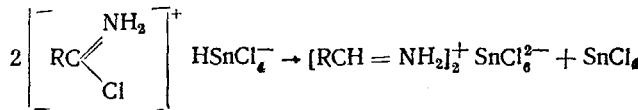
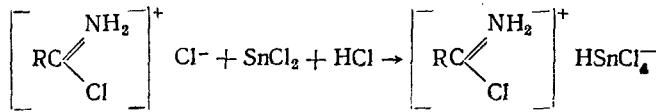
Вопрос о том, какова последовательность вступления в реакцию отдельных компонентов, не изучался. Надо полагать, что, как и в случае других реакций нитрилов в присутствии галоидоводородов, при получении альдегидов по Стефену в качестве промежуточных продуктов могут образоваться внешние и внутренние комплексы нитрилов с галоидоводородами и хлориды имонийхлоридов. В пользу данного предположения говорит последняя работа Стефена²⁸⁵. Если ранее синтез обычно²⁸¹ проводили путем прибавления нитрила к раствору хлористого олова и хлористого водорода, то, согласно видоизмененной методике²⁸⁵, первоначально раствор нитрила в инертном растворителе насыщают хлористым водородом при 0°, после чего к нему прибавляют раствор хлористого олова и хлористого водорода в том же растворителе. Видоизмененная методика Стефена позволяет повысить выходы альдегидов. Этому, по-видимому, способствует предварительное взаимодействие при пониженной температуре нитрилов и хлористого водорода.

Схему реакции Стефена с промежуточным образованием нитрилиевых солей²⁸² можно изобразить следующим образом:



Гексахлорстаннаты альдиминов очень часто выпадают из реакционных смесей в виде хорошо кристаллизующихся осадков²⁸¹.

Если промежуточными продуктами являются хлориды имонийхлоридов, вероятна следующая схема реакции:

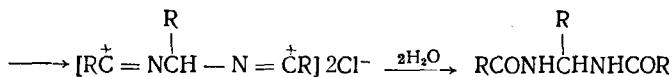
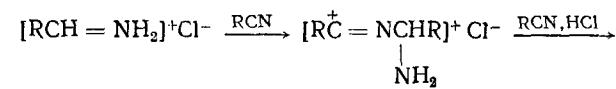


Б. Получение бисамидов при восстановлении нитрилов по Стефену

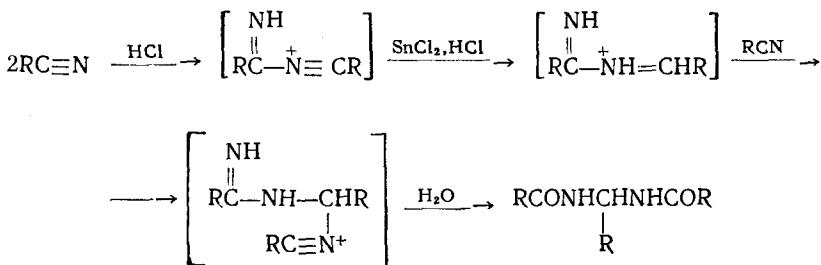
Стефен²⁷⁸ указал, что алифатические нитрилы восстанавливаются в альдимины так же легко, как и ароматические нитрилы. Однако более поздние исследователи²⁸⁶ нашли, что при восстановлении нитрила лауриновой кислоты хлористым оловом и последующем гидролизе получают не альдегид²⁸⁷, а N,N'-алкилиденбисамид RCONHCHNHCOR.



Предложены две схемы получения бисамидов при восстановлении нитрилов. Образование промежуточного продукта, дающего с водой бисамид, можно объяснить²⁸⁸ ступенчатым присоединением к альдимину двух молекул нитрила:



По Meerweinu²⁸², первоначально образуется продукт взаимодействия двух молекул нитрила, подобный димерным солям α -галоидакетонитрилов (стр. 1315), который затем восстанавливается. Продукт восстановления реагирует с третьей молекулой нитрила с образованием соли, гидролизующейся в бисамид:



В. Получение аминов

В некоторых, пока весьма редких, случаях восстановление нитрилов по Стефену не останавливается на стадии альдиминов, а идет дальше до образования первичных аминов²⁸⁸. Аналогичное явление наблюдается при восстановлении при помощи хлористого олова ряда гетероциклических N-фенилзамещенных иминохлоридов, где продуктами реакции являются не ожидаемые по Зонну и Мюллеру²⁸⁹ альдимины, а вторичные амины²⁹⁰.

Хлористый водород способствует также каталитическому гидрированию нитрилов²⁹¹⁻²⁹⁵. Например, без хлористого водорода нитрил миндалевой кислоты на палладиевом катализаторе восстанавливался лишь до фенилацетонитрила. В присутствии же хлористого водорода продуктом реакции являлся фенилэтиламин. Влияние хлористого водорода на ход реакции каталитического восстановления нитрилов, очевидно, связано с образованием реакционноспособных комплексов нитрилов с HCl²⁹⁴.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Зильберман, Усп. химии, **29**, 709 (1960).
2. A. Gautier, C. r., **63**, 920 (1866).
3. A. Gautier, Ann., **142**, 289 (1867).
4. A. Gautier, Ann. chim. Phys., [4] **17**, 103 (1869).
5. L. Henry, Bull. soc. chim. France, [2] **7**, 85 (1867).
6. C. Engler, Ztschr. f. Chemie, **3**, 506 (1867).
7. C. Engler, Ann., **149**, 297 (1869).
8. A. Pinner, F. Klein, Ber., **10**, 1889 (1877).
9. A. Michael, J. F. Wing, Am. Chem. J., **7**, 72 (1885—1886).
10. H. Blitz, Ber., **25**, 2533 (1892).
11. C. Engler, Ann., **133**, 137 (1865).
12. C. Engler, Ann., **142**, 65 (1867).
13. A. Nauitzsch, Ber., **64**, 667 (1931).
14. F. Klages, W. Grill, Ann., **594**, 21 (1955).
15. E. Ronwin, Can. J. Chem., **35**, 1031 (1957).
16. П. Кэррер, Курс орг. химии, Госхимиздат, 1960, стр. 236.
17. H. Hénetzka, R. Kurtz, Methoden d. org. Chemie (Houben — Weyl), VIII, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, стр. 651.
18. O. Wallach, Ann., **184**, 1 (1877).
19. А. В. Кирсанов, ЖОХ, **22**, 269 (1952).
20. А. В. Кирсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 646.
21. А. В. Кирсанов, в сб. Химия и применение фосфорорг. соед., Изд. АН СССР, 1957, стр. 99.
22. A. W. Titherley, E. Warral, J. Chem. Soc., **95**, 1143 (1909).
23. N. V. Sidgwick, The organic chemistry of nitrogen, Oxford, 1937, стр. 153.
24. J. Houben, E. Pfankuch, Ber., **59**, 1594 (1926).
25. G. J. Janz, S. S. Danyluk, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3850 (1959).
26. R. West, Там же, **79**, 4568 (1957).
27. T. C. Waddington, J. Chem. Soc., **1958**, 1708.
28. D. W. A. Sharp, Там же, 1958, 2558.
29. T. C. Waddington, F. Klanberg, Там же, **1960**, 2329.
30. T. C. Waddington, F. Klanberg, Там же, **1960**, 2332.
31. M. E. Peach, T. C. Waddington, Там же, **1961**, 1238.
32. L. E. Hinkel, G. J. Treharne, Там же, 1945, 866.
33. M. Kuhn, R. Mecke, Angew. Chemie, **72**, 462 (1960).
34. А. Я. Лазарис, Е. Н. Зильберман, О. Д. Стрижаков, ЖОХ, **32**, 900 (1962).
35. Е. Н. Зильберман, А. Я. Лазарис, ЖОХ, **31**, 980 (1961).
36. G. J. Janz, S. S. Danyluk, Chem. Revs., **60**, 209 (1960).
37. F. Klages, R. Ruhnau, W. Hauser, Ann., **626**, 60 (1959).
38. Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, ЖОХ, **32**, 591 (1962).
39. F. E. Muggau, W. G. Schneider, Can. J. Chem., **33**, 795 (1955).
40. A. Naumann, Ber., **47**, 247 (1914).
41. В. А. Плесков, ЖФХ, **22**, 351 (1948).
42. G. J. Janz, S. S. Danyluk, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3846 (1959).
43. G. J. Janz, S. S. Danyluk, Там же, **81**, 3854 (1959).
44. Е. Н. Зильберман, Т. С. Ивчар, Е. М. Переплетчикова, ЖОХ, **31**, 2037 (1961).
45. A. A. Vlček, Chem. listy, **48**, 1741 (1954).
46. J. F. Coetzee, Diss. Abstr., **16**, 1071 (1956).
47. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, ЖОХ, **29**, 1694 (1959).
48. C. M. Freisch, I. G. Roe, Trans. Faraday Soc., **43**, 791 (1953).
49. A. I. Popov, W. A. Duskin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2976 (1958).
50. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., **56**, 801 (1952).
51. R. S. Mulliken, C. Reid, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3869 (1954).
52. H. H. Bosshard, Hch. Zollinger, Helv. chim. acta, **42**, 1659 (1959).
53. G. C. Lander, H. E. Laws, J. Chem. Soc., **85**, 1695 (1904).
54. H. Stephen, W. Bleloch, Там же, **1931**, 886.
55. A. Weddige, M. Körner, J. prakt. Chem., [2] **31**, 148 (1885).
56. N. Tscherwen-Ivanoff, Там же, [2], **44**, 142 (1891).
57. N. Tscherwen-Ivanoff, Там же, [2] **46**, 142 (1892).
58. J. Tröger, Там же, [2] **46**, 353 (1892).
59. J. Tröger, O. Lüning, Там же, [2] **69**, 347 (1909).
60. Ch. Grundmann, G. Wiessé, S. Seide, Ann., **577**, 77 (1952).
61. A. Colson, C. r., **121**, 825 (1895); C., **1897**, R32.
62. Е. Н. Зильберман, А. Я. Лазарис, ЖОХ, **31**, 1321 (1961).
63. J. Houben, W. Fischer, Ber., **60**, 1759 (1927).
64. E. M. Smolin, L. Rapoport, S-Triazines and derivatives, Interscience, New York, 1959, стр. 149.
65. E. R. Bissell, R. E. Spenger, J. Org. Chem., **24**, 1147 (1959).

66. L. Claisen, F. Matthews, Ber., 16, 308 (1883).
 67. L. Gattermann, K. Schnitzspahn, Ber., 31, 1770 (1898).
 68. F. B. Dains, Ber., 35, 2496 (1902).
 69. L. E. Hinkel, R. T. Випп, J. Chem. Soc., 1930, 1834.
 70. L. E. Hinkel, E. E. Ayling, J. H. Beynon, Там же, 1936, 184.
 71. L. E. Hinkel, T. I. Watkins, Там же, 1940, 407.
 72. L. E. Hinkel, T. I. Watkins, Там же, 1944, 647.
 73. L. E. Hinkel, R. P. Hullin, Там же, 1949, 1033.
 74. L. E. Hinkel, G. H. R. Summers, Там же, 1952, 2813.
 75. J. U. Nef, Ann., 287, 265 (1895).
 76. A. Michael, H. Hibbert, Ann., 364, 64 (1909).
 77. Ch. Grundmann, A. Kreutzberger, J. Am. Chem. Soc., 76, 632 (1954).
 78. Ch. Grundmann, A. Kreutzberger, Там же, 76, 5646 (1954).
 79. L. Goubeau, E. J. Jahn, A. Kreutzberger, Ch. Grundmann, J. Phys. Chem., 58, 1078 (1954).
 80. Ch. Grundmann, A. Kreutzberger, J. Am. Chem. Soc., 77, 44 (1955).
 81. A. L. Peiker, C. C. Coffin, Can. J. Res., 8, 114 (1932).
 82. R. Schmitt, L. Glutz, Ber., 1, 66 (1868).
 83. F. Tiemann, K. Köhler, Ber., 14, 1976 (1881).
 84. F. Tiemann, R. Piest, Ber., 14, 1982 (1881).
 85. L. Claisen, O. Manasse, Ber., 20, 2194 (1887).
 86. J. E. Bucher, J. Ind. Eng. Chem., 9, 233 (1917).
 87. W. Tschenzef, W. Schmidt, Ber., 62, 2210 (1929).
 88. O. Нроматка, Ber., 75B, 814 (1942).
 89. O. W. Bauer, J. W. Teter, Ам. пат. 2443291; С. А., 42, 7321 (1948).
 90. W. Wenner, Ам. пат. 2489348; С. А., 44, 2559 (1950).
 91. W. Wenner, J. Org. Chem., 15, 548 (1950).
 92. R. C. Thomas, мл., C. H. Wang, B. E. Christensen, J. Am. Chem. Soc., 73, 5914 (1951).
 93. R. H. Patton, J. H. Simons, Там же, 79, 894 (1957).
 94. R. P. Welcher, M. E. Castellion, V. P. Vystrach, Там же, 81, 2541 (1959).
 95. H. A. Michael, J. Jeapretre, Ber., 25, 1678 (1892).
 96. B. S. Rabinowitch, C. A. Winkler, Can. J. Res., 20B, 221 (1942).
 97. F. Mauthner, Ber., 42, 188 (1909).
 98. L. Claisen, J. Shadwell, Ber., 11, 620, (1878).
 99. C. A. Weisgerber, Ам. пат. 2535245; С., 1952, 4220.
 100. E. L. Carpenter, H. S. Davis, J. Appl. Chem., 7, 671 (1957).
 101. A. H. Номеуер, G. B. De Lamater, L. A. Patterson, Ам. пат. 2734917; С. А., 50, 16859 (1956).
 102. H. S. Anker, J. biol. Chem., 176, 1333 (1948).
 103. R. Rambaud, S. Ducher, A. Broche, M. Brini-Fritz, M. Vessiere, Bull. soc. chim. France, 1955, 877.
 104. V. K. Krieble, R. H. Smellie, Ам. пат. 2425542; С. А., 41, 7409 (1947).
 105. V. Krieble, R. H. Smellie, Ам. пат. 2441114; С. А., 42, 8815 (1948).
 106. Яп. пат. 8273 (1956); С. А., 52, 11904 (1958).
 107. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Авт. свид. 115895 (1958).
 108. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Авт. свид. 117459 (1958).
 109. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. А. Сазанова, Хим. наука и пром., 4, 135 (1959).
 110. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. А. Сазанова, ЖОХ, 30, 2180 (1960).
 111. Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, ЖОХ, 30, 2506 (1960).
 112. Е. Н. Зильберман, С. Б. Мейман, А. Е. Куликова, ЖПХ, 33, 2375 (1960).
 113. A. Риппег, Ber., 23, 2917 (1890).
 114. М. С. Нюмэн, Пространственные эффекты в орг. химии, ИЛ, 1960, стр. 242.
 115. E. E. Royals, Advanced Organic Chemistry, Constable and Co, London, 1955, стр. 571.
 116. Е. Н. Зильберман, А. Я. Лазарис, Г. Г. Петухов, О. Д. Стрижаков, В. И. Ганина, ДАН, 142, 96 (1962).
 117. T. L. Broughton, J. Am. Chem. Soc., 81, 3232 (1959).
 118. Е. Н. Зильберман, А. Я. Лазарис, М. А. Чернышова, Журн. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 7, 109 (1962).
 119. H. L. Wheeler, B. Vagnes, Am. Chem. J., 24, 76 (1900).
 120. F. L. James, W. H. Bryant, J. Org. Chem., 23, 1225 (1958).
 121. W. Wislicenus, Ber., 20, 589 (1887).
 122. R. Roger, D. G. Neilson, Chem. Revs., 61, 179 (1961).
 123. A. Риппег, Die Imidoether und ihre Derivate, Oppenheim, Berlin, 1892.
 124. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, ЖОХ, 29, 3039 (1959).
 125. J. Stieglitz, H. McKee, Ber., 33, 807 (1900).
 126. A. Кногг, Ber., 49, 1735 (1916).

127. A. Pinner, Ber., 16, 352 (1883).
128. C. L. Stevens, J. Am. Chem. Soc., 70, 165 (1948).
129. S. M. McElvain, R. D. Mullineaux, Там же, 74, 1811 (1952).
130. T. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France, 1957, 655.
131. O. Dimroth, H. Feuchter, Ber., 36, 2238 (1903).
132. R. Forsyth, F. L. Ruman, J. Chem. Soc., 1930, 397.
133. J. N. Ashley, H. J. Barber, A. J. Ewins, S. Newbery, A. D. H. Self, Там же, 1942, 103.
134. F. Linsker, M. T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., 66, 191 (1944).
135. F. H. Newth, L. F. Wiggins, J. Chem. Soc., 1947, 397.
136. C. A. MacKenzie, G. A. Schmidt, L. R. Webb, J. Am. Chem. Soc., 73, 4990 (1951).
137. F. H. S. Curd, C. G. Raison, J. Chem. Soc., 1947, 160.
138. D. J. Morgan, Chem. and Ind., 1959, 854.
139. В. И. Зарецкий, Авт. свид. 115896; Бюлл. изобр., 1958, № 11, 28.
140. Н. И. Широкова, Т. В. Краснова, Н. В. Александров, ЖПХ, 33, 746 (1960).
141. H. J. Barber, P. Z. Gregory, F. W. Major, R. Slack, A. M. Woolman, J. Chem. Soc., 1947, 84.
142. G. R. Clemo, E. Walton, Там же, 1928, 723.
143. Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Фр. пат. 1120234; РЖХим., 1958, 15434.
144. T. M. Laasko, C. S. Unruh, Ind. Eng. Chem., 50, 1119 (1958).
145. Ch. C. Price, J. Zomlefer, J. Org. Chem., 14, 210 (1949).
146. W. K. T. Gleim, Ам. пат. 2747980; С., 1957, 11432.
147. H. M. Woodburn, A. B. Whitehouse, B. G. Pautler, J. Org. Chem., 24, 210 (1959).
148. И. Губен, Методы орг. химии, IV, кн. I, Госхимиздат, 1949, стр. 537.
149. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Авт. свид. 119526 (1958).
150. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Авт. свид. 125553 (1959).
151. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. М. Тепляков, Международный симпозиум по макромол. химии, Москва, 1960. Доклады и авторефераты, секция 1, стр. 64.
152. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, ЖХХ, 30, 3999 (1960).
153. Яп. пат. 1276 (1954); С. А., 49, 11694 (1955).
154. Яп. пат. 4415 (1954); РЖХим., 1957, 5741.
155. Масэ, Юки госай кагаку кекайси, 14, 709 (1956).
156. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Авт. свид. 123154 (1959).
157. Н. М. Тепляков, Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Труды по химии и хим. технол. (г. Горький), 3, 203 (1960).
158. Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков, А. Е. Куликова, Авт. свид. 125036 (1959).
159. Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков, Высокомол. соед., 1, 934 (1959).
160. Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков, Там же, 2, 133 (1960).
161. R. H. Hartigan, J. B. Cloke, J. Am. Chem. Soc., 67, 709 (1945).
162. F. Cramer, K. Pawelzik, H. J. Baldauf, Ber., 91, 1049 (1958).
163. Е. Н. Зильберман, А. М. Сладков, ЖХХ, 31, 245 (1961).
164. Г. Д. Херд, Пиролиз соединения углерода, ГОНТИ, 1938, стр. 192.
165. S. M. McElvain, B. E. Tate, J. Am. Chem. Soc., 73, 2233 (1951).
166. C. L. Stevens, D. Morrow, J. Lawson, Там же, 77, 2341 (1955).
167. M. Chapentier-Morize, H. Felkin, С. р., 242, 1186 (1956).
168. F. Cramer, H.-J. Baldauf, Ber., 92, 370 (1959).
169. О. А. Рейтов, Теорет. проблемы орг. химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 74.
170. W. Steinkopf, Ber., 42, 617 (1909).
171. W. Steinkopf, W. Malinowski, Ber., 44, 2898 (1911).
172. F. Cramer, K. Pawelzik, F. W. Lichtenhaler, Ber., 91, 1555 (1958).
173. А. Н. Бакшев, Н. И. Гаврилов, ЖХХ, 22, 2021 (1952).
174. C. S. Marvel, P. de Radzitzky, J. J. Brader, J. Am. Chem. Soc., 77, 5997 (1955).
175. H. Zahn, W. Lauer, Makromolek. Chemie, 23, 85 (1957).
176. A. Colson, С. р., 121, i155 (1895).
177. A. Colson, Ann. Chim. phys., 12, 231 (1897).
178. R. Walther, P. G. Schickler, J. prakt. chem., [2] 55, 305 (1897).
179. Е. Н. Зильберман, ЖХХ, 30, 1277 (1960).
180. А. Я. Лазарис, Е. Н. Зильберман, Труды по химии и хим. технол. (г. Горький), 3, 434 (1960).
181. V. K. Krieble, R. H. Smellie, Ам. пат. 2390106; С. А., 40, 1868 (1946).
182. W. Franske, F. Bochmann, Пат. ФРГ 930445; С. А., 52, 19955 (1958).
183. F. Cramer, K. Baer, Ber., 93, 1231 (1960).
184. F. D. Cramer, G. Weimann, Chem. and Ind., 1960, 46.
185. F. Cramer, Angew. Chemie, 72, 236 (1960).
186. F. Cramer, H.-J. Baldauf, Там же, 72, 627 (1960).

187. F. Cramer, G. Weimann, Ber., 94, 996 (1961).
 188. R. J. W. Cremlyn, J. Chem. Soc., 1961, 1805.
 189. C. L. Stevens, M. E. Munk, J. Am. Chem. Soc., 80, 4065 (1958).
 190. A.-U. Rahman, M. A. Medrano, O. P. Mittal, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 79, 188 (1960).
 191. S. Ishikawa, Scient. Papers Inst. physical Chem. Res., 7, 293 (1927); C., 1928 I, 1764.
 192. S. Ishikawa, Scient. Papers Inst. physical Chem. Res., 7, 277 (1927); C., 1928 I, 1764.
 193. E. C. Taylor, J. A. Zoltewicz, J. Am. Chem. Soc., 82, 2656 (1960).
 194. S. S. Minovici, Ber., 29, 2097 (1896).
 195. F. Henle, G. Schiipp, Ber., 38, 1369 (1905).
 196. Е. Н. Зильберман, Труды по химии и хим. технол. (Горький), 4, 376 (1961).
 197. V. Migirdichian, The chemistry of organic cyanogen Compounds, 1947, стр. 95.
 198. A. Strecker, Ann., 103, 321 (1857).
 199. A. W. Titherley, T. H. Holden, J. Chem. Soc., 101, 1871 (1912).
 200. J. B. Polya, T. M. Spotswood, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 67, 927 (1948).
 201. J. B. Polya, P. L. Tardrew, J. Chem. Soc., 1948, 1081.
 202. D. Davidson, Trans. New York Acad. Sci., 20, 316 (1958).
 203. G. Fraenkel, C. Niemann, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 44, 688 (1958).
 204. G. Fraenkel, C. Franconi, J. Am. Chem. Soc., 82, 4478 (1960).
 205. J. T. Edwards, S. C. R. Meacock, J. Chem. Soc., 1957, 2000.
 206. R. Huisgen, H. Braude, Ber., 90, 1432 (1957).
 207. R. J. L. Martin, J. H. Reece, J. Chem. Soc., 1960, 4697.
 208. W. Gerrard, M. F. LapPERT, H. Ruzsora, J. W. Wallis, J. Chem. Soc., 1960, 2144.
 209. C. D. Schmulbach, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 82, 4484 (1960).
 210. M. J. Janssen, Spectrochim. Acta, 17, 475 (1961).
 211. G. Fraenkel, A. Loewenstein, S. Meiboom, J. Phys. Chem., 65, 700 (1961).
 212. A. R. Osborn, T. C. W. Mak, E. Whalley, Can. J. Chem., 39, 1101 (1961).
 213. A. R. Katritzky, R. A. Y. Jones, Chem. and Ind., 1961, 722.
 214. А. Е. Чичибабин, Осн. начала орг. химии, I, Госхимиздат, 1953, стр. 281.
 215. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 813 (1959).
 216. E. Spinniger, Spectrochim. Acta, 15, 95 (1959).
 217. E. Spinniger, J. Phys. Chem., 64, 275 (1960).
 218. Б. И. Сухоруков, А. И. Финкельштейн, Е. Н. Зильберман, А. Е. Кулакова, В. И. Ганина, ЖХХ, 35, 1600 (1961).
 219. Ch. D. Hurd, M. F. Dull, K. E. Martin, J. Am. Chem. Soc., 54, 1974 (1932).
 220. Sh. Sugasawa, H. Shigehara, J. Pharmac. Soc. Japan, 62, 531 (1942); C. A., 45, 2861 (1951).
 221. R. E. Miller, R. Rosenthal, Ам. пат. 2809208; РЖХим., 1959, 50598.
 222. R. Jaunin, Helv. chim. Acta, 35, 1414 (1952).
 223. R. Jaunin, M. B. Piccoli, T. Charalambous, Там же, 37, 216 (1954).
 224. D. Davidson, M. Kartan, J. Am. Chem. Soc., 78, 1066 (1956).
 225. D. Klappp, Monatsh., 84, 925 (1953).
 226. Н. В. Ридель, М. П. Герчук, Хим. наука и пром., 2, 665 (1957).
 227. Н. В. Ридель, М. П. Герчук, ЖХХ, 28, 1306 (1958).
 228. Е. Н. Зильберман, А. Е. Кулакова, Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 5, 107 (1960).
 229. Е. Н. Зильберман, А. Е. Кулакова, Авт. свид. 127251 (1959).
 230. Е. Н. Зильберман, А. Е. Кулакова, Н. М. Тепляков, А. А. Рушинская, ЖХХ, 32, 3039 (1962).
 231. Е. Н. Зильберман, А. Е. Кулакова, ЖПХ, 35, 869 (1962).
 232. А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман, ЖХХ, 30, 596 (1960).
 233. A. W. Ralston, H. J. Nagwood, W. O. Pool, J. Am. Chem. Soc., 59, 986 (1937).
 234. D. Davidson, H. Skougeopek, Там же, 80, 376 (1958).
 235. Е. Н. Зильберман, Н. К. Тайкова, Н. А. Рыбакова, К. Л. Феллер, ЖХХ, 31, 2040 (1961).
 236. Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, ЖХХ, 29, 3347 (1959).
 237. Б. А. Арбузов, Е. А. Пожильцова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 65.
 238. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Т. А. Сладкова, Д. И. Лайнер, Л. Г. Емельянов, ЖПХ, 32, 1600 (1959).
 239. В. Д. Полковников, Л. Х. Фрейдлин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1488.
 240. Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, Там же, 1961, 151.
 241. R. L. Shriner, F. W. Neumann, Chem. Revs., 35, 351 (1944).
 242. H. J. Backer, W. L. Wammaker, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 70, 638 (1951).
 243. D. R. Husted, Ам. пат. 2676985; РЖХим., 1960, 100467.
 244. J. C. Grivas, A. Taurins, Can. J. Chem., 36, 771 (1958).
 245. J. C. Grivas, A. Taurins, Там же, 37, 1260 (1959).
 246. J. C. Grivas, A. Taurins, Там же, 39, 761 (1961).
 247. H. C. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9 (1960).
 248. W. Treibs, J. Herrmann, G. Zimmermann, Ber., 93, 2198 (1960).

249. J. G. Erickson, Ам. пат. 2615023; С. А., 47, 9349 (1953).
 250. J. G. Erickson, J. Org. Chem., 20, 1569 (1955).
 251. P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Short, J. Chem. Soc., 1948, 303.
 252. J. Сумерман, J. W. Minnis, P. Oxley, W. F. Short, Там же, 1949, 2097.
 253. E. Walton, P. Ofner, R. H. Thorpe, Там же, 1949, 648.
 254. W. Wilson, Там же, 1952, 3524.
 255. M. T. Gittos, W. Wilson, Там же, 1955, 2371.
 256. W. Wilson, Chem. and Ind., 1955, 200.
 257. F. F. Blicke, A. J. Zambito, R. E. Stenseth, J. Org. Chem., 26, 1826 (1961).
 258. L. Gattermann, Ber., 31, 1149 (1898).
 259. L. E. Hinkel, E. N. Ayling, W. H. Morgan, J. Chem. Soc., 1932, 2793.
 260. L. E. Hinkel, R. P. Hullin, Там же, 1949, 1593.
 261. И. В. Мачинская, в сб. Реакции и методы исследования орг. соединений, 7. Госхимиздат, 1958, стр. 307.
 262. У. Э. Трюс, в сб. Орг. реакции, 9, ИЛ, 1959, стр. 45.
 263. K. Hoesch, Ber., 48, 1122 (1915).
 264. H. Stephen, J. Chem. Soc., 117, 1529 (1920).
 265. J. Houwen, Ber., 59, 2878 (1926).
 266. П. Е. Сперри, А. С. Дюбуа, в сб. Орг. реакции, 5, ИЛ, 1951, стр. 284.
 267. R. Phadke, R. C. Shah, J. Indian Chem. Soc., 27, 349 (1950).
 268. Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, ЖОХ, 30, 1992 (1960).
 269. Н. А. Рыбакова, Е. Н. Зильберман, ЖОХ, 31, 1272 (1961).
 270. S. Ebine, Science Repts. Saitama Univ., Ser., 2, A, 69 (1955); С. А., 50, 11971 (1956).
 271. M. Strell, E. Kopp, Ber., 91, 1621 (1958).
 272. M. Lora-Tamayo, G. G. Munoz, R. Madronero, Bull. Soc. chim. France, 1958, 1331.
 273. J. Houwen, W. Fischer, J. prakt. Chem., [2] 123, 89 (1929).
 274. J. Houwen, W. Fischer, Там же, [2] 123, 262 (1929).
 275. J. Houwen, W. Fischer, Там же, [2] 123, 313 (1929).
 276. Е. Н. Зильберман, А. Я. Лазарис, Авт. свид. 133892 (1960).
 277. S. M. McElvain, C. L. Stevens, J. Am. Chem. Soc., 69, 2663 (1947).
 278. H. Stephen, J. Chem. Soc., 127, 1874 (1925).
 279. G. Wittig, H. Hartmann, Ber., 72, 1387 (1939).
 280. J. W. Williams, J. Am. Chem. Soc., 61, 2248 (1939).
 281. Э. Мозеттиг, в сб. Орг. реакции, 8, ИЛ, 1956, стр. 316.
 282. O. Bayer, Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), VII, T. I, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1954, стр. 299.
 283. М. М. Шемякин, В. И. Майманд, Б. В. Токарев, В. И. Карпов, ЖОХ, 28, 978 (1958).
 284. Chang Pang, Chiang Kweiche, Hsu Ray-chin, Хуасюэ Сюэбао; Acta chim. sinica, 24, 141 (1958); РЖХим., 1959, 19310.
 285. T. Stephen, H. Stephen, J. Chem. Soc., 1956, 4695.
 286. J. A. Knight, H. D. Zook, J. Am. Chem. Soc., 74, 4560 (1952).
 287. E. Lieber, Там же, 71, 2862 (1949).
 288. J. P. Wibaut, J. Overhoff, P. J. Hubers, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 52, 55 (1933).
 289. A. Sonn, E. Müller, Ber., 52, 1927 (1919).
 290. T. S. Work, J. Chem. Soc., 1942, 429.
 291. W. H. Hartung, J. Am. Chem. Soc., 50, 3370 (1928).
 292. K. Kindler, W. Peschke, Ann., 485, 113 (1931).
 293. K. Kindler, F. Hesse, Arch. Pharmaz., 271, 439 (1933).
 294. K. Kindler, K. Schrader, Ann., 564, 49 (1949).
 295. В. А. Преображенский, А. М. Полякова, С. Р. Рафиков, ЖОХ, 12, 518 (1942).