

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 5

УДК 547.447.5

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ ГАЛОИДНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*Г. А. Швехгеймер, В. А. Смирнягин,
Р. А. Садыков и С. С. Новиков*

В статье приведена литература по нитрогалогенированию непредельных соединений присоединением к ним галоидных нитрилов, галоидных нитрозилов и взаимодействию непредельных соединений со смесями тетракиси азота и галоидов. Описаны также конденсация нитроалканов с галоидкарбонильными соединениями, нитрование галоид-производных алифатических углеводородов и галогенирование нитросоединений. Приведены работы по взаимодействию полигалоидалканов с нитритами металлов и замене карбоксильной группы на галоид и нитрогруппу.

При анализе химических свойств галоиднитросоединений рассмотрены реакции дегидрагалоидирования, дегалоидирования, а также реакции, связанные с замещением атома галоида.

В статье приводятся также работы по превращениям галоиднитросоединений с участием нитрогруппы. Даётся краткая справка о путях применения галоиднитросоединений.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	816
II. Методы получения галоиднитросоединений	817
1. Нитрогалогенирование непредельных соединений	817
2. Конденсация нитроалканов с галоидкарбонильными соединениями	822
3. Нитрование галоидпроизводных алифатических углеводородов	823
4. Галоидирование нитросоединений	825
5. Замена гидроксила на галоид в нитроспиртах	826
6. Обменная реакция полигалоидалканов с нитритами металлов	827
7. Замена карбоксильной группы на атом галоида и нитрогруппу	828
8. Синтез γ-бромдинитросоединений	828
9. Другие методы	829
III. Химические свойства галоиднитросоединений	830
1. Реакции с участием атомов галогена	830
2. Реакции с участием нитрогруппы	833
3. Прочие реакции	834
IV. Использование галоиднитросоединений	835

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди алифатических нитросоединений большой интерес представляют галоиднитросоединения, в которых содержатся два или три реакционных центра: атом галоида, нитрогруппа, а для веществ с первичной или вторичной нитрогруппой — два или один «подвижный» атом водорода. Наличие нескольких реакционных центров позволяет проводить с этими веществами широкий ряд превращений.

Несмотря на несомненный интерес, который представляют галоиднитросоединения, до сих пор нет обзорных работ по химии этого класса веществ. В настоящей статье собран материал по синтезу и химическим свойствам галоиднитросоединений, исключая α-галоиднитросоединения. Последние, содержащие галоид и нитрогруппу у одного атома углерода,

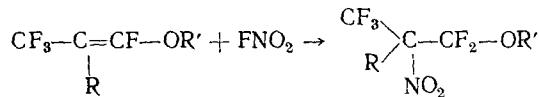
представляют собой довольно большую группу веществ, резко отличающихся по способам получения и свойствам от талоиднитросоединений, у которых галоид и нитрогруппа находятся у разных атомов углерода¹.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОИДНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Нитрогалогенирование непредельных соединений

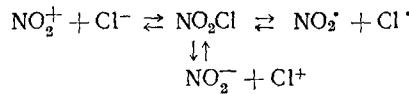
a. Присоединение галоидных нитрилов к непредельным соединениям

В литературе описано нитрогалогенирование только хлористым и фтористым нитрилами²⁻¹⁵; причем возможность присоединения фтористого нитрила показана лишь в одной работе¹⁶:

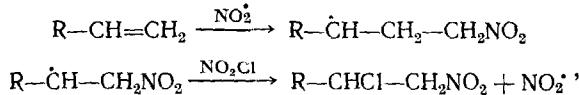


где R=F, CF₃; R'-алкил.

Многие исследователи склонны полагать, что хлористый нитрил присоединяется к непредельным соединениям по свободно-радикальному механизму, хотя он может диссоциировать также и гетеролитически^{3, 12, 14}:



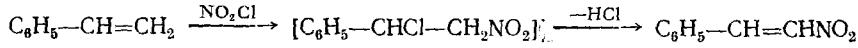
Однако в слабополярных средах нитрилхлорид большей частью диссоциирует с образованием свободных радикалов¹². Этим можно объяснить тот факт, что в образующихся хлорнитросоединениях нитрогруппа присоединена к крайнему углеродному атому двойной связи независимо от электронных свойств заместителей:



где R=алкил, CH₃OCO, CN, —COOH, —C(Cl)=O, галоид.

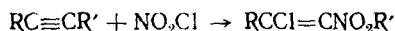
В результате первичной атаки радикалом хлора образуются дихлориды.

О взаимодействии стирола с NO₂Cl имеются противоречивые данные^{2, 3}. Штейнкопф и Кюнель² в качестве продукта реакции выделили 2-хлор-1-нитро-1-фенилэтан. Но позднее Годдар³ повторил эту реакцию и получил 1,2-дихлорфенилэтан и β-нитrostирол, образование которого происходит, по его мнению, по схеме:



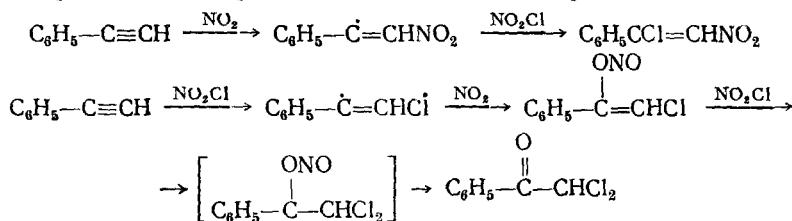
Выделение в ряде случаев 2-хлорнитритов и псевдонитрозитов^{5, 9} говорит о том, что либо частично хлористый нитрил реагирует по гетеролитическому механизму, либо радикал NO₂[·] атакует углеродный атом с образованием связи —C—ONO.

Реакция присоединения NO_2Cl к ацетиленовым углеводородам может служить удобным методом синтеза непредельных галоиднитросоединений^{11, 14, 15}.



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}; \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{H}$.

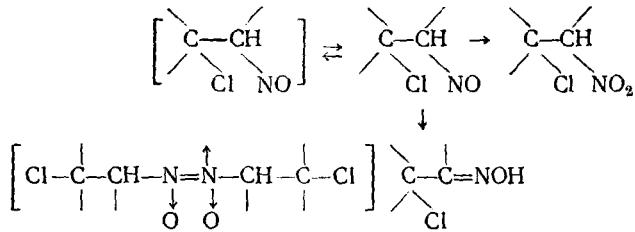
Фримен и Эммонс¹⁴ из продуктов реакции фенилацетилена и хлористого нитрила выделили кроме α -хлор- β -нитrostирола α, α -дихлорацетофенон и предложили вероятный механизм его образования:



Взаимодействие хлористого нитрила с диеновыми углеводородами мало изучено^{4, 17}. При действии NO_2Cl на дивинил, изопрен, стирил, хлоропрен наряду с дихлоридами получены продукты присоединения NO_2Cl в положение 1,4 и продукты их изомеризации с перемещением двойной связи к нитрогруппе.

б. Взаимодействие галоидных нитрозилов с непредельными соединениями

Хлористый нитрозил присоединяется к этиленовым углеводородам в соответствии с правилом Марковникова¹⁸⁻²⁷. Первичный продукт реакции присоединения — неустойчивый мономерный нитрохлорид может далее превращаться по трем главным направлениям²⁹: 1) уплотняться в сравнительно устойчивый димер; 2) окисляться в хлорнитросоединения; 3) изомеризоваться в оксим хлоральдегида (или кетона):



Протекание реакции по одному из этих направлений зависит от строения исходного углеводорода и его хлорнитрозопроизводного. Второе и третье направления — окисление и изомеризация находятся в зависимости от первого — от способности мономерного хлорнитрозосоединения превращаться в димер и от устойчивости димерной формы.

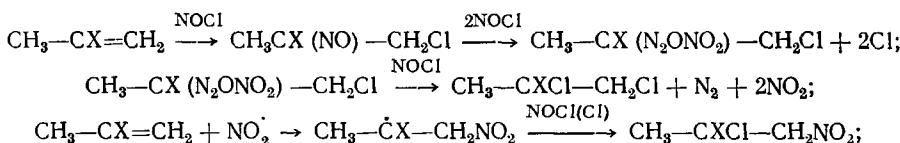
Наличие электроноакцепторных атомов и группы у соседнего с нитрогруппой атома углерода понижает электронную плотность связи $-\text{N}=\text{N}-$ и способствует диссоциации димера в мономерные молекулы и наоборот, электронодонорные заместители увеличивают прочность димера.

Как правило, реакционная смесь содержит продукты, образующиеся по всем трем направлениям. Но в зависимости от строения исходного

олефина преобладает тот или иной продукт. Характер образующихся продуктов зависит от соотношения скоростей реакций присоединения хлористого нитрозила NOCl к олефину и окисления в хлорнитросоединение и дихлорид. Если окисление идет быстрее, чем присоединение, то главным продуктом реакции будет хлорнитросоединение. Так, симметричные и несимметричные алкилэтилены и особенно полиалкилэтилены дают, главным образом, кристаллические димерные нитрохлориды и лишь незначительные количества хлорнитросоединений. Именно таким путем реагируют триметилэтилен, изобутилен^{38, 39}, 2,2,3-триметилбутен-3²⁹, 1-метил- и 1-этилциклогексен-1, бутен-2³⁰, пентен-2,2-метилбутен-1, 2-(*p*-толил)-пропен²⁹, тетраметилэтилен⁴⁰. Хлорнитросоединения и дихлориды являются главными продуктами реакции NOCl с однозамещенными алкилэтиленами — изопропилэтиленом²¹, пентеном-1, гексеном-1, гептеном-1 и 2, 2-диметилбутеном-3²⁹. Если в несимметричном двузамещенном этилене один из заместителей обладает электроноакцепторными свойствами, то в продуктах реакции преобладают хлорпроизводное и дихлорид. Это показано на примере α -метилстирола⁴¹.

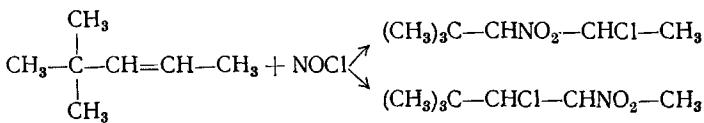
Присоединение NOCl происходит в соответствии с поляризацией двойной связи. Таким образом реагируют хлористый аллил, хлористый винил, трихлорэтилен¹⁹, 2-хлорпропен³³, метилметакрилат, 3,3,3-трихлорметилпропен, 2-нитропропен³⁴ и метилакрилат³⁵.

Превращение нитрохлоридов в хлорнитросоединения, по-видимому, идет через стадию образования диазонитратов — так, например²⁹:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{COOCH}_3, \text{NO}_2, \text{CCl}_3$.

При взаимодействии 2,2-диметилпентена-3 с хлористым нитрозилом образуется смесь хлорнитропродуктов³¹:



Хлористый нитрозил реагирует с тетрафторэтиленом, трифторметилхлорэтиленом и несимметричным дифтордихлорэтиленом при пропускании через нагретую стеклянную трубку с образованием нитросоединений²⁵:

	выход:
$\text{CF}_2=\text{CF}_2 \xrightarrow[\text{NOCl}]{50^\circ} \text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{NO}_2$	63%
$\text{CF}_2=\text{CFCI} \xrightarrow[\text{NOCl}]{100^\circ} \text{CF}_2\text{ClCFCINO}_2$	67%
$\text{CF}_2=\text{CCl}_2 \xrightarrow[\text{NOCl}]{100^\circ} \text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{NO}_2$	57%

Эти же продукты образуются при проведении реакции в запаянных ампулах^{18, 23} или в автоклавах при комнатной температуре²⁶.

При пропускании хлористого нитрозила, тетрафторэтилена и трифторметилхлорэтилена в трубке над хлорным железом при 45° были выделены

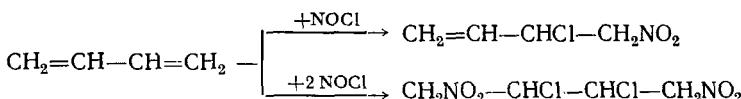
нитрозосоединения, дихлориды, хлорнитро- и динитросоединения³⁷. Аналогичные результаты получены при использовании NO вместо NOCl^{32, 42}. По-видимому, в этом случае первой стадией реакции является образование NOCl из NO и хлорного железа. Менее изучено присоединение к непредельным соединениям бромистого и фтористого нитрозилов. Известна лишь одна реакция бромистого нитрозила:



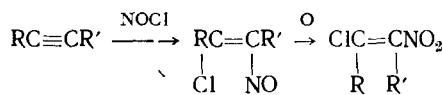
Тетра- и трифторэтилен, фтористый винилиден легко реагируют с фтористым нитрозилом, но среди продуктов реакции не найдены нитросоединения. Перфторпропилен взаимодействует с FNO только при 150°. В присутствии катализатора CaSO₄ выход нитроалканов незначителен, а без катализатора образуются исключительно продукты радикального нитрования⁴³.

Продукты деструкции получены из перфторбутена-2 и FNO при 200° — CF₃CF₂NO₂, CF₃NO₂ и т. д.⁴⁴.

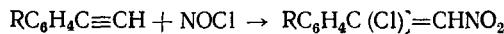
Диеновые углеводороды, в зависимости от молярного соотношения реагентов, присоединяют одну или две молекулы хлористого нитрозила²². Так, диаллил с NOCl образует 6-нитро-5-хлоргексен, 1,6-динитро-2,5-дихлоргексан, а также 5,6-дихлоргексен-1 и 1,2,5,6-тетрахлоргексан, т. е. двойные связи реагируют совершенно независимо друг от друга, и присоединение хлористого нитрозила происходит как в случае однозамещенных олефинов. Совершенно аналогично ведет себя и дивинил:



Реакция нитрохлорирования хлористым нитрозилом производных ацетилена дает возможность одностадийно получать разнообразные 1,2-хлорнитроалкены:



Этим путем Перро и Бергер²⁷ из фенилацетилена и хлористого нитрозила получили α -хлор- β -нитrostирол и его производные:



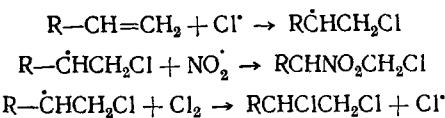
где R=H, CH₃-p, Cl-p, o; NO₂-p, m

в. Нитрогалогенирование предельных соединений смесями N₂O₄+Hal

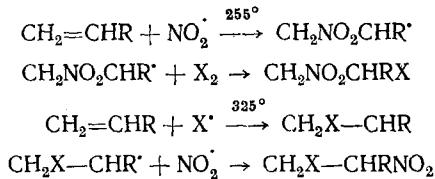
Строение продуктов реакции нитрогалогенирования олефинов смесями N₂O₄+Hal₂ (Hal=Cl, Br, I) во многом зависит от условий реакции, строения исходного олефина и природы галогена⁴⁵⁻⁵².

При проведении реакции в паровой фазе преобладают свободно-радикальные процессы^{47, 53}, так как в этих условиях N₂O₄ и X₂ диссоциируют на радикалы: N₂O₄↔2NO[·], X₂↔X[·]+X[·], где X=Hal.

При этом радикалом, инициирующим реакцию, может быть как NO[·], так и X[·] (эта способность уменьшается в ряду Cl→Br→I). При хлорнитровании пропилена и бутилена при 260—275° образуются 1-хлор-2-нитроалканы⁵³ (более активен атом хлора):

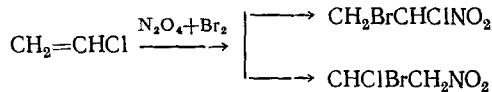


Хлористый и бромистый винил с $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{Cl}_2$ и $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{Br}_2$ реагируют по-разному при изменении температуры реакции от 250 до 325° ⁴⁷:

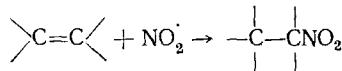


где $R=\text{Cl}, \text{Br}$. Различный ход реакции объясняется изменением активности радикалов NO_2^{\cdot} и X^{\cdot} с ростом температуры.

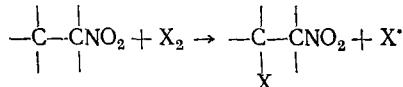
Иногда изменение соотношения реагентов олефин — $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{X}_2$ приводит к изменению характера присоединения⁴⁸:



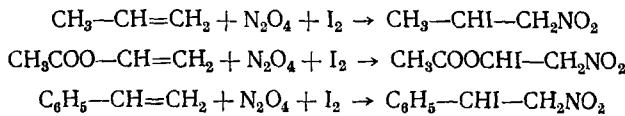
Жидкофазное нитрогалогенирование непредельных соединений идет, как правило, по радикальному механизму^{45–50}. При этом инициатором реакции является радикал NO_2^{\cdot} :



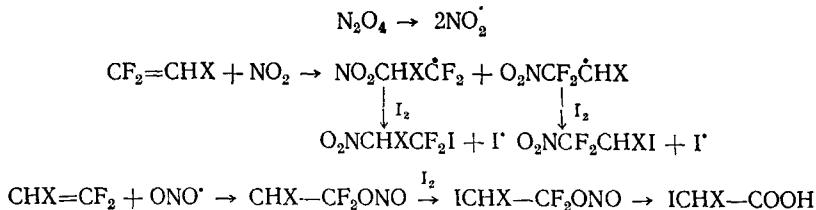
Образующийся нитроалкильный радикал «захватывается» галоидом:



Так, например,

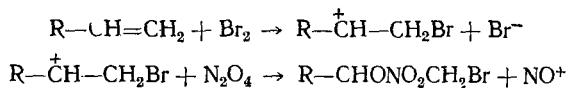


Особенно хорошо свободнорадикальный механизм объясняет реакции фторолефинов со смесью $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{I}_2$ ^{48, 49}:



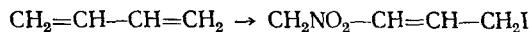
где $X=\text{H}, \text{F}$, перфторалкил.

Вахман и Лоуген⁵¹ выделили при взаимодействии этилена, пропилена, бутиленов со смесями $N_2O_4 + I_2$ и $N_2O_4 + Br_2$ при избытке N_2O_4 галоиднитраты, образование которых, по их мнению, происходит по ионному механизму:

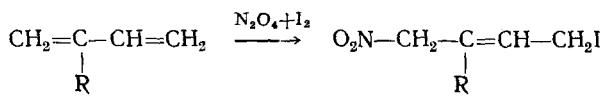


Стивенс и Эммонс⁴⁵ объясняют этот факт тем, что в реакцию вводится большой избыток N_2O_4 .

Диеновые углеводороды взаимодействуют со смесью $N_2O_4 + I_2$ по схеме 1,4-присоединения⁴⁶:



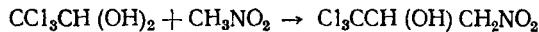
В случае замещенных бутадиенов атака NO_2 -радикалов направляется преимущественно на наиболее сбогащенные электронами углеродные атомы:



где $R=CH_3, Cl.$

2. Конденсация нитроалканов с галоидкарбонильными соединениями

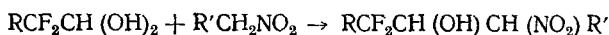
Реакция конденсации нитроалканов с галоидкарбонильными соединениями исследована сравнительно мало⁵⁴⁻⁷³. Впервые она была изучена Анри на примере хлоральгидрата с нитрометаном в присутствии поташа⁵⁴:



Позднее она была повторена^{55, 57, 63, 67, 73} и распространена на гомологи хлораля — бутилхлоралярль и бромаль⁶³ и другие нитроалканы — нитроэтан, фенилнитрометан⁵⁶ и 1-нитропропан⁵⁵.

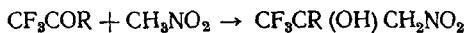
Конденсация хлоральгидрата с нитрометаном проходит практически с количественным выходом и несколько хуже с другими нитроалканами. Проведение этой реакции в паровой фазе привело к противоположным результатам — лучший выход получен с нитробутаном⁵⁸.

Труднее вступают в реакцию конденсацииmono- и дихлорацетальдегид и бромоцетальдегид⁵⁹⁻⁶². Фторзамещенные альдегиды также вступают в реакцию конденсации с нитроалканами в присутствии щелочных катализаторов^{59-66, 68, 69}:



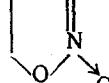
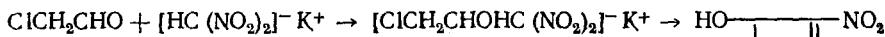
где $R=F, C_2F_5; R'=H, CH_3, C_2H_5$.

Из галоидпроизводных кетонов в конденсации с нитроалканами изучены только 1,1,1-трифторацетон⁶⁸, 1,1,1-трифторбутанон-2⁶⁶ и перфторацетон⁷⁰:



где $R=CH_3, C_2H_5, CF_3$.

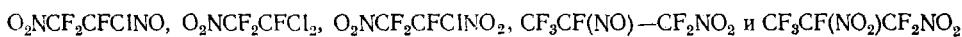
При конденсации калиевой соли динитрометана с гидратом хлорацетальдегида получен продукт самопроизвольной циклизации N-окись 4-окси-3-нитроизоксазолина вместо ожидаемой калиевой соли γ -хлор- β -оксидинитропропана⁷²:



3. Нитрование галоидпроизводных алифатических углеводородов

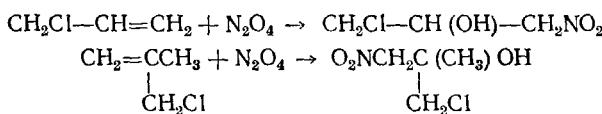
a. Нитрование окислами азота

При действии окиси азота на трифторметилен и гексафторметан получаются в небольших количествах нитропроизводные⁴²:



Присоединение двуокиси азота к галоидолефинам идет по свободно-радикальному механизму с образованием динитропроизводных галоидалканов. Это показано многочисленными работами по присоединению N_2O_4 к трибромэтилену⁶⁴, тетрахлор- и тетрабромэтиленам⁶⁵, тетрафторметилену^{64, 66-70}, хлортрифторметилену^{24, 66, 71} и гексафторметану⁶⁹. Наряду с галоиднитроалканами наблюдается образование галоиднитронитритов, которые при последующем гидролизе дают галоидсодержащие нитропирты⁷⁴⁻⁸⁷, нитрокарбоновые кислоты⁷⁸⁻⁸⁰ или нитрокетоны⁸¹.

В некоторых случаях происходит преимущественное образование нитропирта⁸²⁻⁸⁴:

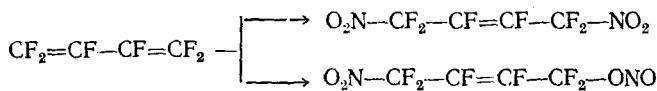


Бахман и Фогт⁸⁵ при действии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ на хлористый винил при 0° в хлорсформе получили 2,2-дихлорнитроэтан:



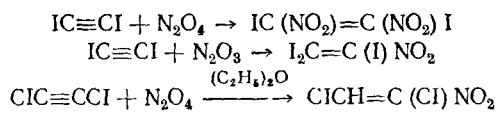
Авторы объясняют образование этого продукта окислительной деструкцией части хлористого винила.

При нитровании перфторметиена N_2O_4 получается 1,4-динитроперфторметиен-2 и нитрит 1-нитроперфторметиен-2-ола⁸⁶:

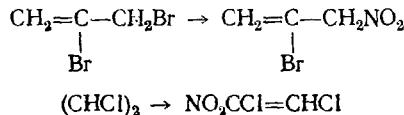


Нитрит при гидролизе превращается в γ -нитроперфтормасляную кислоту, а при обработке спиртами или аммонолизе дает эфиры этой кислоты или амид.

Галоидацитилены при действии окислов азота превращаются в галоиднитро- и галоиддинитроэтилены⁸⁷⁻⁸⁹:

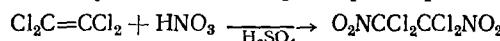


Продукты замещения атомов галоида и водорода получены при нитровании N_2O_4 соответственно 2,3-дигалогенпропена-1⁹⁰ и дихлорэтилена⁹¹:

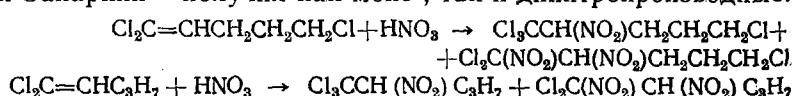


б. Нитрование галоидалканов и галоидалканов азотной кислотой и другими кислотами

Нитрование галоидалканов азотной кислотой или ее смесями с другими кислотами происходит по ионному механизму и приводит к образованию как продуктов присоединения группы NO_2 , так и замещения атомов водорода или галоида. В последнем случае образуются галоиднитроалканы. Процесс нитрования осложняется побочными реакциями окисления. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот на тетрахлорэтилен получается 1,2-динитротетрахлорэтан⁹²:



При нитровании 1, 5, 5-трихлорпентена или 1,1-дихлорпентена азотной кислотой Захаркин¹⁰ получил как моно-, так и динитропроизводные:

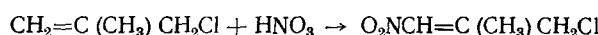


Автор считает, что образование 1, 1-трихлор-2-нитроалканов может быть объяснено взаимодействием HCl (образующегося при окислении $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}$ -группы) с азотной кислотой ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$), присоединением хлористого нитрозила и окислением образующихся продуктов его присоединения; не исключено образование NO_2Cl при реакции HCl с HNO_3 и последующее присоединение его к двойной связи.

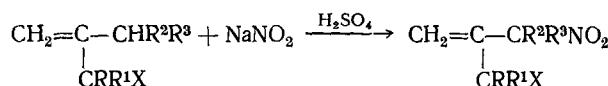
Трихлорэтилен при кипячении с избытком азотной кислоты превращается с хорошим выходом в нитротрихлорэтилен⁹³.

Тетраиодэтилен под действием дымящей азотной кислоты или ее смесей с серной кислотой дает 1, 2, 2-трииоднитроэтилен⁸⁷.

Коойман и Оверхофф⁹⁴ провели нитрование хлоролефинов азотной кислотой таким образом, что двойная связь в исходных олефинах не была затронута:

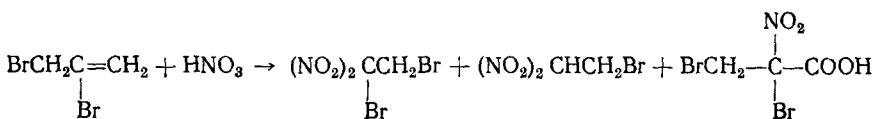


Запатентован метод нитрования олефинов смесью нитрита натрия и разбавленной серной кислоты^{95, 96}:



где R , R^1 , R^2 , и R^3 — H , алкил; X — галоид.

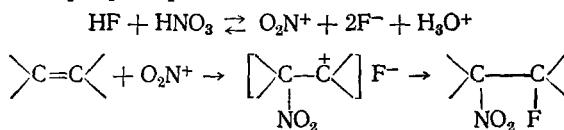
В результате реакции 2,3-дигромпропилена с азотной кислотой в дихлорэтане при $40-50^\circ$ образуется смесь трех продуктов⁹⁷:



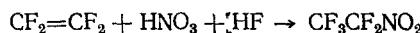
Продукты окисления галоидолефинов нитрующей смесью получили Мартынов и сотр.⁹⁸⁻¹⁰². Ими выделены галоиднитрокислоты и их хлорангидриды.

Нитрофторирование смесью азотной кислоты и безводного фтористого водорода олефинов и их галоидпроизводных может служить одним из

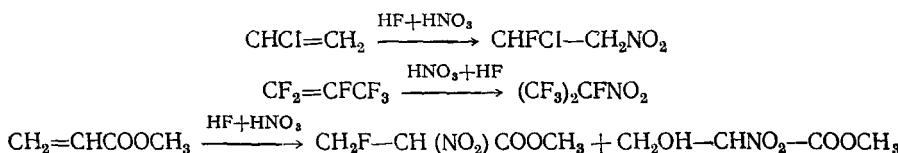
методов получения фторнитроалканов:



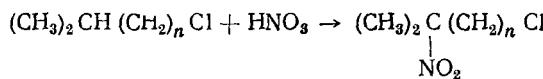
Эта реакция впервые была осуществлена на примере тетрафторэтилена¹⁰³:



Изучение нитрофторирования несимметричных галоидолефинов показало, что ориентация присоединения определяется полярностью двойной связи^{103–106}:



Впервые нитрование предельных углеводородов и их производных было изучено Коноваловым. При нагревании смеси разбавленной азотной кислоты с 1-хлор-2-метилпропаном или 1-хлор-3-метилбутаном в запаянных ампулах он получил соответствующие мононитропроизводные, причем нитрогруппа замещала водород у третичного атома углерода^{107, 108}:

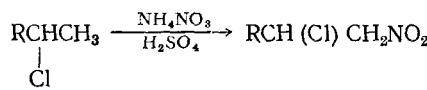


где $n=1,2$.

Шехтер и Конрад¹⁰⁹ осуществили парофазное нитрование 1,1,1-трифторпропана при 437–462° в присутствии кислорода и выделили 1-нитро-3,3,3-трифторпропан.

При проведении этой реакции при 395° была выделена смесь 1-нитро-3,3,3-трифторпропана и 2,2,2-трифторнитроэтана в соотношении 3 : 2¹¹⁰.

Хлорнитроалканы получены при действии смеси серной кислоты и нитрата аммония на соответствующие хлорпарафины¹¹¹:



где R=CH₃, C₂H₅.

4. Галоидирование нитросоединений

a. Галогенирование нитроолефинов

Непредельные нитросоединения (в растворителе) на холоде или при нагревании присоединяют хлор или бром по месту двойной связи с образованием дигалогенпроизводных^{112–117}. Реакция идет по гетеролитическому механизму:



При наличии у двойной связи двух электроотрицательных заместителей для присоединения галогена необходимы более жесткие условия. Так, к вицинальным динитроолефинам хлор присоединяется при длительном контакте олефина с жидким хлором на солнечном свету¹¹⁵.

В 1-нитробутадиене¹¹⁴ двойная связь, сопряженная с нитрогруппой, дезактивирована, и при действии брома на 1-нитробутадиен при $-10\text{--}+18^\circ$ происходит присоединение только одной молекулы брома с образованием дигалогенда: выходом 99%:

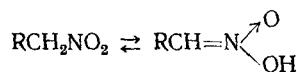


Так как нитрогруппа является сильным электроноакцептором, электрофильное присоединение брома к β -нитростиролу затруднено, и поэтому для проведения этой реакции необходимо нагревание реакционной смеси в хлороформе¹¹⁶.

б. Галоидирование нитроалканов

Как показали Рилей и Мак-Би^{118, 119}, хлорирование нитропарафинов в отсутствие оснований приводит к образованию β -хлорнитроалканов.

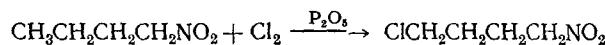
Бромирование дает те же продукты, что и в присутствии оснований, т. е. α -бромунистросоединения. Авторы считают, что такие вещества как пятиокись фосфора, смешая равновесие реакции



влево, способствуют образованию β -изомера.

Различие в поведении хлора и брома Рилей и Мак-Би объясняют тем, что хлор реагирует очень быстро и концентрация нитроновой кислоты ничтожна, бромирование же протекает очень медленно и превращение нитропарафина в ациформу проходит значительно быстрее, поэтому ациформа успевает прореагировать с бромом с образованием α -бромунистросоединения.

Сайлз и Деджеринг¹²⁰ описали хлорирование нитробутана при облучении УФ светом в присутствии P_2O_5 , причем, по их данным, образуется только 1-нитро-4-хлорбутан:

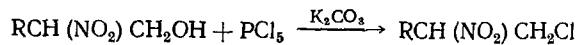


Однако Эрм¹²¹ при хлорировании нитробутана в аналогичных условиях получил, кроме того, 1-нитро-3-хлорбутан. Он считает, что протекание реакции зависит, в основном, от интенсивности облучения УФ светом.

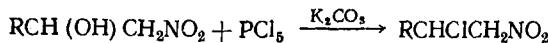
5. Замена гидроксила на галоид в нитроспиртах

Гидроксильная группа нитроспиртов, как и в случае простых алифатических спиртов, может быть замещена на галоид при взаимодействии их с галоидангидридами кислот фосфора и серы¹²²⁻¹⁴⁸. Эта реакция применяется для доказательства наличия гидроксильной группы в нитроспиртах и получения нитрогалоидалкилов определенного строения.

Впервые замещение гидроксильной группы нитроспиртов атомом хлора осуществил Анри обработкой их пятихлористым фосфором^{54, 122-125}:



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$.



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CCl}_3$.

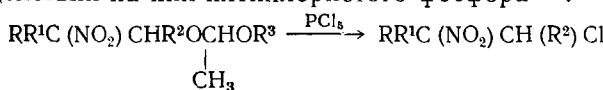
Аналогично были приготовлены и другие β -хлорнитроалканы¹²⁶⁻¹³⁰.

Намного труднее идет замещение гидроксильных групп на галоид под действием PCl_5 в нитродиолах^{131, 137}, а в случае трехатомных спиртов образуется смесь хлоридов различной степени замещения и фосфорнокислых эфиров нитроспиртов¹³³. Три-(бромметил)-нитрометан Кляйнфеллер синтезировал бромированием нитроизобутилглицерина элементарным бромом в присутствии красного фосфора¹³³. Характер образующихся при этом побочных продуктов аналогичен со случаями хлорирования.

Более удобным методом замещения гидроксильной группы на атом хлора является обработка нитроспиртов хлористым тионилом в присутствии пиридина. Этим способом получены следующие хлориднитросоединения — $CICH_2CH_2NO_2$, $O_2NCH_2CHClCH_3$, $C_2H_5CH(NO_2)CH_2Cl$ ¹³²; $CH_3C(Cl)(NO_2)CH_2Cl$, $O_2N(C_2H_5)C(CH_2Cl)_2$ ¹³⁸; $O_2NC(CH_2Cl)_3$ ¹³⁹; $CH_3C(NO_2)_2CH_2Cl$ и $ClCH_2C(NO_2)_2CH_2Cl$ ¹⁴⁸; $CH_2NO_2CHClCH_3$ ¹⁴⁶ и $(O_2N)_3CCCH_2Cl$ ¹⁴⁷.

Новиков с сотр.¹⁴⁰, исследуя реакцию хлористого тионила с нитродиолами в присутствии пиридина, пришли к выводу, что хлорирующим агентом является комплекс хлористого тионила с пиридином, образующийся сравнительно медленно. Поэтому при быстром прибавлении $SOCl_2$ к смеси диола с пиридином комплекс не успевает образоваться и реакция может пойти в сторону образования циклических сульфитов¹³³.

Галоиднитроалканы могут быть приготовлены из ацеталей нитроспиртов при действии на них пятихлористого фосфора¹⁴¹:



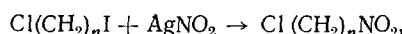
где $R=H, CH_3, NO_2$; $R^1=H, Br, CH_3, NO_2$; $R^2=H, CH_3$; $R^3=C_2H_5$. Бахман^{142, 143} показал, что β -бромуэтаны образуются при действии трехбромистого фосфора на нитроспирты в среде диметилформамида. Таким путем были получены три-(бромметил)-нитрометан, 2-нитро-2-метил-1,3-дигидропропан, 1-нитро-2-бромуэтан, 2-нитро-1-бромуэтан и 1-(1-нитроцикликексил)-1-бромуэтан.

Ранние попытки Демьянова¹⁴⁴ получить трибромид из нитроизобутилглицерина при помощи PBr_5 и 2-нитро-2-метил-1,3-дигидропропан из нитроизобутилгликоля взаимодействием с бромистоводородной кислотой не увенчались успехом.

Замещение гидроксильных групп иодом в нитроизобутилглицерине действием иодистоводородной кислоты не приводит к цели вследствие восстанавливающих свойств этой кислоты, в результате чего происходит восстановление нитрогруппы и образуется аминоизобутилглицерин¹⁴⁵.

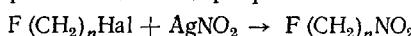
6. Обменная реакция полигалоидалканов с нитритами металлов

Анри^{54, 149} осуществил синтез 2-хлорнитроэтана и 1-нитро-3-хлорпропана реакцией нитрита серебра с соответствующими α , ω -хлоридалкалами:



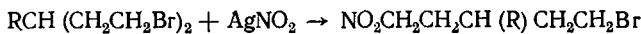
где $n=2, 3$.

Ряд α , ω -нитрофторметанов был синтезирован взаимодействием соответствующих α , ω -бромуфторметанов с нитритом серебра¹⁵⁰:



где $Hal=Br, I; n=3, 4, 5, 6$.

Получение галоиднитроалканов можно осуществить также из дигалогенидов, у которых оба атома галоида одинаковы. Так, Уорк осуществил реакции нитрита серебра с 1,5-дигалогептантаном¹⁵¹ и 1,5-дигалог-3-пропилпентаном¹⁵² при комнатной температуре и получил соответствующие α , ω -нитробромалканы:



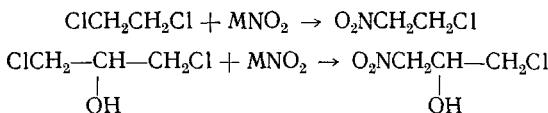
где R=H, C₃H₇.

Аналогично из 1,2-дигалогенпропена-2 был получен 1-нитро-2-галогенпропен-2⁹⁰.

Фрейдлина, Кост и Несмейнов¹⁵³ получили из 1,1,3-трихлорпропилена и нитрита серебра 3-нитро-1,1-дихлорпропилен, используя различную подвижность атомов хлора:

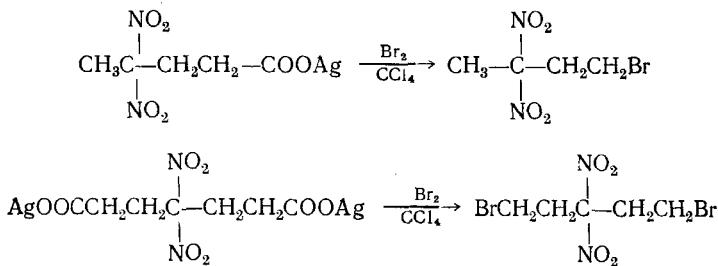


В 1944 г. был запатентован способ получения галоиднитросоединений реакцией полигалоидсоединений с нитритами щелочных или щелочноземельных металлов в водном этиловом спирте¹⁵⁴:

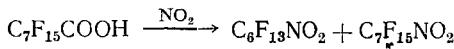


7. Замена карбоксильной группы на атом галоида и нитрогруппу

Серебряные соли гемдинитрокарбоновых кислот при действии элементарного брома превращаются в бромнитроалканы¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Этим путем были получены 2,2-динитро-4-бромбутан и 1,5-дигалог-3,3-динитропентан:

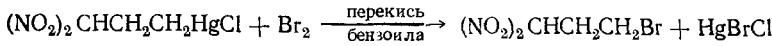


Скрибнер¹⁵⁸ показал, что перфторкарбоновые кислоты под действием двуокиси азота превращаются в перфторнитроалканы:



8. Синтез γ -бромдинитросоединений

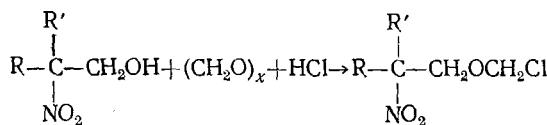
Новиков, Грибов и Тартаковский¹⁵⁹ разработали новый метод синтеза γ -бромдинитросоединений, который заключается во взаимодействии ртутипроизводных нитроалканов с бромом:



Были получены 1-бром-3,3-динитропропан; 1-бром-2-метил-3,3-динитропропан; 1-бром-2-фенил-3,3-динитропропан; 1-динитрометил-2-бромцикlopентан и 1-динитрометил-2-бромциклогексан. Реакция идет по радикальному механизму.

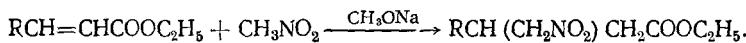
9. Другие методы

При пропускании тока газообразного хлористого водорода через смесь β -нитроспирта и параформа в концентрированной соляной кислоте образуются хлорметиловые эфиры β -нитроспиртов^{160, 161}:



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

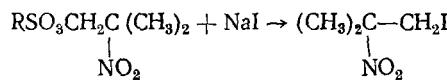
Нитрометан в присутствии метилата натрия присоединяется к сложным эфирам α, β -непредельных фторзамещенных кислот с образованием функциональных фторнитросоединений¹⁶⁵:



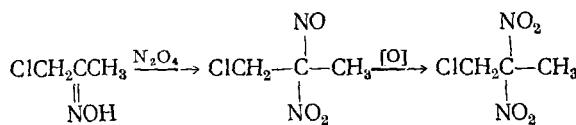
где $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7$.

Присоединением бромнитрсформа к метилвинилкетону получен бромнитропентанон¹⁶².

Бойд и Хансен¹⁶³ получили 2-нитро-2-метилиодпропан при кипячении 2-нитро-2-метилпропиловых эфиров арилсульфокислот с иодистым натрием в ацетоне:



Оксим хлорацетона при действии четырехокиси азота в эфире превращается в 2-нитро-2-нитрозо-1-хлорпропан, который хромовой кислотой окисляется до гемдинитросоединения¹⁶⁴:

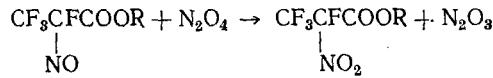


Нитрозопергалоидалканы, полученные при облучении смеси окиси азота и моноиодпергалоидалкана УФ светом, при окислении $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{PbO}_2$ или Mn_2O_7 превращаются в галоиднитросоединения¹⁶⁵:



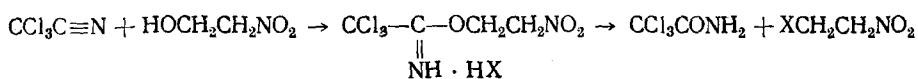
где $\text{R} = \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$.

Кнунянц с сотр.¹⁶⁶ получил эфиры α -нитроперфторпропионовой кислоты при действии N_2O_4 на эфиры α -нитрозоперфторпропионовой кислоты:



Нитроспирты реагируют с трихлорацетонитрилом в присутствии хлористого или бромистого водорода с образованием галоидгидратов со-

ответствующих нитроалкилтрихлорацетимидатов. Последние при разложении дают галоиднитроалканы¹⁶⁷:



Этим методом из нитроэтанола получен 1-хлор-2-нитроэтан и 1-бром-2-нитроэтан, из 2-нитропропанола — 1-хлор- и 1-бром-2-нитропропаны.

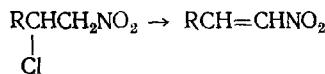
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОИДНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Реакции с участием атомов галогена

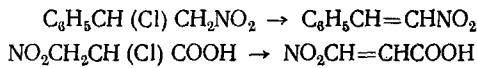
a. Дегидрогалоидирование

Дегидрогалоидирование галоиднитросоединений в нитроолефины можно осуществлять либо пиролизом, либо обработкой веществами основного характера.

Гольд^{168, 169} проводил пиролиз β -хлорнитросоединений в газовой фазе; процесс предпочтительно проводить в присутствии катализаторов [напр., CaCl_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$]^{168–170}, что частично снижает температуру реакции и повышает выход нитроолефинов:

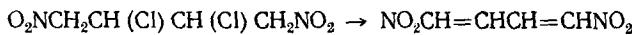


Самопроизвольное термическое дегидрогалоидирование протекает при нагревании продуктов присоединения хлористого нитрила к стиrolу³ или акриловой кислоте¹²:



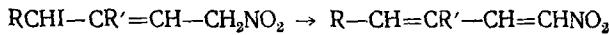
Удобным методом дегидрогалоидирования β -галоиднитросоединений является обработка их веществами основного характера: щелочами^{45, 171}, ацетатами щелочных металлов^{8, 12, 45, 172–175}, органическими основаниями^{10, 12, 45, 176}. Причем дегидрогалоидирование легче происходит, если атом галоида (хлора) находится у первичного атома углерода, как, например, в хлорнитроэтане. Реакция дегидрогалоидирования 1-нитро-2-хлорбутана идет с меньшей скоростью. Еще труднее дегидрогалоидировать 1-нитро-2-хлор-3-метилбутан⁸.

Перекалин и Лернер¹⁷⁷ получили 1,4-динитробутадиен дегидрохлорированием соответствующего дихлорида ацетатом свинца:



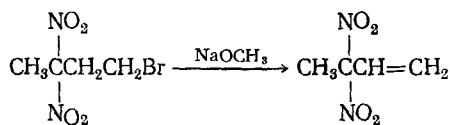
2-Нитробутадиен-1,3 был получен из 2-нитро-1-хлор-3-бутанола и 2-нитро-1,3-дихлорбутана обработкой их смеси ёдким кали¹³².

Нитроалкадиены легко образуются при дегидроиодировании продуктов присоединения N_2O_4 и I_2 к диеновым углеводородам под действием раствора ацетата свинца в ледяной уксусной кислоте¹⁷⁸:



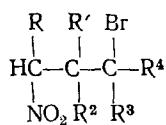
При дегидрогалоидировании соединений, у которых галоид и нитро группа находятся в более удаленном положении, чем в β -галоиднитросо-

единениях, необходимо использовать сильные основания, например, алкалоиды натрия¹⁵⁵:

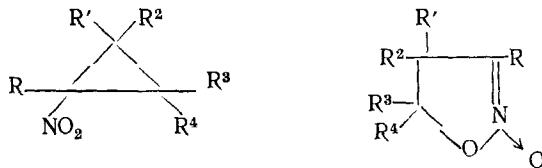


При отщеплении галоидводородов от γ -галоиднитроалканов получены нитроциклогептаны¹⁷⁹⁻¹⁸⁵.

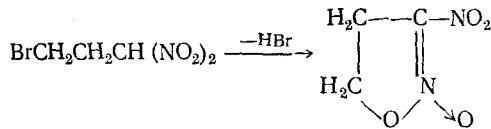
Колер и позднее Смит^{179, 180, 184} показали, что γ -бромнитросоединения типа:



где $R = R^1, 2, 3 = H$, алкил, арил; $R^4 = C=O$, $-COAr$, в щелочной среде отщепляют бромистый водород и образуют, в зависимости от строения исходного продукта, либо соответствующие производные нитроциклогексана, либо изомерные им N-окиси изоксазолина:



Для γ -бромдинитросоединений, содержащих концевые гемдинитрогруппы, при действии щелочных агентов характерна реакция внутримолекулярного О-алкилирования, которая приводит к образованию N-окисей 3-нитроизоксазолинов¹⁸⁶:

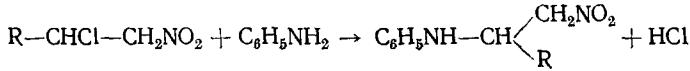


3-Нитро-2-изоксазолин получен при обработке 1-галогено-3-нитро-пропана щелочными металлами¹⁸⁷.

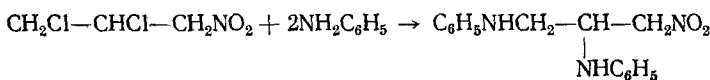
Недавно Бай^{182, 183} запатентовал синтез нитроциклогексана дегидро-галоидированием 1-галоген-3-нитропропанов под действием амида натрия в жидким аммиаке или карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов.

6. Реакции замещения атома галоида

β -Галоиднитросоединения легко вступают в реакцию с анилином и его производными^{3, 7, 8, 53, 188}, образуя N-нитроалкиланилины:

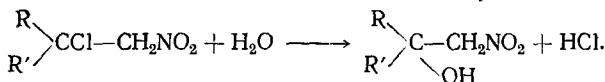


В случае дихлорнитропропана замещаются оба атома галоида⁸:



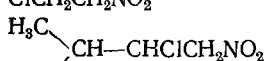
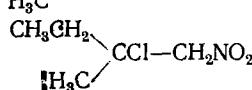
1-Нитро-2, 3, 3, 3-тетрахлорпропан при взаимодействии с аммиаком, *p*-толуидином и фенилгидразином дает соответствующие 2-аминопроизводные¹⁸⁹.

Исследование гидролиза β -галоиднитроалканов водными растворами спирта и диоксана показало, что реакция проходит согласно нуклеофильному механизму $S_N 2$ ^{8, 134, 190-193} с образованием нитроспиртов:

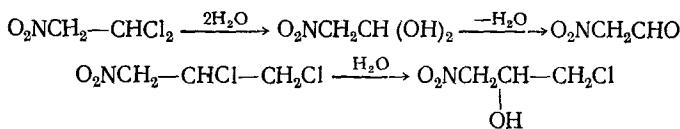


где: R=H, C₂H₅, *i*-C₃H₇; R'=H, CH₃.

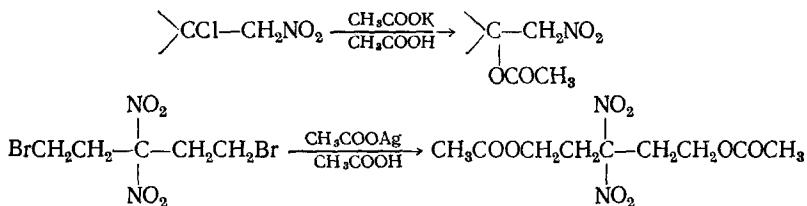
Скорость реакции гидролиза зависит от природы атома углерода, у которого находится галоид, и она снижается при переходе от первичного атома углерода к третичному, что наглядно иллюстрируется следующими данными⁸:

	Константа скорости гидролиза	
	в 75%-ном этаноле	75%-ном диоксане
ClCH ₂ CH ₂ NO ₂	7,15·10 ⁻⁵	5,27·10 ⁻⁵
	2,27·10 ⁻⁵	1,30·10 ⁻⁵
	0,25·10 ⁻⁵	0,21·10 ⁻⁵

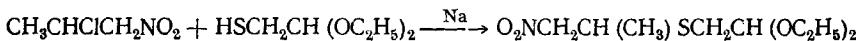
Атом галоида, находящийся в γ -положении по отношению к нитрогруппе, менее подвижен. Так, если в 1-нитро-2,2-дихлорэтане при гидролизе легко замещаются оба атома хлора, в 1-нитро-2,3-дихлорпропане гидролизуется лишь атом хлора в β -положении⁸:



При действии солей уксусной кислоты из галоиднитроалканов можно получить ацетаты соответствующих нитроспиртов^{8, 158, 194}:

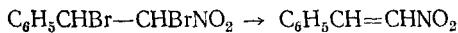


Реакция β -хлорнитросоединений с тиоспиртами и их производными в присутствии натрия приводит к образованию сульфидов^{129, 130}:



в. Дегалоидирование

Реакция дегалоидирования галоиднитроалканов изучена мало. В литературе описано только две реакции: 1, 2, 2-трихлор-1,2-дигромнитроэтан при нагревании выше 120° разлагается с отщеплением брома⁸⁵; 2-фенил-1,2-дигромнитроэтан при кипячении с цианистым калием превращается в β-нитростирол¹⁹⁵:



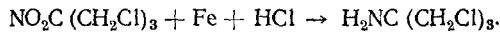
2. Реакции с участием нитрогруппы

a. Восстановление

Для превращения галоиднитросоединений в соответствующие галоидаминопроизводные можно использовать различные способы.

Коновалов¹⁰⁷ идентифицировал полученные нитропроизводные восстановлением в амины с помощью цинка и соляной кислоты.

Хорошие результаты дает восстановление с помощью железа и соляной кислоты¹³⁹:



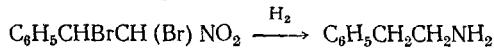
Для превращения галоиднитросоединений в галоидамины была также использована амальгама алюминия^{133, 188}.

Ряд авторов получали галоидаминосоединения из соответствующих нитропроизводных при восстановлении их с помощью хлористого олова и соляной кислоты^{6, 10, 133, 139, 196}.

Некоторые галоиднитросоединения были превращены в галоидамины путем катализического гидрирования над никелем Ренея^{8, 55, 65, 67, 197, 198}. При этом наряду с аминами получаются гидроксиламины. Отмечено, что некоторые фторнитросоединения можно превращать в аминосоединения с помощью алюмогидрида лития, не затрагивая связь C—F⁵⁷. Опубликовано сообщение об электролитическом восстановлении хлорнитросоединений в хлоралкиламины в среде спирт — вода в присутствии серной кислоты⁸.

При гидрировании 5-нитро-6-хлордещена-5 над PtO₂ в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия происходит одновременное превращение нитрогруппы в NHON-группу и замена атома хлора на водород¹⁵.

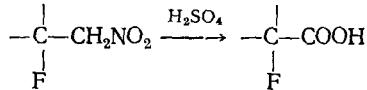
При гидрировании 1-нитро-1,2-дигром-2-фенилэтана над палладиевым катализатором наряду с восстановлением нитрогруппы происходит замена атомов брома на водород¹⁴⁸:



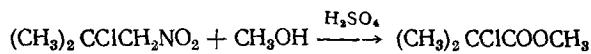
О восстановлении галоиднитросоединений см. также обзор Новикова, Иоффе и Тартаковского¹⁹⁹.

б. Действие минеральных кислот

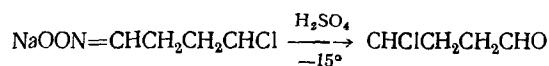
Галоиднитроалканы при действии минеральных кислот превращаются в соответствующие галоидопроизводные карбоновых кислот^{19–22, 105, 200}. Эта реакция настолько характерна для фторнитроалканов, что может служить удобным методом синтеза фторкарбоновых кислот²⁰⁰:



При обработке β -галоиднитроалканов алифатическими спиртами в присутствии сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4) образуются сложные эфиры²⁰¹:



Если в реакцию с кислотами вводить соли аци-форм галоиднитроалканов, то образуются галоидальдегиды^{109, 121}:

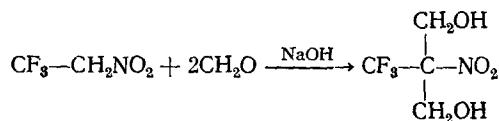


3. Прочие реакции

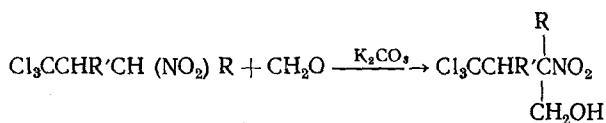
a. Реакции подвижного атома водорода

Для галоиднитроалканов, так же как и для незамещенных нитроалканов, характерны реакции, связанные с подвижностью атомов водорода, находящихся в α -положении к нитрогруппе.

Так, Куняняц, Герман и Рожков¹⁹⁸ при изучении конденсации трифторметил- и тетрафторнитроэтана с формальдегидом в присутствии щелочей получили с хорошими выходами фторнитроспирты:



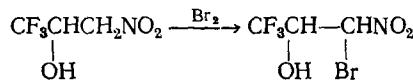
Подобным же образом в конденсацию с формальдегидом в присутствии щелочей вступают и хлорнитроалканы²⁰⁰



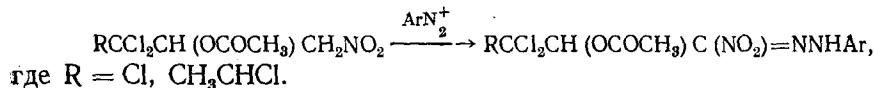
где $R = H, CH_3$; $R' = OCH_3, OC_2H_5, C_2H_5, C_4H_9$.

При проведении реакции в спиртовой среде и в том и в другом случае получаются соответствующие эфиры.

«Подвижный» атом водорода легко замещается на галоид⁷⁷:

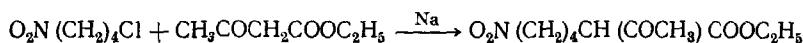


При действии арилдиазониевых солей на ацетаты галоиднитроспиртов происходит диазотирование²⁰²:

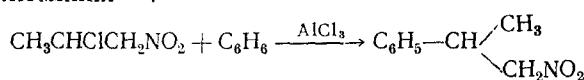


б. Реакции с образованием новых C—C-связей

Сайлз и Деджеринг¹²⁰ провели конденсацию 1-нитро-4-хлорбутана с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты в присутствии натрия:



1-Нитро-2-хлорпропан вступает в реакцию с бензолом в присутствии хлористого алюминия²⁰³:



IV. ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОИДНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Соединения, содержащие одновременно атомы галоида и нитрогруппы, представляют определенный интерес в силу их высокой физиологической активности²⁰⁰.

Имеется ряд работ, в которых указано, что хлорнитросоединения могут быть использованы в качестве инсектицидов^{18, 204–206}, фунгицидов^{57, 71}, бактерицидов^{58, 71, 207}, митицидов¹⁹⁴, гербицидов⁷¹.

При восстановлении продуктов присоединения спиртов к β-(трихлорметил)-нитроэтилену образуются амины; некоторые из них могут быть использованы в качестве антиспазмодиков¹⁹⁶.

1-Нитро-2-хлоролефины запатентованы в качестве фумигантов, селективных экстрагирующих агентов, растворителей целлюлозы, компонентов лаков^{94, 135}.

Краг и Эльмер²⁰⁷ взяли патент на использование соединений $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{R})\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{NO}_2$ (где R=H, или ацил, содержащий 2–3 атома C; R¹ и R²=H, CH₃ или C₂H₅) в качестве добавок (в количестве 0,05–15%) к смазкам для газотурбинных двигателей.

Эти же соединения применяют для разбавления и диспергирования масел²⁰⁸.

Имеется указание на применение бромнитропарафинов и олефинов как присадок к моторному топливу²⁰⁹.

Галоиднитроалканы применяют в качестве растворителей²⁴ и добавок к резиновым kleям¹¹¹.

Описано применение 1-нитро-3,3,3-трихлор-2-пропана как растворителя сополимеров акрилонитрила с винилацетатом и винилтиридином для окраски полимерного продукта органическими красителями¹⁹⁷.

Хлориды 2,2-динитропропанола и 2,2-динитропропандиола предложено применять как пластификаторы, растворители и взрывчатые компоненты¹⁴⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Севостьянова, Усп. химии, **31**, 1417 (1962).
- ✓ 2. W. Steinkopf, M. Kühne, Ber., **75**, 1323 (1942).
- ✓ 3. D. R. Goddard, J. Chem. Soc., **1958**, 1955.
- ✓ 4. C. M. Himmel, Am. pat. 2511915 (1950); C. A., **44**, 8360 (1950).
- ✓ 5. Ch. C. Price, C. A. Sears, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3275 (1953).
6. S. Bresadola, P. Canal, A. Nenz, E. Gallinella, Chim. e. Ind., (Milan), **45**, 937 (1963); C. A., **59**, 9771e (1963).
- ✓ 7. J. Ville, G. Dupont, Bull. Soc. chim. France, **1956**, 804; C. A., **51**, 1024b (1957).
8. J. Ville, Mem. Poudr., **41A**, 1 (1959); C. A., **57**, 16370 (1962).
- ✓ 9. H. Petri, Ztschr. anorg. Chem., **257**, 180 (1948).
10. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1064.
- ✓ 11. H. Brintzinger, K. Pfanzl, Ztschr. anorg. Chem., **255**, 325 (1947); **256**, 324 (1948).
- ✓ 12. H. Shechter, F. Conrad, A. L. Daulton, R. B. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3052 (1952).
- ✓ 13. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, Н. Ф. Пятаков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 914.
14. J. Freeman, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1712 (1957).
15. H. H. Schlubach, A. Graup, Ann., **627**, 28 (1959).

16. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Куняц, Усп. химии, **35**, 979 (1966).
17. А. М. Вильданская, К. Б. Ралль, А. А. Петров, ЖОРХ, **2**, 561 (1966).
18. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, ДАН, **96**, 773 (1954).
19. А. Я. Якубович, А. Л. Лемке, ЖОХ, **19**, 649 (1949).
20. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **28**, 3245 (1958).
21. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **27**, 2541 (1957).
22. К. А. Оглоблин, А. Потехин, ЖОХ, **31**, 2438 (1961).
23. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, ЖОХ, **24**, 2257 (1954).
24. R. N. Haszeldine, Англ. пат. 770618, 770619 (1957); C. A., **51**, 14790 (1957).
25. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1953**, 2075.
26. D. A. Vagg, R. N. Haszeldine, Там же, **1960**, 1151.
27. R. Reggott, R. Berger, С. г., **235**, 185 (1952).
28. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **29**, 264 (1959).
29. К. А. Оглоблин, В. Н. Каляхевич, А. А. Потехин, А. П. Семенов, ЖОХ, **34**, 170 (1964).
30. К. А. Оглоблин, М. А. Самарцев, ЖОХ, **33**, 3257 (1963).
31. К. А. Оглоблин, М. А. Самарцев, ЖОХ, **34**, 1530 (1964).
32. J. D. Park, Ап. Р. Stefani, Ам. пат. 3072705 (1960); C. A., **58**, 10771 (1963).
33. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОХ, **34**, 1522 (1964).
34. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОРХ, **1**, 1356 (1965).
35. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, Там же, **1**, 1361 (1965).
36. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, Там же, **1**, 27 (1965).
37. J. D. Park, А. Р. Stefani, J. R. Lacher, J. Org. Chem., **26**, 4017 (1961).
38. С. Н. Данилов, К. А. Оглоблин, ЖОХ, **22**, 2113 (1952).
39. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **22**, 2121 (1952).
40. М. Тиот, С. г., **204**, 647 (1937).
41. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **29**, 2006 (1959).
42. J. D. Park, А. Р. Stefani, G. H. Crawford, J. R. Lacher, J. Org. Chem., **26**, 3319 (1961).
43. И. Л. Куняц, Э. Г. Быховская, В. Н. Фокин, Я. М. Кисель, ДАН, **132**, 123 (1960).
44. S. Andreades, J. Org. Chem., **27**, 4163 (1962).
- ✓ 45. T. E. Stevens, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **80**, 338 (1958).
46. А. А. Петров, К. Б. Ралль, ЖОХ, **34**, 3621 (1964).
- ✓ 47. G. B. Bachman, T. J. Logan, K. R. Hill, N. W. Standish, J. Org. Chem., **25**, 1312 (1960).
48. G. B. Bachman, T. J. Logan, Ам. пат. 2933535 (1960); C. A., **54**, 18353c (1960).
49. M. Hauptchein, R. E. Oesterling, M. Breid, J. Org. Chem., **28**, 1281 (1963).
- ✓ 50. M. Hauptchein, R. E. Oesterling, Ам. пат. 3118004 (1962); C. A., **60**, 6745 (1962).
- ✓ 51. G. B. Bachman, T. J. Logan, J. Org. Chem., **21**, 1467 (1956).
52. G. B. Bachman, T. Hokama, Там же, **25**, 178 (1960).
53. G. B. Bachman, J. P. Chupp, Там же, **21**, 465 (1956).
54. L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], **34**, 547 (1898); C. 1898, **1**, 192.
55. S. Malkiel, J. Ph. Mason, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2515 (1942).
56. E. D. Chattaway, J. G. N. Drewitt, G. D. Parkes, J. Chem. Soc., **1936**, 1294.
57. A. N. Bates, D. M. Spencer, R. L. Wain, Ann. Appl. Biol., **51**, 153 (1963); C. A., **60**, 2269c (1964).
58. G. B. Bachman, N. W. Standish, Ам. пат. 2999118 (1959); C. A., **58**, 2331d (1962).
59. Франц. пат. 804589 (1936); C. A., **31**, 3505³ (1937).
60. Англ. пат. 473143 (1937); C. A., **32**, 1712⁷ (1938).
61. O. Nicodemus, O. Wulff, Ам. пат. 2123556 (1938); C. A., **32**, 6667³ (1938).
62. H. Shechter, F. Conrad, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2716 (1954).
63. F. D. Chattaway, J. G. Witherington, J. Chem. Soc., **1935**, 1178.
64. A. Dognow, F. Boberg, Ann., **578**, 113 (1952).
65. D. J. Cook, O. R. Pierce, E. T. McBee, J. Am. Chem. Soc., **76**, 83 (1954).
66. E. T. McBee, C. E. Hattaway, C. W. Roberts, Там же, **78**, 4053 (1956).
67. M. Compton, H. Higgins, L. Makbeth, J. Osborn, H. Burkett, Там же, **71**, 3229 (1949).
68. H. Shechter, D. E. Ley, E. B. Robertson, Там же, **78**, 4984 (1956).
69. E. T. McBee, D. J. Cook, O. R. Pierce, Ам. пат. 2997505 (1961); C. A., **56**, 320e (1962).
70. Чень Цин-Юнь, Н. Н. Гамбарян, И. Л. Куняц, ДАН, **133**, 1113 (1960).
71. D. T. Mowry, Ам. пат. 2591589 (1952); C. A., **48**, 11485 (1954).

72. В. А. Тартаковский, А. А. Онищенко, И. Е. Членов, С. С. Новиков, ДАН, **167**, 844 (1966).
73. F. Brower, H. Birkett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1082 (1953).
74. E. R. Bissel, J. Org. Chem., **26**, 5100 (1961).
75. И. Л. Куняинц, Б. Л. Дяткин, А. В. Фокин, В. А. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1425.
76. В. А. Комаров, Н. Н. Сорокин, Авт. свид. СССР 166664 (1963); Бюл. изобрет. и тов. зн., **23**, 18 (1964).
77. А. В. Фокин, В. А. Комаров, И. Н. Сорокин, С. М. Давыдова, ЖВХО им. Менделеева, **10**, 354 (1965).
78. И. Л. Куняинц, А. В. Фокин, ДАН, **111**, 1035 (1956).
79. И. Л. Куняинц, А. В. Фокин, ДАН, **112**, 67 (1957).
80. M. Naurtschein, R. E. Oesterling, J. Org. Chem., **28**, 1279 (1963).
81. И. Л. Куняинц, А. В. Фокин, В. А. Комаров, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 709 (1962).
82. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ДАН, **136**, 1075 (1961).
83. Г. Х. Камай, А. Д. Николаева, В. С. Николаев, Р. Каримов, Тр. КХТИ, **30**, 120 (1962).
84. E. C. Kooyman, E. Farenhorst, E. G. Werner, Rec. trav. chim., **70**, 689 (1961).
85. G. B. Bachman, C. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2987 (1958).
86. А. В. Фокин, Ю. М. Косярев, И. Н. Сорокин, К. В. Фросина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1772.
87. H. Biltz, E. Kedesdy, Ber., **33**, 2190 (1900).
88. H. Biltz, Ber., **30**, 1200 (1897).
89. E. Ott, W. Bossaler, Ber., **76**, 88 (1943).
90. Ю. В. Басков, В. В. Перекалин, ЖОрХ, **1**, 236 (1965).
91. W. Fogt, K. Gehrtmann, Пат. ФРГ 1103917 (1961); С. А., **56**, 1345 (1962).
92. H. Biltz, Ber., **35**, 1533 (1902).
93. H. Johnstone, Ам. пат. 3054828 (1960); С. А. **58**, 3315e (1963).
94. E. C. Kooyman, J. Overhoff, Ам. пат. 2473341 (1949); С. А., **43**, 6646 (1949).
95. Англ. пат. 637252 (1950); С. А., **44**, 8360 (1950).
96. Датск. пат. 679261 (1951); С. А., **45**, 10478 (1951).
97. А. Д. Николаева, Е. В. Редькина, Г. Камай, Тр. КХТИ, **23**, 243 (1957).
98. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, ЖВХО им. Менделеева, **8**, 237 (1963).
99. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. Н. Макаров, ЖОХ, **33**, 3382 (1963).
100. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. Н. Макаров, ЖОХ, **33**, 3384 (1963).
101. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. Н. Макаров, ЖОХ, **33**, 3386 (1963).
102. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, С. Н. Макаров, В. Г. Ткачев, ЖОХ, **33**, 3388 (1963).
- ✓ 103. А. И. Титов, ДАН, **149**, 330 (1963).
104. И. Л. Куняинц, А. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1946.
105. М. И. Куняинц, А. С. Герман, И. Н. Рожков, Там же, **1963**, 1950.
106. И. Л. Куняинц, Б. А. Дяткин, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, В. А. Комаров, ЖВХО им. Менделеева, **8**, 709 (1963).
107. М. И. Коновалов, ЖРФХО, **36**, 220 (1904).
108. М. И. Коновалов, ЖРФХО, **38**, 607 (1906).
109. H. Shechter, F. Copland, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3371 (1950).
110. E. T. McBee, H. B. Hass, J. M. Robinson, Там же, **72**, 3579 (1950).
111. Ш. В. Алиев, Р. Н. Дегтяренко, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, **1958**, № 5, 109.
112. H. Wieland, E. Sakellarios, Ber., **52**, 898 (1919).
113. Н. В. Hass, A. G. Susic, R. L. Heider, J. Org. Chem., **15**, 8 (1950).
114. В. Т. Катаев, Сообщ. о научн. работах ВХО им. Менделеева, **1955**, № 2, 49.
115. L. Clapp, J. Brown, Z. Zeffel, J. Org. Chem., **15**, 1043 (1950).
116. H. Kondo, H. Kataoka, V. Baba, Ann. Rept. ITSUULab., **1953**, № 4, 20; С. А., **50**, 11982 (1956).
117. P. Askenasy, V. Meyer, Ber., **25**, 1701 (1992).
118. E. T. McBee, E. F. Riley, Ам. пат. 2337912 (1943); С. А., **38**, 3295 (1944).
119. E. F. Riley, E. T. McBee, Abstr. St. Louis Meeting. Am. Chem. Soc., April, 1941.
120. D. C. Sayles, E. F. Degering, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3161 (1949).
121. A. Egg, Chem. Listy, **50**, 668 (1956).
122. L. Henrige, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], **33**, 115 (1896); С., **1897**, 1, 741.
123. L. Henrige, С. г., **120**, 1265 (1895); С., **1895**, II, 156.
124. L. Henrige, Rec. trav. chim., **17**, I (1898); С., **1898**, I, 926.
125. L. Henrige, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], **37**, 162 (1899); С., **1899**, I, 1154.
126. A. Shaw, Там же, [3], **34**, 1019 (1898); С., **1898**, I, 439.

127. J. Pauwels, Там же, [3], 34, 645 (1898); C., 1898, I, 193.
128. T. Moussett, Там же, 1901, 622; C., 1902, 1, 399.
129. C. A. Grob, H. von Sprecher, *Helv. chim. acta*, 35, 902 (1952).
130. C. A. Гроб, Ам. пат. 2545433 (1951); C. A., 46, 3085 (1952).
131. A. F. Childs, L. J. Golsworthy, G. F. Harding, S. G. P. Plant, G. A. Weeks, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2320.
132. Sh. P. Ling o, Ам. пат. 2397358 (1946); C. A., 40, 3766 (1946).
133. H. Kleineller, *Ber.*, 62, 1582 (1929).
134. M. Simonetta, G. Favini, *Atti accad. naz. Lincei*, 14, 119 (1953); C. A., 48, 2568 (1954).
135. O. Schick, Герм. пат. 856889; C. A., 52, 9191 (1958).
136. J. P. Fourneau, *Bull. Soc. chim. France*, 7, 603 (1940); C. A., 36, 2845 (1942).
137. P. Nikolinski, J. Mladenov, S. Dramov, M. Terelikyan, *Godisnik Khim. Teknol. Inst.*, 6, 95 (1959); C. A., 56, 3336c (1962); РЖХим., 1962, 14Л18.
138. T. Urbanski, R. Kolinski, *Roczn. chem.*, 30, 201 (1956).
139. G. Fort, A. McLean, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1902.
140. С. С. Новиков, В. М. Беликов, Л. В. Епишина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1111.
141. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, Там же, 1960, 1026.
142. G. B. Bachman, Ам. пат. 3169150 (1963); C. A., 62, 14500d (1965).
143. G. B. Bachman, R. O. Downs, Ам. пат. 3054829 (1961); C. A., 58, 2370g (1963).
144. Н. Я. Демьянов, *ЖРФХО*, 30, 898 (1898).
145. O. Piloty, O. Ruff, *Ber.*, 30, 2057 (1897).
146. Бельг. пат. 643786 (1963); C. A., 63, 13077 (1965).
147. P. Nouble, W. Reed, F. Borgardt, Ам. пат. 3180899 (1962); C. A., 63, 11359e (1965).
148. T. M. Benziger, R. R. Rohwer, Ам. пат. 3207796 (1964); C. A., 63, 14703a (1965).
149. L. Непту, G. r., 123, 311 (1896); C., 1896, II, 629.
150. E. L. Pattison, W. J. Cott, W. C. Howell, R. W. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3484 (1956).
151. T. S. Work, *J. Chem. Soc.*, 1946, 194.
152. T. S. Work, Там же, 1946, 197.
153. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 233.
154. H. Dreyfus, Ам. пат. 2345701 (1944); C. A., 38, 4620 (1944).
155. H. Schechter, L. Zeldin, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1276 (1951).
156. L. Herzog, K. Klager, H. Gold, *J. Org. Chem.*, 23, 1809 (1958).
157. L. Herzog, Ам. пат. 3000969 (1957); C. A., 58, 4618 (1962).
158. R. M. Scribner, Ам. пат. 3057931 (1959); C. A., 58, 6694c (1963).
159. В. А. Тартаковский, Б. Г. Грибов, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1074.
160. E. B. Hodge, Ам. пат. 2370540 (1945); C. A., 39, 3549³ (1945).
161. E. B. Hodge, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2006 (1948).
162. H. D. Anspron, Ам. пат. 3041379 (1950); C. A., 57, 13618b (1962).
163. R. N. Boyd, R. H. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3737 (1953).
164. R. Scholl, G. Mataiopoulos, *Ber.*, 29, 1550 (1896).
165. R. N. Haszeldine, *Англ. пат.* 770619 (1957); C. A., 51, 14790 (1957).
166. Р. А. Беккер, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнуниэнц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 194.
167. Г. А. Швехгеймер, М. Л. Шульман, *ЖОРХ*, 2, 560 (1966).
168. M. N. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2544 (1946).
169. M. N. Gold, Ам. пат. 2414595 (1947); C. A., 41, 4166g (1947).
170. Англ. пат. 593109 (1947); C. A., 44, 653e (1950).
171. P. Pfeiffer, *Ber.*, 47, 1755 (1914).
172. D. E. Woggall, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2841 (1938).
173. D. E. Woggall, J. Finkel, Там же, 61, 2969 (1940).
174. D. E. Woggall, H. T. Wolosinski, Там же, 62, 2449 (1940).
175. R. Scholl, M. Вренеисен, *Ber.*, 31, 642 (1898).
176. W. E. Parham, J. L. Bleasdale, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4664 (1951).
177. В. В. Перекалин, О. М. Лerner, *ДАН*, 129, 1303 (1959).
178. А. А. Петров, К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская, *ЖОРХ*, 1, 240 (1965).
179. L. S. Smith, V. A. Engehardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2671 (1949).
180. L. J. Smith, V. A. Engehardt, Там же, 71, 2676 (1949).
181. L. S. Smith, *Chem. Revs.*, 23, 255 (1938).
182. P. G. Bay, Ам. пат. 3100805 (1962); C. A., 60, 421b (1964).
183. P. G. Bay, Ам. пат. 3100806 (1962); C. A., 60, 421c (1964).

184. L. J. Smith, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3412 (1956).
185. А. С. Сокова, Д. И. Юрченко, В. В. Перекалин, ЖОРХ, **1**, 1707 (1965).
186. В. А. Тартаковский, Б. Г. Грибов, И. А. Севастьянова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1624.
187. Пат. ФРГ 1188082 (1962); C. A., **62**, 13152 (1965).
188. A. P. Fourneau, Bull. Soc. chim. France, **11**, 141 (1944); C. A., **40**, 24397 (1946).
189. H. Irving, J. Chem. Soc., **1936**, 797.
190. M. Simonetta, G. Favini, Atti accad. naz. Lincei, **14**, 268 (1953); C. A., **47**, 10974^e (1953).
191. M. Simonetta, G. Favini, Atti accad. naz. Lincei, **17**, 375 (1954); C. A., **49**, 10832 (1955).
192. M. Simonetta, G. Favini, Atti accad. naz. Lincei, **18**, 636 (1955); C. A., **50**, 4600 (1956).
193. S. Carrà, P. Beltrane, Gazz. chim. Ital., **91**, 504 (1961); C. A., **56**, 15339d (1962).
194. L. Herzog, Ам. пат. 3000933 (1957); C. A., **56**, 1346a (1962).
195. H. Brintzinger, A. Scholz, Ber., **83**, 141 (1950).
196. J. Thompson, S. Louloudes, F. Fulmer, F. Evans, H. Burkett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5006 (1953).
197. H. DeWitt, Англ. пат. 2732359 (1956); РЖХим., **1958**, 9822.
198. И. Л. Кунянц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1630.
199. С. С. Новиков, В. А. Тартаковский, С. Л. Иоффе, Усп. химии, **35**, 43 (1966).
200. J. Colonge, G. Lartigau, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 738.
201. C. M. Himel, Ам. пат. 2525353 (1950); C. A., **45**, 2017^e (1951).
202. F. D. Chataway, J. G. Drewitt, G. D. Parkers, J. Chem. Soc., **1936**, 1693.
203. И. Романова, Сб. студ. работ Среднеаз. гос. ун-та им. Ленина, **1954**, № 8, 49.
204. H. B. Hass, A. C. Whitaker, Ам. пат. 2447504 (1948); C. A., **43**, 3024i (1949).
205. V. Mark, Ам. пат. 2771470 (1956); C. A., **51**, 6686 (1957).
206. F. Beran, V. Prey, H. Böhm, Mitt. Chem. Forsch. Inst. Wirt. Österreich., **6**, 54 (1952); C. A., **46**, 9766^e (1952).
207. T. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 617 (1954).
208. R. N. Krug, O. C. Elmer, Ам. пат. 2844538 (1958); C. A., **52**, 19115d (1958).
209. J. C. Boad, H. R. Dittmar, Ам. пат. 182252 (1958); C. A., **52**, 7680d (1958).

Институт органической химии
АН СССР, Москва
