

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 тетраоксида 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 дегидрогалогенирования, дегалоидирования, а также реакции, связанные с замещением атома галоида.

В статье приводятся также работы по превращениям галоиднитросоединений с участием нитрогруппы. Дается 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 гидроксильной группы 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,

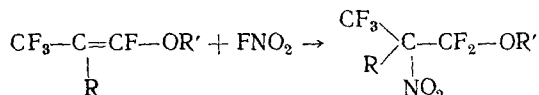
представляют собой довольно большую группу веществ, резко отличающихся по способам получения и свойствам от галоиднитросоединений, у которых галоид и нитрогруппа находятся у разных атомов углерода¹.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОИДНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Нитрогалогенирование непредельных соединений

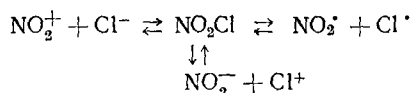
а. Присоединение галоидных нитрилов к непредельным соединениям

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

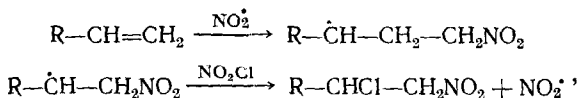


где R=F, CF₃; R'-алкил.

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}:



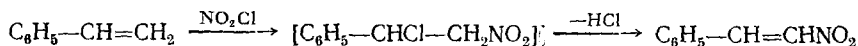
Однако в слабополярных средах нитрилхлорид большей частью диссоциирует с образованием свободных радикалов¹². Этим можно объяснить тот факт, что в образующихся хлорнитросоединениях нитрогруппа присоединена к крайнему углеродному атому двойной связи независимо от электронных свойств заместителей:



где R=алкил, CH₃OCO, CN, —COOH, —C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, галоид.

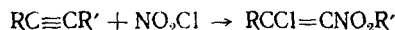
В результате первичной атаки радикалом хлора образуются дихлориды.

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-нитростирол, образование которого происходит, по его мнению, по схеме:



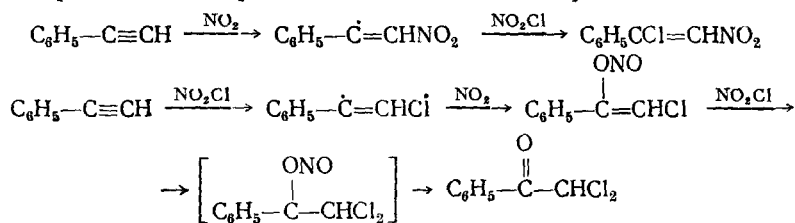
Выделение в ряде случаев 2-хлорнитритов и псевдонитрозитов^{5, 9} говорит о том, что либо частично хлористый нитрил реагирует по гетеролитическому механизму, либо радикал NO₂ атакует углеродный атом с образованием связи —C—ONO.

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



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

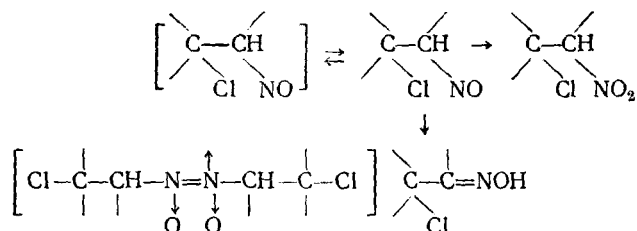
Фримен и Эммонс ¹⁴ из продуктов реакции фенилацетилена и хлористого нитрила выделили кроме α -хлор- β -нитростирола α, α -дихлорацетофенон и предложили вероятный механизм его образования:



Взаимодействие хлористого нитрила с диеновыми углеводородами мало изучено ^{4, 17}. При действии NO_2Cl на дивинил, изопрен, пиперилен, 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 Марковникова ¹⁸⁻³⁷. Первичный продукт реакции присоединения — неустойчивый мономерный нитрозохлорид может далее превращаться по трем главным направлениям ²⁹: 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 хлорнитрозообразования превращаться в димер и от устойчивости димерной формы.

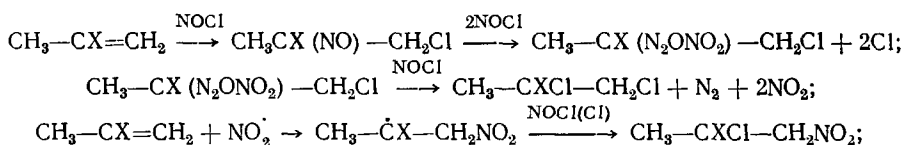
Наличие электроакцепторных атомов и групп у соседнего с нитрозогруппой атома углерода понижает электронную плотность связи $-\text{N}=\text{N}-$ и способствует диссоциации димера в мономерные молекулы и наоборот, электронодонорные заместители увеличивают прочность димера.

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 нитрозохлориды 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.

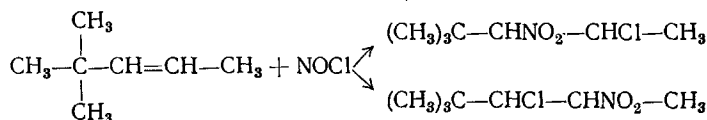
Присоединение NOCl происходит в соответствии с поляризацией двойной связи. Таким образом реагируют хлористый аллил, хлористый винил, трихлорэтилен¹⁹, 2-хлорпропен³³, метилметакрилат, 3, 3-трихлорметилпропен, 2-нитропропен³⁴ и метилакрилат³⁵.

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

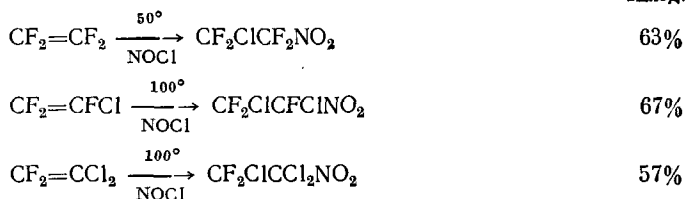


где X = Cl, COOCH₃, NO₂, CCl₃.

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



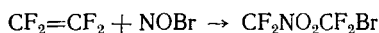
Хлористый нитрозил реагирует с тетрафторэтиленом, трифторхлорэтиленом и несимметричным дифтордихлорэтиленом при пропускании через нагретую стеклянную трубку с образованием нитросоединений²⁵:



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

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

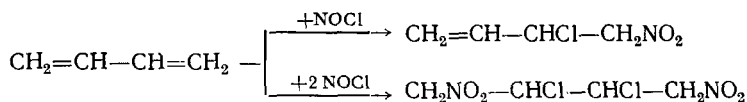
нитрозосоединения, дихлориды, хлорнитро- и динитрозосоединения³⁷. Аналогичные результаты получены при использовании NO вместо NOCl^{32, 42}. По-видимому, в этом случае первой стадией реакции является образование NOCl из NO и хлорного железа. Менее изучено присоединение к непредельным соединениям бромистого и фтористого нитрозилов. Известна лишь одна реакция бромистого нитрозила²⁴⁻²⁶:



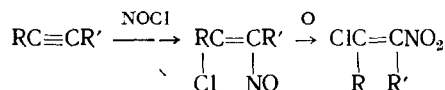
Тетра- и трифторэтилен, фтористый винилиден легко реагируют с фтористым нитрозилем, но среди продуктов реакции не найдены нитросоединения. Перфторпропилен взаимодействует с FNO только при 150°. В присутствии катализатора CaSO₄ выход нитроалканов незначителен, а без катализатора образуются исключительно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

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

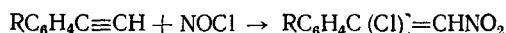
Диеновые углеводороды, в зависимости от молярного соотношения реагентов, присоединяют одну или две молекулы хлористого нитрозила²². Так, диаллил с NOCl образует 6-нитро-5-хлоргексен, 1,6-динитро-2,5-дихлоргексан, а также 5,6-дихлоргексен-1 и 1,2,5,6-тетрахлоргексан, т. е. двойные связи реагируют совершенно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



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



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



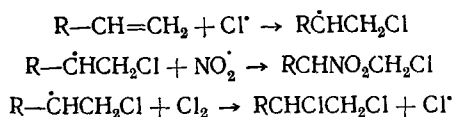
где R=H, CH₃-*p*, Cl-*p*, *o*; NO₂-*p*, *m*

в. Нитрогалогенирование предельных соединений смесями N₂O₄ + Hal

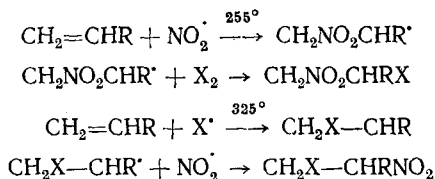
Строение продуктов реакции нитрогалогенирования олефинов смесями N₂O₄ + Hal₂ (Hal=Cl, Br, I) во многом зависит от условий реакции, строения исходного олефина и природы галогена⁴⁵⁻⁵².

При проведении реакции в паровой фазе преобладают свободно-радикальные процессы^{47, 53}, так как в этих условиях N₂O₄ и X₂ диссоциируют на радикалы: N₂O₄ ⇌ 2NO₂·, X₂ ⇌ X· + X·, где X=Hal.

При этом радикалом, инициирующим реакцию, может быть как NO₂·, 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):

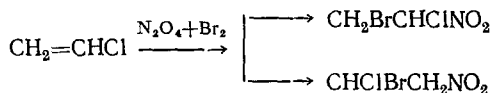


Хлористый и бромистый винил с $N_2O_4 + Cl_2$ и $N_2O_4 + Br_2$ реагируют по-разному при изменении температуры реакции от 250 до 325°⁴⁷:

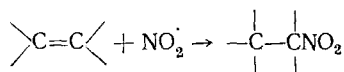


где $R=Cl, Br$. Различный ход реакции объясняется изменением активности радикалов $NO_2\cdot$ и $X\cdot$ с ростом температуры.

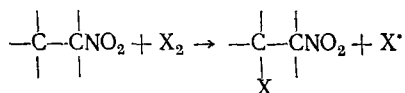
Иногда изменение соотношения реагентов олефин — $N_2O_4 + X_2$ приводит к изменению характера присоединения⁴⁸:



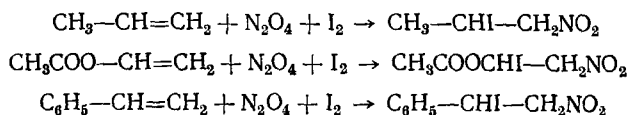
Жидкофазное нитрогалогенирование непредельных соединений идет, как правило, по радикальному механизму⁴⁵⁻⁵⁰. При этом инициатором реакции является радикал $NO_2\cdot$:



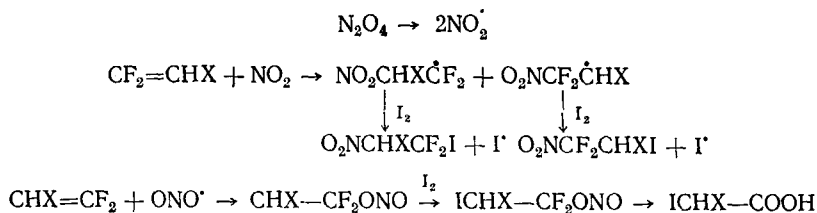
Образующийся нитроалкильный радикал «захватывается» галоидом:



Так, например,

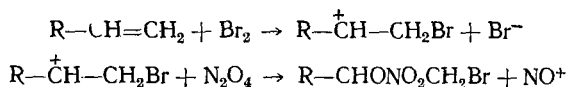


Особенно хорошо свободнорадикальный механизм объясняет реакции фторолефинов со смесью $N_2O_4 + I_2$ ^{48, 49}:



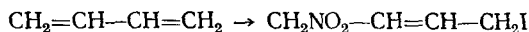
где $X=H, F$, перфторалкил.

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:

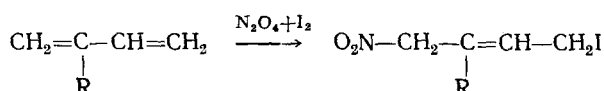


Стивенс и Эммонс⁴⁵ объясняют этот факт тем, что в реакцию вводится большой избыток N_2O_4 .

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



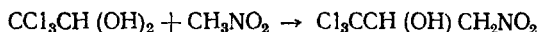
В случае замещенных бутadiенов атака NO_2 -радикалов направляется преимущественно на наиболее обогащенные электронами углеродные атомы:



где $R=CH_3, Cl$.

2. Конденсация нитроалканов с галоидкарбонильными соединениями

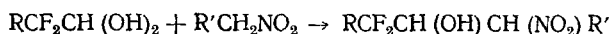
Реакция конденсации нитроалканов с галоидкарбонильными соединениями исследована сравнительно мало⁵⁴⁻⁷³. Впервые она была изучена Анри на примере хлоральгидрата с нитрометаном в присутствии поташа⁵⁴:



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

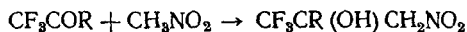
Конденсация хлоральгидрата с нитрометаном проходит практически с количественным выходом и несколько хуже с другими нитроалканами. Проведение этой реакции в паровой фазе привело к противоположным результатам — лучший выход получен с нитробутаном⁵⁸.

Труднее вступают в реакцию конденсации моно- и дихлорацетальдегид и бромацетальдегид⁵⁹⁻⁶². Фторзамещенные альдегиды также вступают в реакцию конденсации с нитроалканами в присутствии щелочных катализаторов^{59-66, 68, 69}:



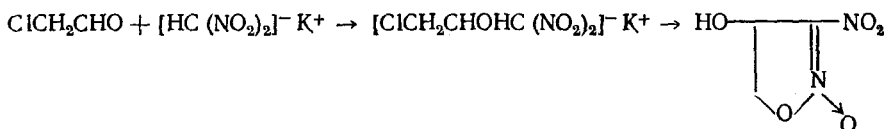
где $R=F, C_2F_5$; $R'=H, CH_3, C_2H_5$.

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



где $R=CH_3, C_2H_5, CF_3$.

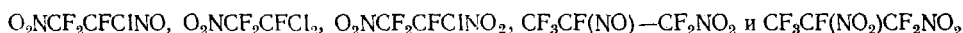
При конденсации калиевой соли динитрометана с гидратом хлорацетальдегида получен продукт самопроизвольной циклизации N-окись 4-окси-3-нитроизоксазолина вместо ожидаемой калиевой соли γ -хлор- β -оксидинитропропана⁷²:



3. Нитрование галоидпроизводных алифатических углеводов

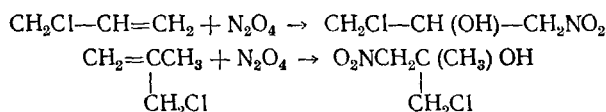
а. Нитрование окислами азота

При действии окиси азота на трифторхлорэтилен и гексафторпропан получаются в небольших количествах нитропроизводные⁴²:

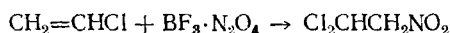


Присоединение двуокиси азота к галоидолефинам идет по свободно-радикальному механизму с образованием динитропроизводных галоидалканов. Это показано многочисленными работами по присоединению N_2O_4 к трибромэтилену⁶⁴, тетрафтор- и тетрабромэтиленам⁶⁵, тетрафторэтилену^{64, 66-70}, хлортрифторэтилену^{24, 66, 71} и гексафторпропену⁶⁹. Наряду с галоиднитроалканами наблюдается образование галоиднитронитритов, которые при последующем гидролизе дают галоидсодержащие нитроспирты⁷⁴⁻⁸⁷, нитрокарбоновые кислоты⁷⁸⁻⁸⁰ или нитрокетоны⁸¹.

В некоторых случаях происходит преимущественное образование нитроспирта⁸²⁻⁸⁴:

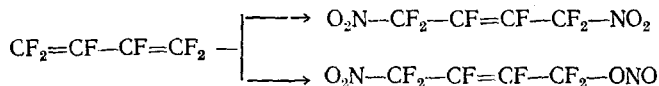


Бахман и Фогт⁸⁵ при действии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ на хлористый винил при 0° в хлорформе получили 2,2-дихлорнитроэтан:



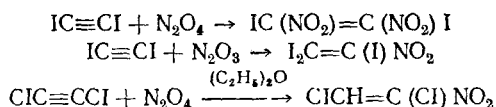
Авторы объясняют образование этого продукта окислительной деструкцией части хлористого винила.

При нитровании перфторбутадиена N_2O_4 получается 1,4-динитроперфторбутен-2 и нитрит 1-нитроперфторбутен-2-ола⁸⁶:

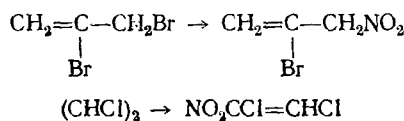


Нитрит при гидролизе превращается в γ -нитроперфтормасляную кислоту, а при обработке спиртами или аммонолизе дает эфиры этой кислоты или амид.

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

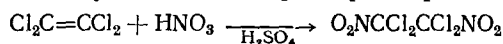


Продукты замещения атомов галоида и водорода получены при нитровании N_2O_4 соответственно 2,3-дибромпропена-1⁹⁰ и дихлорэтилена⁹¹:

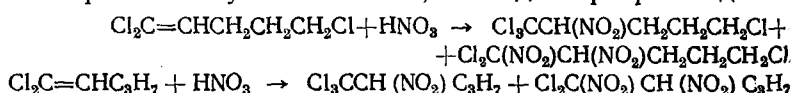


б. Нитрование галоидалкенов и галоидалканов азотной кислотой и другими кислотами

Нитрование галоидалкенов 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 галоиднитроалкены. Процесс нитрования осложняется побочными реакциями окисления. При действии смеси концентрированных азотной и серной кислот на тетрахлорэтилен получают 1,2-динитротетрахлорэтан ⁹²:



При нитровании 1,5,5-трихлорпентена или 1,1-дихлорпентена азотной кислотой Захаркин ¹⁰ получил как моно-, так и динитропроизводные:

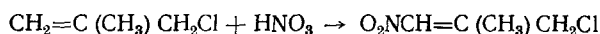


Автор считает, что образование 1,1,1-трихлор-2-нитроалканов может быть объяснено взаимодействием HCl (образующегося при окислении $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}$ -группы) с азотной кислотой ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$), присоединением хлористого 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.

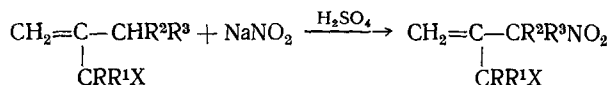
Трихлорэтилен при кипячении с избытком азотной кислоты превращается с хорошим выходом в нитротрихлорэтилен ⁹³.

Тетраиодэтилен под действием дымящей азотной кислоты или ее смеси с серной кислотой дает 1,2,2-трииоднитроэтилен ⁸⁷.

Коойман и Оверхофф ⁹⁴ провели нитрование хлоролефинов азотной кислотой таким образом, что двойная связь в исходных олефинах не была затронута:

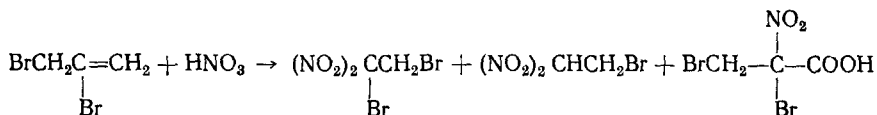


Запатентован метод нитрования олефинов смесью нитрита натрия и разбавленной серной кислоты ^{95, 96}:



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

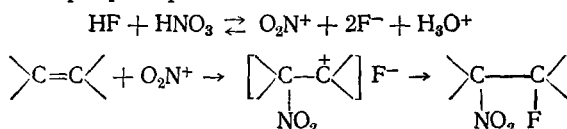
В результате реакции 2,3-дибромпропилена с азотной кислотой в дихлорэтано при 40—50° образуется смесь трех продуктов ⁹⁷:



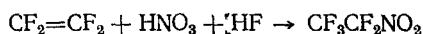
Продукты окисления галоидолефинов нитрующей смесью получили Мартынов и сотр. ⁹⁸⁻¹⁰². Ими выделены галоиднитроокислоты и их хлорангидриды.

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

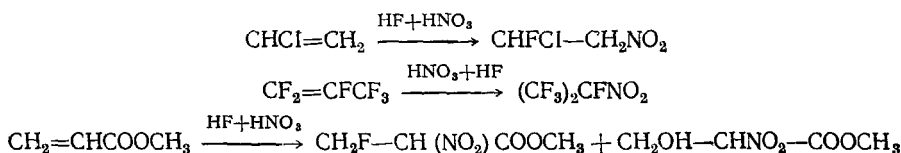
методов получения фторнитроалканов:



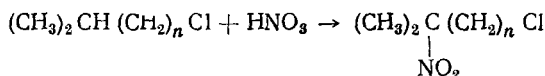
Эта реакция впервые была осуществлена на примере тетрафторэтилена¹⁰³:



Изучение нитрофторирования несимметричных галоидолефинов показало, что ориентация присоединения определяется полярностью двойной связи¹⁰³⁻¹⁰⁶:



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}:

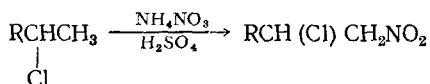


где $n=1,2$.

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:

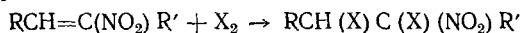


где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

4. Галоидирование нитросоединений

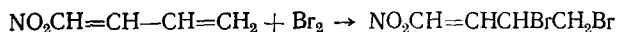
а. Галогенирование нитроолефинов

Непредельные нитросоединения (в растворителе) на холоде или при нагревании присоединяют хлор или бром по месту двойной связи с образованием дигалогенопроизводных¹¹²⁻¹¹⁷. 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 свете¹¹⁵.

В 1-нитробутадиене ¹¹⁴ двойная связь, сопряженная с нитрогруппой, дезактивирована, и при действии брома на 1-нитробутадиен при $-10 \div +18^\circ$ происходит присоединение только одной молекулы брома с образованием дибромидов с выходом 99%:

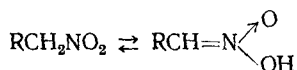


Так как нитрогруппа является сильным электроноакцептором, электрофильное присоединение брома к β -нитростиролу затруднено, и поэтому для проведения этой реакции необходимо нагревание реакционной смеси в хлороформе ¹¹⁶.

б. Галогидирование нитроалканов

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

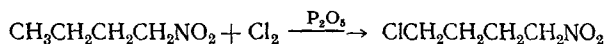
Бромирование дает те же продукты, что и в присутствии оснований, т. е. α -бромнитросоединения. Авторы считают, что такие вещества как пятиокись фосфора, смещая равновесие реакции



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 -бромнитроалкана.

Сайлз и Деджеринг ¹²⁰ описали хлорирование нитробутана при облучении УФ светом в присутствии P_2O_5 , причем, по их данным, образуется только 1-нитро-4-хлорбутан:

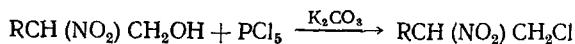


Однако Эрм ¹²¹ при хлорировании нитробутана в аналогичных условиях получил, кроме того, 1-нитро-3-хлорбутан. Он считает, что протекающие реакции зависят, в основном, от интенсивности облучения УФ светом.

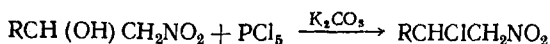
5. Замена гидроксильной группы на галоид в нитроспиртах

Гидроксильная группа нитроспиртов, как и в случае простых алифатических спиртов, может быть замещена на галоид при взаимодействии их с галоидангидридами кислот фосфора и серы ¹²²⁻¹⁴⁸. 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 $\text{R}=\text{CH}_3, \text{CCl}_3$.

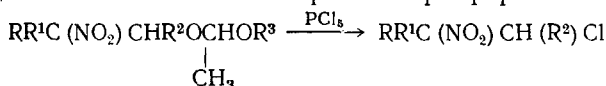
Аналогично были приготовлены и другие β -хлорнитроалканы ^{126–130}.

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 нитроспиртов ¹³³. Три-(бромметил)-нитрометан Кляйнфеллер синтезировал бромированием нитроизобутилглицерина элементарным бромом в присутствии красного фосфора ¹³³. Характер образующихся при этом побочных продуктов аналогичен со случаями хлорирования.

Более удобным методом замещения гидроксильной группы на атом хлора является обработка нитроспиртов хлористым тионилем в присутствии пиридина. Этим способом получены следующие хлорнитросоединения — $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CHClCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$ ¹³²; $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{O}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ¹³⁸; $\text{O}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ¹³⁹; $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ¹⁴⁸; $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CHClCH}_3$ ¹⁴⁶ и $(\text{O}_2\text{N})_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ ¹⁴⁷.

Новиков с соотр. 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 сульфитов ¹³³.

Галоиднитроалканы могут быть приготовлены из ацеталей нитроспиртов при действии на них пятихлористого фосфора ¹⁴¹:



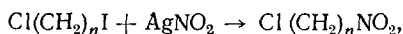
где $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , NO_2 ; $\text{R}^1=\text{H}$, Br , CH_3 , NO_2 ; $\text{R}^2=\text{H}$, CH_3 ; $\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$. Бахман ^{142, 143} показал, что β -бромнитроалканы образуются при действии трехбромистого фосфора на нитроспирты в среде диметилформамида. Таким путем были получены три (бромметил)-нитрометан, 2-нитро-2-метил-1,3-дибромпропан, 1-нитро-2-бромбутан, 2-нитро-1-бромпропан и 1-(1-нитроциклогексил)-1-бромэтан.

Ранние попытки Демьянова ¹⁴⁴ получить трибромид из нитроизобутилглицерина при помощи PBr_5 и 2-нитро-2-метил-1,3-дибромпропан из нитроизобутилглицерина 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 аминоизобутилглицерин ¹⁴⁵.

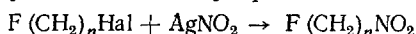
6. Обменная реакция полигалоидалкенов с нитритами металлов

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



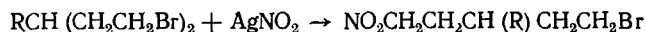
где $n=2, 3$.

Ряд α , ω -нитрофторалканов был синтезирован взаимодействием соответствующих α , ω -бромфтор- или α , ω -иодфторалканов с нитритом серебра ¹⁵⁰:



где $\text{Hal}=\text{Br}$, 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-дибромпентаном¹⁵¹ и 1,5-дибром-3-пропилпентаном¹⁵² при комнатной температуре и получил соответствующие α , ω -нитробромалканы:



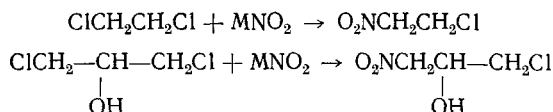
где $\text{R}=\text{H}$, C_3H_7 .

Аналогично из 1,2-дибромпропена-2 был получен 1-нитро-2-бромпропен-2⁹⁰.

Фрейдлина, Кост и Несмеянов¹⁵³ получили из 1,1,3-трихлорпропилена и нитрита серебра 3-нитро-1,1-дихлорпропилен, используя различную подвижность атомов хлора:

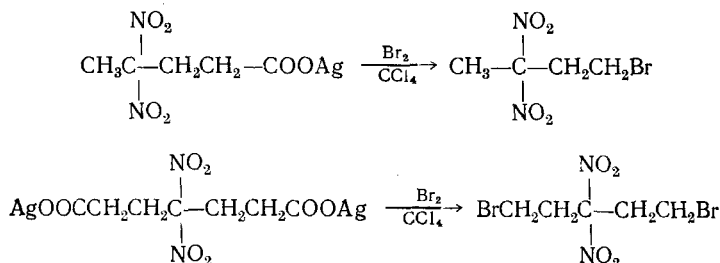


В 1944 г. был запатентован способ получения галоиднитросоединений реакцией полигалоидсоединений с нитритами щелочных или щелочноземельных металлов в водном этиловом спирте¹⁵⁴:

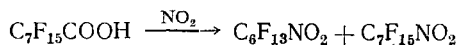


7. Замена карбоксильной группы на атом галоида и нитрогруппу

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

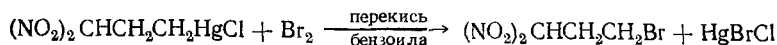


Скрибнер¹⁵⁸ показал, что перфторкарбоновые кислоты под действием двуокиси азота превращаются в перфторнитроалканы:



8. Синтез γ -бромдинитросоединений

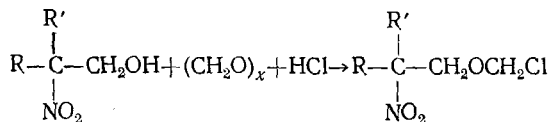
Новиков, Грибов и Тартаковский¹⁵⁹ разработали новый метод синтеза γ -бромдинитросоединений, который заключается во взаимодействии ртутипроизводных нитроалканов с бромом:



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

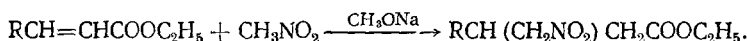
9. Другие методы

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



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

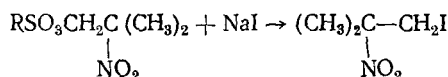
Нитрометан в присутствии метилата натрия присоединяется к сложным эфирам α, β -непредельных фторзамещенных кислот с образованием функциональных фторнитросоединений⁶⁵:



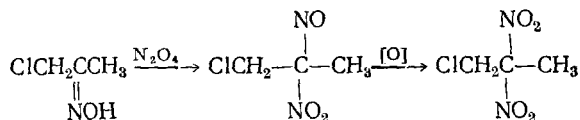
где $\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7$.

Присоединением бромнитрсформа к метилвинилкетону получен бромнитропентанон¹⁶².

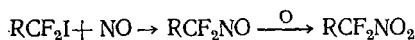
Бойд и Хансен¹⁶³ получили 2-нитро-2-метилюдипропан при кипячении 2-нитро-2-метилпропиловых эфиров арилсульфокислот с иодистым натрием в ацетоне:



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

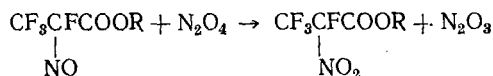


Нитрозопергалоидалканы, полученные при облучении смеси окиси азота и моноидпергалоидалкана УФ светом, при окислении Cr_2O_3 , PbO_2 или Mn_2O_7 превращаются в галоиднитросоединения¹⁶⁵:



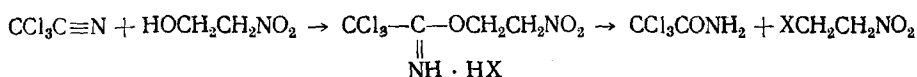
где $\text{R} = \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$.

Князянц 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 галоиднитроалканы ¹⁶⁷:



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

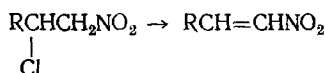
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОИДНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Реакции с участием атомов галогена

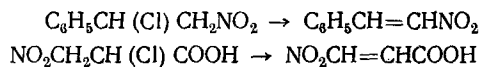
а. Дегидрогалоидирование

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 стиролу ³ или акриловой кислоте ¹²:



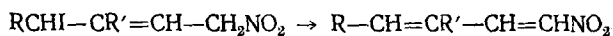
Удобным методом дегидрогалоидирования β-галоиднитросоединений является обработка их веществами основного характера: щелочами ^{45, 171}, ацетатами щелочных металлов ^{8, 12, 45, 172-175}, органическими основаниями ^{10, 12, 45, 176}. Причем дегидрогалоидирование легче происходит, если атом галоида (хлора)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

Перекалин и Лернер ¹⁷⁷ получили 1,4-динитробутадиен дегидрохлорированием соответствующего дихлорида ацетатом свинца:



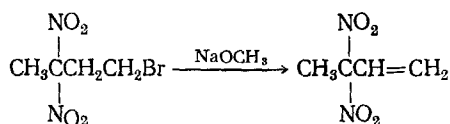
2-Нитробутадиен-1,3 был получен из 2-нитро-1-хлор-3-бутанола и 2-нитро-1,3-дихлорбутана обработкой их смесью едким кали ¹³².

Нитроалкадиены легко образуются при дегидрогалоидировании продуктов присоединения N_2O_4 и I_2 к диеновым углеводородам под действием раствора ацетата свинца в ледяной уксусной кислоте ¹⁷⁸:



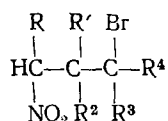
При дегидрогалоидировании соединений, у которых галоид и нитрогруппа находятся в более удаленном положении, чем в β-галоиднитросо-

единениях, необходимо использовать сильные основания, например, алкоголяты натрия ¹⁵⁵:

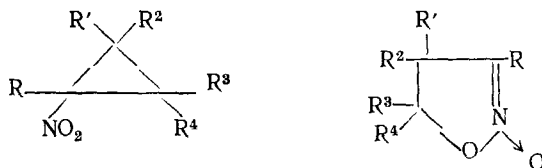


При отщеплении галоидводородов от γ -галоиднитроалканов получены нитроциклопропаны ¹⁷⁹⁻¹⁸⁵.

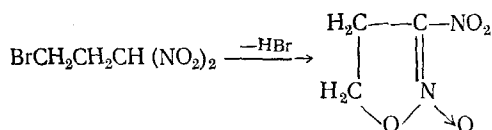
Колер и позднее Смит ^{179, 180, 184} показали, что γ -бромнитросоединения типа:



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



Для γ -бромдинитросоединений, содержащих концевые гемдинитрогруппы, при действии щелочных агентов характерна реакция внутримолекулярного O-алкилирования, которая приводит к образованию N-оксидов 3-нитроизоксазолинов ¹⁸⁶:

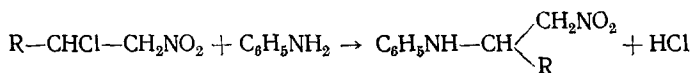


3-Нитро-2-изоксазолин получен при обработке 1-галогено-3-нитропропана нитритами щелочных металлов ¹⁸⁷.

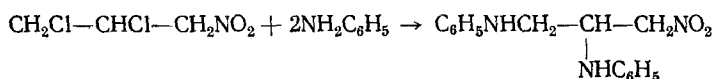
Недавно Бай ^{182, 183} запатентовал синтез нитроциклопропана дегидрогалогенированием 1-галоген-3-нитропропанов под действием амида натрия в жидком аммиаке или карбонатов и бикарбонатов щелочных металлов.

б. Реакции замещения атома галоида

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

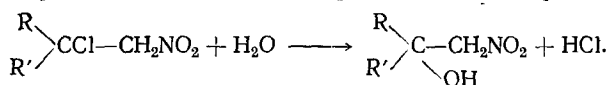


В случае дихлорнитропропана замещаются оба атома галоида ⁸:



1-Нитро-2,3,3,3-тетрахлорпропан при взаимодействии с аммиаком, *p*-толуидином и фенилгидразином дает соответствующие 2-аминопроизводные ¹⁸⁹.

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:

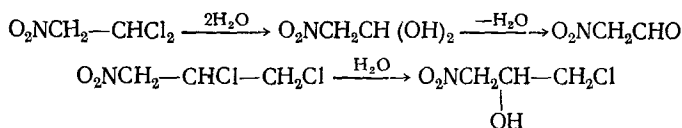


где: R=H, C₂H₅, *i*-C₃H₇; R'=H, CH₃.

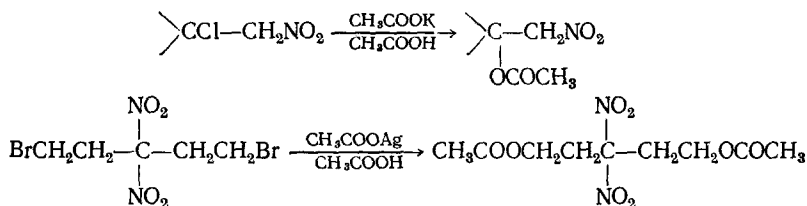
Скорость реакции гидролиза зависит от природы атома углерода, у которого находится галоид, и она снижается при переходе от первичного атома углерода к третичному, что наглядно иллюстрируется следующими данными ⁸:

	Константа скорости гидролиза	
	в 75%-ном этаноле	75%-ном диоксane
ClCH ₂ CH ₂ NO ₂	7,15 · 10 ⁻⁵	5,27 · 10 ⁻⁵
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CHClCH}_2\text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	2,27 · 10 ⁻⁵	1,30 · 10 ⁻⁵
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_2\text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	0,25 · 10 ⁻⁵	0,21 · 10 ⁻⁵

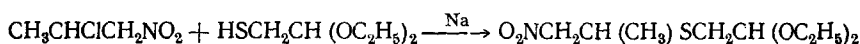
Атом галоида, находящийся в γ-положении по отношению к нитрогруппе, менее подвижен. Так, если в 1-нитро-2,2-дихлорэтane при гидролизе легко замещаются оба атома хлора, в 1-нитро-2,3-дихлорпропане гидролизуется лишь атом хлора в β-положении ⁸:



При действии солей уксусной кислоты из галоиднитроалканов можно получить ацетаты соответствующих нитроспиртов ^{8, 156, 194}:

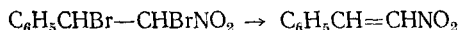


Реакция β-хлорнитросоединений с тиоспиртами и их производными в присутствии натрия приводит к образованию сульфидов ^{129, 130}:



в. Дегалоидирование

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



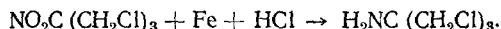
2. Реакции с участием нитрогруппы

а. 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:



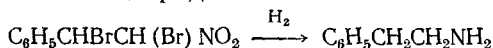
Для превращения галоиднитросоединений в галоидамины была также использована амальгама алюминия^{133, 188}.

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 каталитического гидрирования над никелем Ренея^{8, 55, 65, 67, 197, 198}. При этом наряду с аминами получают гидросиламины. Отмечено, что некоторые фторнитросоединения можно превращать в аминосоединения с помощью алюмогидрида лития, не затрагивая связь $\text{C}-\text{F}$ ⁵⁷. Опубликовано сообщение об электролитическом восстановлении хлорнитросоединений в хлоралкиламины в среде спирт — вода в присутствии серной кислоты⁸.

При гидрировании 5-нитро-6-хлордецена-5 над PtO_2 в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия происходит одновременное превращение нитрогруппы в NHOH -группу и замена атома хлора на водород¹⁵.

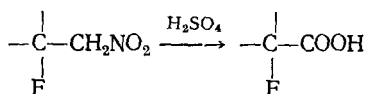
При гидрировании 1-нитро-1,2-дибром-2-фенилэтана над палладиевым катализатором наряду с восстановлением нитрогруппы происходит замена атомов брома на водород¹⁴⁸:



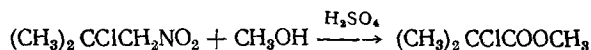
О восстановлении галоиднитросоединений см. также обзор Новикова, Иоффе и Тартаковского¹⁹⁹.

б. Действие минеральных кислот

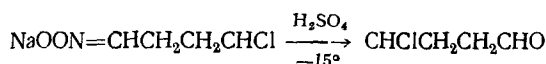
Галоиднитроалканы при действии минеральных кислот превращаются в соответствующие галоидопроизводные карбоновых кислот^{19-22, 105, 200}. Эта реакция настолько характерна для фторнитроалканов, что может служить удобным методом синтеза фторкарбоновых кислот²⁰⁰:



При обработке β -галогиднитроалканов алифатическими спиртами в присутствии сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и H_3PO_4) образуются сложные эфиры ²⁰¹:



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

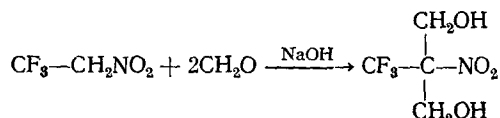


3. Прочие реакции

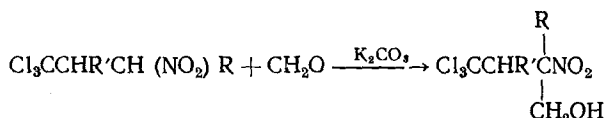
а. Реакции подвижного атома водорода

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

Так, Кнуляц, Герман и Рожков ¹⁹⁸ при изучении конденсации трифтор- и тетрафторнитроэтана с формальдегидом в присутствии щелочей получили с хорошими выходами фторнитроспирты:



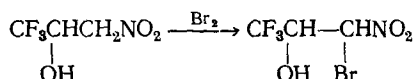
Подобным же образом в конденсацию с формальдегидом в присутствии поташа вступают и хлорнитроалканы ²⁰⁰



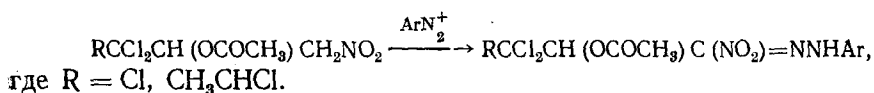
где $\text{R} = \text{H}$, CH_3 ; $\text{R}' = \text{OCH}_3$, OC_2H_5 , C_2H_5 , C_4H_9 .

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

«Подвижный» атом водорода легко замещается на галогид ⁷⁷:

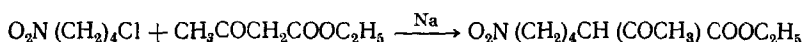


При действии арилдазониновых солей на ацетаты галогиднитроспиртов происходит диазотирование ²⁰²:

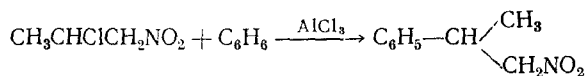


б. Реакции с образованием новых C—C-связей

Сайлз и Деджеринг ¹²⁰ 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 $\text{Cl}_3\text{CCH(R)C(R')}(R^2)\text{NO}_2$ (где $R=\text{H}$, или ацил, содержащий 2–3 атома C; R^1 и $R^2=\text{H}$, CH_3 или C_2H_5) 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 клеям¹¹¹.

Описано применение 1-нитро-3,3,3-трихлор-2-пропана как растворителя сополимеров акрилонитрила с винилацетатом и винилпиридином 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. Kühnel, Ber., **75**, 1323 (1942).
- ✓ 3. D. R. Goddard, J. Chem. Soc., **1958**, 1955.
- ✓ 4. C. M. Himel, Ам. пат. 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. Poud., **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. Pfanstiel, 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. Braun, Ann., **627**, 28 (1959).

16. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц, Усп. химии, **35**, 979 (1966).
17. А. М. Вильдавская, 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. 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); С. А., **51**, 14790 (1957).
25. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1953**, 2075.
26. D. A. Varr, R. N. Haszeldine, Там же, **1960**, 1151.
27. R. Perrot, R. Berger, С. г., **235**, 185 (1952).
28. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **29**, 264 (1959).
29. К. А. Оглоблин, В. Н. Калихевич, 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, A. P. Stefani, Ам. пат. 3072705 (1960); С. А., **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, A. P. 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. M. Tuot, С. г., **204**, 647 (1937).
41. К. А. Оглоблин, ЖОХ, **29**, 2006 (1959).
42. J. D. Park, A. P. Stefani, G. H. Crawford, J. R. Lacher, J. Org. Chem., **26**, 3319 (1961).
43. И. Л. Кнунянц, 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. V. Bachman, T. J. Logan, K. R. Hill, N. W. Standish, J. Org. Chem., **25**, 1312 (1960).
48. G. V. Bachman, T. J. Logan, Ам. пат. 2933535 (1960); С. А., **54**, 18353с (1960).
49. M. Hauptschein, R. E. Oesterling, M. Breid, J. Org. Chem., **28**, 1281 (1963).
- ✓ 50. M. Hauptschein, R. E. Oesterling, Ам. пат. 3118004 (1962); С. А., **60**, 6745 (1962).
- ✓ 51. G. V. Bachman, T. J. Logan, J. Org. Chem., **21**, 1467 (1956).
52. G. V. Bachman, Т. Ноката, Там же, **25**, 178 (1960).
53. G. V. Bachman, J. P. Chupp, Там же, **21**, 465 (1956).
54. L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], **34**, 547 (1898); С. **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); С. А., **60**, 2269с (1964).
58. G. V. Bachman, N. W. Standish, Ам. пат. 2999118 (1959); С. А., **56**, 2331d (1962).
59. Франц. пат. 804589 (1936); С. А., **31**, 3505³ (1937).
60. Англ. пат. 473143 (1937); С. А., **32**, 1712⁷ (1938).
61. O. Nicodemus, O. Wulfi, Ам. пат. 2123556 (1938); С. А., **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. Dornow, 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); С. А., **56**, 320e (1962).
70. Чень Цин-Юнь, Н. Н. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН, **133**, 1113 (1960).
71. D. T. Mowry, Ам. пат. 2591589 (1952); С. А., **48**, 11485 (1954).

72. В. А. Тартаковский, А. А. Онищенко, И. Е. Членов, С. С. Новиков, ДАН, **167**, 844 (1966).
73. F. Brower, H. Burkett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1082 (1953).
74. E. R. Bissel, J. Org. Chem., **26**, 5100 (1961).
75. И. Л. Кнунянц, 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. Кнунянц, А. В. Фокин, ДАН, **111**, 1035 (1956).
79. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, ДАН, **112**, 67 (1957).
80. M. Hauptschein, R. E. Oesterling, J. Org. Chem., **28**, 1279 (1963).
81. И. Л. Кнунянц, 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. Koosijman, E. Farenhorst, E. G. Werner, Rec. trav. chim., **70**, 689 (1961).
85. G. V. Bachman, C. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2987 (1958).
86. А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, 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. Gehrman, Пат. ФРГ 1103917 (1961); С. А., **56**, 1345 (1962).
92. H. Biltz, Ber., **35**, 1533 (1902).
93. H. Johnston, Ам. пат. 3054828 (1960); С. А. **58**, 3315e (1963).
94. E. C. Koosijman, 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. Кнунянц, А. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1946.
105. М. И. Кнунянц, А. С. Герман, И. Н. Рожков, Там же, **1963**, 1950.
106. И. Л. Кнунянц, 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. Conrad, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3371 (1950).
110. E. T. McBee, H. B. Nass, 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. H. B. Nass, 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. Katoaka, 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. Erm, Chem. Listy, **50**, 668 (1956).
122. L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg., [3], **33**, 115 (1896); С., **1897**, I, 741.
123. L. Henry, С. г., **120**, 1265 (1895); С., **1895**, II, 156.
124. L. Henry, Rec. trav. chim., **17**, I (1898); С., **1898**, I, 926.
125. L. Henry, 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); С., 1898, I, 193.
128. T. Moussett, Там же, 1901, 622; С., 1902, I, 399.
129. C. A. Grob, H. von Sprecher, *Helv. chim. acta*, 35, 902 (1952).
130. C. A. Grob, Ам. пат. 2545433 (1951); С. А., 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, Ам. пат. 2397358 (1946); С. А., 40, 3766 (1946).
133. H. Kleinfeller, *Ber.*, 62, 1582 (1929).
134. M. Simonetta, G. Favini, *Atti accad. naz. Lincei*, 14, 119 (1953); С. А., 48, 2568 (1954).
135. O. Schick, Герм. пат. 856889; С. А., 52, 9191 (1958).
136. J. P. Fournau, *Bull. Soc. chim. France*, 7, 603 (1940); С. А., 36, 2845 (1942).
137. P. Nikolinski, J. Mladenov, S. Dramov, M. Terelikuyn, *Godisnik Khim. Teknol. Inst.*, 6, 95 (1959); С. А., 56, 3336с (1962); РЖХим., 1962, 14/118.
138. T. Urbanski, R. Kolinski, *Roczn. chem.*, 30, 201 (1956).
139. G. Fort, A. McLean, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1992.
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. V. Bachman, Ам. пат. 3169150 (1963); С. А., 62, 14500d (1965).
143. G. V. Bachman, R. O. Downs, Ам. пат. 3054829 (1961); С. А., 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); С. А., 63, 13077 (1965).
147. P. Nouble, W. Reed, F. Borgardt, Ам. пат. 3180899 (1962); С. А., 63, 11359e (1965).
148. T. M. Benziger, R. R. Rohwer, Ам. пат. 3207796 (1964); С. А., 63, 14703a (1965).
149. L. Henry, *G. r.*, 123, 311 (1896); С., 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); С. А., 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); С. А., 56, 4618 (1962).
158. R. M. Scribner, Ам. пат. 3057931 (1959); С. А., 58, 6694с (1963).
159. В. А. Тартаковский, Б. Г. Грибов, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1965, 1074.
160. E. V. Hodge, Ам. пат. 2370540 (1945); С. А., 39, 3549³ (1945).
161. E. V. Hodge, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2006 (1948).
162. H. D. Ansporn, Ам. пат. 3041379 (1950); С. А., 57, 13618b (1962).
163. R. N. Boyd, R. H. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3737 (1953).
164. R. Scholl, G. Mattaiopoulos, *Ber.*, 29, 1550 (1896).
165. R. N. Haszeldine, Англ. пат. 770619 (1957); С. А., 51, 14790 (1957).
166. Р. А. Беккер, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, *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); С. А., 41, 4166g (1947).
170. Англ. пат. 593109 (1947); С. А., 44, 653e (1950).
171. P. Pfeiffer, *Ber.*, 47, 1755 (1914).
172. D. E. Worrall, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2841 (1938).
173. D. E. Worrall, J. Finkel, Там же, 61, 2969 (1940).
174. D. E. Worrall, H. T. Wolosinski, Там же, 62, 2449 (1940).
175. R. Scholl, M. Brenneisen, *Ber.*, 31, 642 (1898).
176. W. E. Parham, J. L. Bleasdale, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4664 (1951).
177. В. В. Перекалин, О. М. Лернер, *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); С. А., 60, 421b (1964).
183. P. G. Bay, Ам. пат. 3100806 (1962); С. А., 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); С. А., **62**, 13152 (1965).
188. A. P. Fourneau, Bull. Soc. chim. France, **11**, 141 (1944); С. А., **40**, 24397 (1946).
189. H. Irving, J. Chem. Soc., **1936**, 797.
190. M. Simonetta, G. Favini, Atti accad. naz. Lincei, **14**, 268 (1953); С. А., **47**, 10974^e (1953).
191. M. Simonetta, G. Favini, Atti accad. naz. Lincei, **17**, 375 (1954); С. А., **49**, 10832 (1955).
192. M. Simonetta, G. Favini, Atti accad. naz. Lincei, **18**, 636 (1955); С. А., **50**, 4600 (1956).
193. S. Carra, P. Beltrane, Gazz. chim. Ital., **91**, 504 (1961); С. А., **56**, 15339d (1962).
194. L. Herzog, Ам. пат. 3000933 (1957); С. А., **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. Кнунянц, 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); С. А., **45**, 2017^e (1951).
202. F. D. Chattaway, 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); С. А., **43**, 3024i (1949).
205. V. Mark, Ам. пат. 2771470 (1956); С. А., **51**, 6686 (1957).
206. F. Beran, V. Prey, H. Böhm, Mitt. Chem. Forsch. Inst. Wirt. Österr., **6**, 54 (1952); С. А., **46**, 9766^e (1952).
207. T. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 517 (1954).
208. R. N. Krug, O. C. Elmer, Ам. пат. 2844538 (1958); С. А., **52**, 19115d (1958).
209. J. C. Boad, H. R. Dittmar, Ам. пат. 182252 (1958); С. А., **52**, 7680d (1958).

Институт органической химии
АН СССР, Москва