

УДК 547.234 : 547.556.8

АЦИЛИРОВАНИЕ ГИДРАЗИНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ α, β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ

Т. А. Соколова и Н. П. Запевалова

Дан обзор литературы по вопросу образования гидразидов α, β -непредельных кислот, а также пятичленных гетероциклических соединений при взаимодействии гидразина и его моно- и ди-алкил-замещенных с производными одноосновных ненасыщенных кислот. Описаны свойства этих соединений и приведены сведения об их применении.

Библиография — 97 наименований.

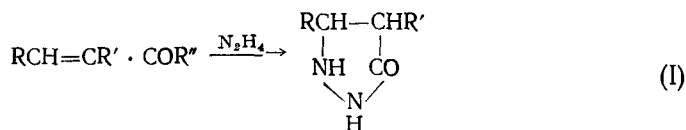
ОГЛАВЛЕНИЕ

- | | |
|--|------|
| 1. Ацилирование гидразина и его монозамещенных α, β -непредельными кислотами и их производными | 2239 |
| 2. Взаимодействие производных α, β -ненасыщенных кислот с несимметрично дизамещенными гидразинами | 2243 |

1. Ацилирование гидразина и его монозамещенных α, β -непредельными кислотами и их производными

Известно, что алкилгидразины $RNHNH_2$ в зависимости от реагента и условий реакции ацилируются по NH_2 - или NH -группе¹. Как правило, при действии мягких ацилирующих средств (например, сложных эфиров) при охлаждении образуется моноацильное производное по NH_2 -группе²⁻⁶. В более жестких условиях получают продукты ацилирования по NH -группе³. При ацилировании моноалкилгидразинов ангидридами кислот^{7,8} образуются ацильные производные по NH -группе, при действии хлорангидридов или при нагревании с избытком ангидрида получают N, N' -диацилалкилгидразины⁹⁻¹¹.

Взаимодействие же гидразина с производными α, β -ненасыщенных кислот приводит обычно к пиразолидонам (1)¹²:



По этой причине мономерные гидразиды большинства α, β -непредельных кислот до самого последнего времени не были получены^{13, 14}, а относительно образования при этой реакции пиразолидонов или гидразидов в литературе имеется много противоречивых данных. Например, есть указания¹⁵ о синтезе фенилгидразидов α -этил- и α -бутилакриловых кислот из хлорангидридов этих кислот и фенилгидразина. При нагревании же с фенилгидразином самих кислот были получены 2-фенил-4-алкил (этил- или бутил-) пиразолидоны-3.

При попытках синтеза гидразидов других α , β -ненасыщенных кислот были получены производные пиразолидона*. Так, при действии гидразингидрата на акриловую кислоту образуется незамещенный пиразолидон-3^{15,17}, а при действии фенилгидразина — 2-фенилпиразолидон-3^{15,17,19}. С кротоновой кислотой фенилгидразин реагирует с образованием 2-фенил-5-метилпиразолидона-3^{18,20}, а с β , β -диметилакриловой — 2-фенил-5,5-диметилпиразолидон-3^{21,22}.

В 1963 г. Швайка и Макаренко²³ сообщили о получении гидразида метакриловой кислоты при нагревании метилметакрилата с гидразингидратом. Однако оказалось, что в действительности при этом образуется 4-метилпиразолидон-3²⁴⁻²⁸. В ИК спектре этого соединения нет полосы поглощения, отвечающей валентным колебаниям связи $C=C$. При действии азотистой кислоты соединение превращается^{24,26} не в азид метакриловой кислоты, а в 1-нитрозо-4-метил-пиразолидон-3. Образование окрашенного комплекса ацильного производного этого соединения с ионом трехвалентного железа, рекомендованное в качестве пробы на гидразид метакриловой кислоты^{23,29}, является качественной реакцией также на пиразолидоны-3^{17,30}. Сообщалось³¹ о получении гидразида акриловой кислоты при взаимодействии метилакрилата с безводным гидразином. Однако и это вещество при обработке соляной кислотой превращается в солянокислую соль пиразолидона-3, что позволяет считать его не гидразидом, а циклическим изомером.

Мукерман³² сообщил о получении гидразидов при нагревании кротоновой и коричной кислот с гидразингидратом. Полученные вещества давали солянокислые соли, а с бензальдегидом — кристаллические соединения, которым автор³² приписал строение гидразонов. Однако при реакции с азотистой кислотой вместо ожидаемых азидов были получены N-нитрозопиразолидоны (II), что было объяснено циклизацией ненасыщенных гидразидов при обработке азотистой кислотой^{29, 32-35}:

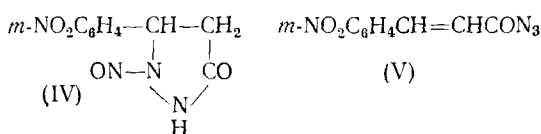


При нагревании коричной кислоты с фенилгидразином был получен³⁶ 1,5-дифенил-4- Δ -пиразолон-3 (III). Автор полагал, что вначале образуется фенилгидразид, который циклизуется и окисляется кислородом воздуха:

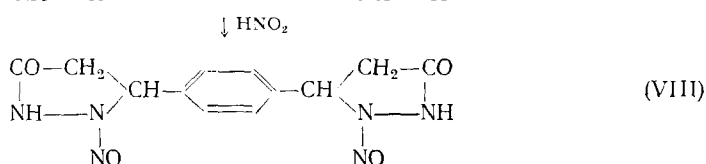
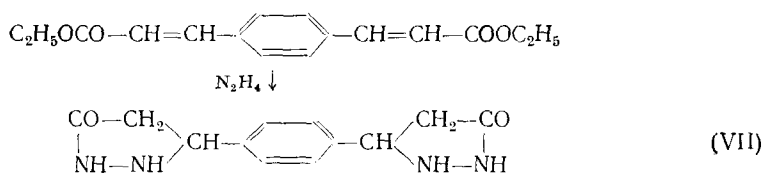
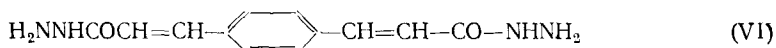


При обработке этилового эфира *m*-нитрокоричной кислоты гидразингидратом были получены два соединения^{37,38}. Оба вещества взаимодействовали с альдегидами и кетонами, и на этом основании авторы считали их различными формами гидразидов. Однако одно из этих соединений, образовавшееся в качестве главного продукта, при действии азотистой кислоты превращается³⁸ в N-нитрозопиразолидон (IV), а другое, побочный продукт, — в азид (V), т. е. является гидразидом кислоты:

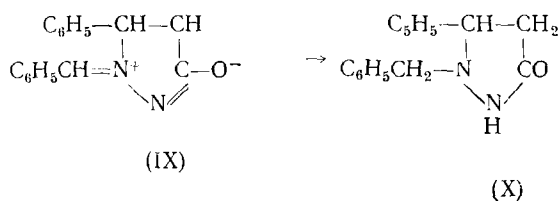
* В присутствии кислорода гидразин может восстанавливать двойную связь олефиновых кислот¹⁶.



Руггли и Тайльгеймер³⁹ реакцией диэтилового эфира *p*-фенилендиакриловой кислоты с гидразингидратом в спирте получили вещество, которое ошибочно сочли дигидразидом (VI), хотя для него обсуждалось также строение бис-пиразолидонового производного (VII). При обработке азотистой кислотой это вещество превращается в *N*-нитрозопроизводное (VIII):

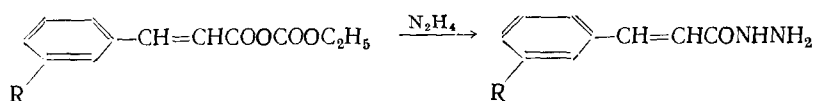


Образование нитрозопроизводных при действии азотистой кислоты показывает, что продукты взаимодействия α , β -ненасыщенных кислот с гидразингидратом имеют структуру пиразолидонов^{25–27, 31}. Однако веским возражением против такой структуры была способность этих продуктов к конденсации с альдегидами и кетонами. Это противоречие было устранено в работе Годтфредсена и Вангедала⁴⁰, которые предложили бетаиновое строение (IX) для продукта конденсации 5-фенилпиразолидона-3 с бензальдегидом. При каталитическом гидрировании этого соединения поглощается 1 моль водорода и получается⁴⁰ 1-бензил-5-фенилпиразолидон-3 (X), что подтверждает строение соединения (IX):



Позднее были получены продукты взаимодействия 5-фенилпиразолидона-3 и с другими альдегидами^{28, 41}.

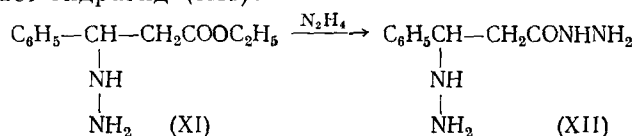
Гидразиды коричной, *m*-нитрокоричной и *p*-нитрокоричной кислот были получены действием гидразингидрата на смешанные ангидриды соответствующих кислот с угольным эфиром:



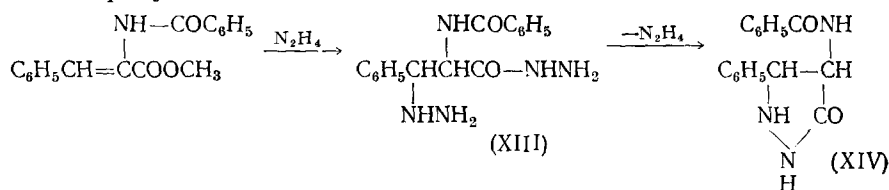
Эти гидразиды не превращаются в пиразолидоны при нагревании, а при обработке азотистой кислотой дают азиды. Авторы⁴⁰ предположили, что первой стадией в образовании пиразолидонов является присоединение гидразина по двойной углерод-углеродной связи, а затем уже идет циклизация в пиразолидон-3.

В случае монозамещенных гидразинов, в зависимости от условий реакции, присоединение идет за счет свободной или алкилированной аминогруппы гидразина, и в результате получают пиразолидоны-3 с заместителями у атомов азота N₁^{24, 31, 40-43} или N₂^{15, 18-22}.

Циклизация является относительно медленным процессом, и образующийся вначале гидразиноэфир, например (XI), в присутствии избытка гидразина дает гидразид (XII):



При попытке синтезировать гидразид α -бензоиламинокоричной кислоты взаимодействием метилового эфира этой кислоты с избытком гидразингидрата Стодола⁴⁴ получил гидразид (XIII), который при нагревании в вакууме с отщеплением гидразина превращался в 4-бензоиламино-5-фенилпиразолидон-3 (XIV). Ациламиногруппа при этом осталась незатронутой:



Гидразиды предельных β -гидразинокислот были также получены при обработке эфиров коричной и *m*- и *p*-нитрокоричной кислот избытком гидразингидрата^{11, 40, 45}.

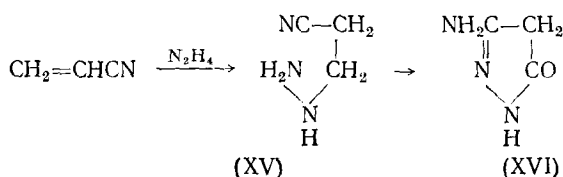
В ряде работ⁴⁶⁻⁴⁹ Делес и Полячкова изучали влияние заместителя на скорость реакции и выход продуктов взаимодействия гидразина с эфирами замещенных в ядре коричных кислот. При обработке эфиров коричной, *m*- и *p*-бромкоричной, *m*- и *p*-нитро- и *p*-метоксикоричных кислот гидразингидратом получалась смесь β -гидразиноэфира, гидразидов неопределенной и β -гидразинодигидрокоричной кислот и соответствующего пиразолидона. Они установили, что пиразолидоны образуются при циклизации гидразиноэфиров и, в свою очередь, в избытке гидразингидрата способны с раскрытием цикла превращаться в гидразид β -гидразинокислоты.

Таким образом, первым шагом в образовании пиразолидона является присоединение гидразина по двойной связи α , β -ненасыщенной кислоты. По-видимому, аналогично из эфиров α , β -ацетиленовых кислот образуются производные пиразолона^{29, 50, 51}. Такой механизм представляется весьма вероятным⁵², так как двойная связь в производных α , β -ненасыщенных кислот легко присоединяет нуклеофильные реагенты, в том числе гидразины^{7, 15-20, 42, 43, 50-64}.

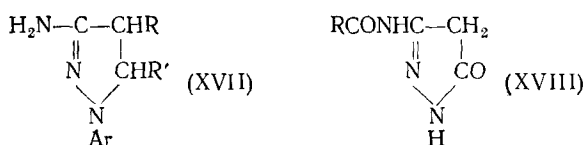
Главным химическим признаком при определении строения продуктов этих реакций ацилирования является взаимодействие их с азотистой кислотой. Пиразолидоны при этом дают N-нитрозопроизводные, а гидразиды — азиды. При гидрировании гидразидов над металлическими ка-

тализаторами поглощается один моль водорода с образованием насыщенных кислот, тогда как пиразолидоны не гидрируются.

Наиболее изученной реакцией присоединения по активированной связи является взаимодействие нуклеофильных реагентов (в том числе гидразинов) с акрилонитрилом. По реакциям цианэтилирования опубликовано несколько обзоров^{52, 54–57}. Гидразин легко реагирует с акрилонитрилом, давая, в зависимости от условий реакции, продукты моно-, ди-, три- и тетрацианэтилирования^{7, 57}. В присутствии основных катализаторов полученный β-цианэтилгидразин (XV) циклизуется в 3-аминопиразолин (XVI)⁷:



Замещенные аминопиразолины (XVII) были получены при цианэтилировании фенолгидразина в щелочной среде, а также при взаимодействии фенолгидразина с нитрилами метакриловой, кротоновой или коричной кислот^{60, 61}:

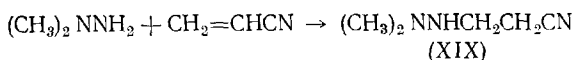


Ацилгидразины также цианэтилируются по аминогруппе как без катализатора, так и в присутствии кислот^{62, 63}. В щелочной среде, по-видимому, происходит цианэтилирование по иминогруппе с последующей циклизацией в ациламинопиразолин (XVIII). Моноалкилгидразины реагируют с нитрилами α, β-ненасыщенных кислот с образованием производных по NH₂- или по NH-группе^{7, 63}, в зависимости от условий реакции.

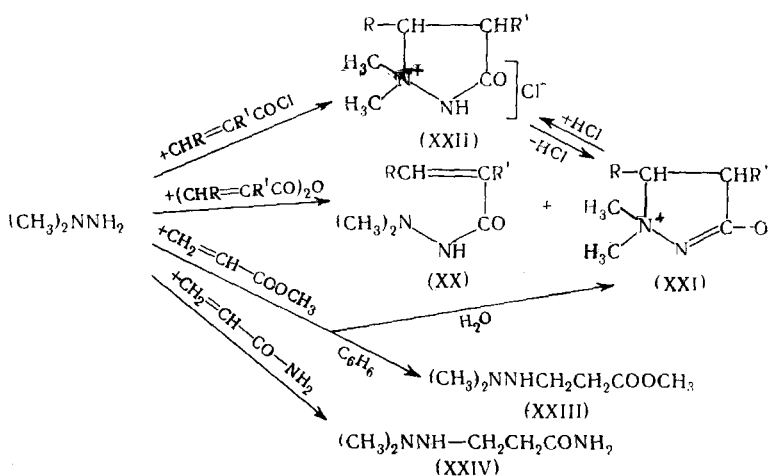
Взаимодействие производных α, β-ненасыщенных кислот с гидразином и замещенными гидразинами в настоящее время широко используются для синтеза пиразолидонов^{26–28, 43, 64–69}. Оно применяется также и для идентификации продуктов, полученных в процессе изучения других реакций.

2. Взаимодействие производных α, β-ненасыщенных кислот с несимметрично дизамещенными гидразинами

С несимметрично дизамещенными гидразинами производные α, β-ненасыщенных кислот реагируют по-разному в зависимости от реагента и условий реакции. Диметилгидразин, например, присоединяется по двойной связи акрилонитрила⁵⁹ с образованием продукта моноцианэтилирования (XIX):

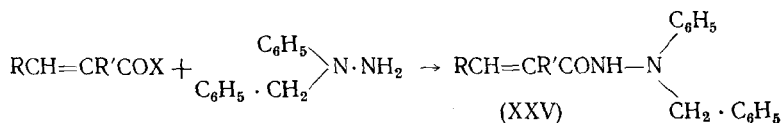


Действие хлорангидридов, ангидридов и эфиров α, β-ненасыщенных кислот на несимметричные диметил- и бензилфенолгидразины изучали Соколова и сотр.^{25, 26, 70–76}. Превращения диметилгидразина с производными α, β-ненасыщенных кислот представляются следующей общей схемой²⁶:



где а) $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; б) $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{CH}_3$; в) $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$

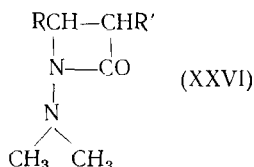
При ацилировании диметилгидразина ангидридами акриловой метакриловой и кротоновой кислот получаются диметилгидразиды этих кислот (XX) наряду с изомерными соединениями (XXI), названными авторами 1,1-диметилпиразолиний-3-оксидами^{25, 26, 70, 71}. При использовании хлорангидридов α , β -ненасыщенных кислот образуются соли (XXII) — хлоргидраты соединений (XXI)^{26, 71}. Взаимодействие водных растворов солей (XXII) с анионитами вновь дает основания (XXI). Направление и выход продуктов реакции эфиров тех же кислот с диметилгидразином зависит от строения эфира и природы растворителя. В полярных растворителях (вода, спирт) из метилакрилата и диметилгидразина получается 1,1-диметилпиразолиний-3-оксид (XXI, а) с практически количественным выходом, а из метилметакрилата в тех же условиях соединение (XXI, б) образуется со значительно меньшим выходом, что согласуется с меньшей активностью связи $\text{C}=\text{C}$ в эфире метакриловой кислоты^{26, 73}. В неполярной среде или без растворителя диметилгидразин реагирует с метилакрилатом с образованием продукта присоединения по двойной связи (XXIII). В случае еще более слабого ацилирующего средства — амида акриловой кислоты — реакция с диметилгидразином, независимо от полярности среды, дает только продукт присоединения по двойной углерод-углеродной связи (XXIV)²⁶. При взаимодействии же хлорангидридов и ангидридов α , β -ненасыщенных кислот с несимметричным бензилфенилгидразином циклические соединения не получены; с хорошими выходами образуются бензилфенилгидразиды соответствующих кислот (XXV)^{26, 72}:



Авторы полагают^{26, 71, 72}, что циклические соединения не образуются из-за экранирующего влияния объемистых заместителей при атоме азота и меньшей основности бензилфенилгидразина по сравнению с диметилгидразином, что затрудняет нуклеофильное присоединение гидразина по двойной углерод-углеродной связи²⁶.

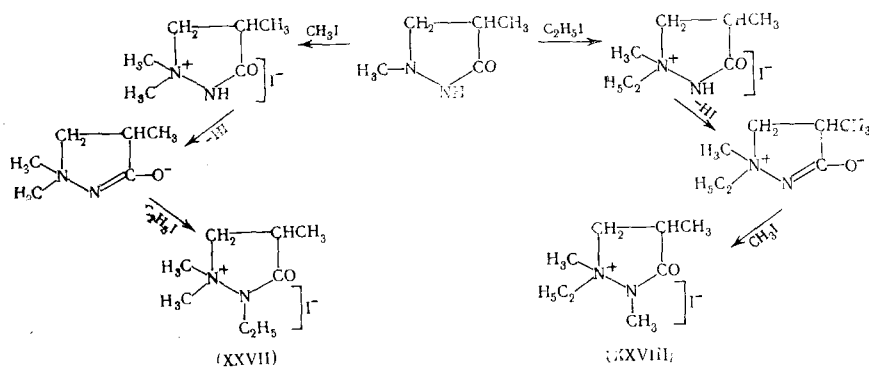
Строение и свойства продуктов ацилирования гидразинов

Взаимодействие диметилгидразина с производными α , β -ненасыщенных кислот является методом синтеза несимметрично дизамещенных гидразидов этих кислот, а также нового класса гетероциклических соединений биполярной структуры. На основании спектров ПМР и изучения продуктов гидрирования циклическим изомерам диметилгидразидов сначала приписывали строение N-диметиламиноазетидинонов-2 (XXVI) ^{74, 76}:



Однако встречным синтезом из пиразолидонов заведомой структуры ²⁸, а также синтезом различных иодалкилатов и изучением их спектров ПМР, ^{26, 74, 75} в дальнейшем было показано, что эти соединения имеют строение соединения (XXI).

Изомерные иодалкилаты (XXVII) и (XXVIII), различающиеся расположением метильных и этильных групп при атоме азота, удалось получить изменением очередности метилирования и этилирования исходного 1,4-диметилпиразолидона-3 ^{25, 26}:

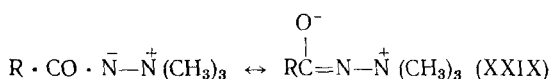


Кристаллические иодалкилаты (XXVII) и (XXVIII), обладая одинаковым составом, различны по свойствам. В случае β -лактамной структуры (XXVI), независимо от порядка метилирования и этилирования, должно получиться одно и то же вещество, у которого все три алкильные группы находятся при одном атоме азота. Однако исследование спектров ПМР получающихся иодалкилатов показало ⁷⁵, что две алкильные группы находятся у одного атома азота, а третья — у другого.

В ИК спектрах соединений (XXI) наблюдаются сильные полосы поглощения в области 1580 см^{-1} , которые авторы относят к поглощению оксидной группы $-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$ ^{25, 26, 71}. Такие полосы наблюдаются также в случае биполярных соединений линейной структуры (XXIX) *, содер-

* Такие соединения Хайнман ⁷⁷ назвал триметиламиноимидами. Это название нельзя считать достаточно точным. Может быть, следует называть эти вещества N,N,N-триметилгидразиний-N'-алкилиден- α -оксидами.

жащих группировку $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ — 77–80:



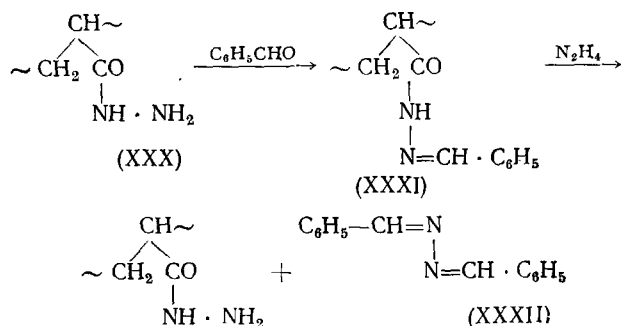
В 1966 г. Вэдсворт⁶⁵ синтезировал несколько пиразолиний-3-оксидов, назвав их, по аналогии с соединениями Хайнмана⁷⁷, циклическими ами-ноимидами⁶⁵. При пиролизе этих циклических соединений получены с хорошими выходами диметилгидразиды метакриловой и кротоновой кис-лот⁶⁵. Этим путем Соколова с сотр.⁸⁰ из 1,1-диметилпиразолиний-3-оксида получила труднодоступный диметилгидразид акриловой кислоты (XX, а). Диметилгидразиды α , β -ненасыщенных кислот, как и пиразолиний-3-ок-сиды являются основаниями, способными присоединять галоидоводород-ные кислоты и иодистые алкилы^{25, 26, 71}. При взаимодействии подмети-латов диметилгидразидов с основаниями (анионитами) образуются три-метиламиноимиды соответствующих непредельных кислот (XXIX)^{78, 80}. Диметилгидразиды акриловой и метакриловой кислот, их солянокислые соли, иодметилаты и полученные из них триметиламиноимиды спо-собны полимеризоваться в присутствии свободнорадикальных инициа-торов с образованием высокомолекулярных полиэлектролитов⁸¹.

* * *

Взаимодействие арилгидразинов с производными α , β -ненасыщенных кислот^{42, 43, 62, 66–69, 82–86} — один из путей синтеза «фенидонов» — 1-арил-пиразолидонов-3, которые имеют большое значение в практике фотогра-фии и кино. Они обладают свойствами «супераддитивности», резко уве-личивая активность гидрохинонов в проявляющих растворах^{87–94}.

Добавка 1-фенил-3-пиразолидона в качестве восстановителя исполь-зуется при определении фосфора в протеинах⁹⁵.

Так как ацилирование гидразина сопровождается циклизацией в пи-разолидоны, получение ненасыщенных гидразидов кислот затруднено, поэтому для получения полигидразидов акриловой и метакриловой кис-лот Керн с сотр.^{13, 14} использовали полимераналогичные превращения. Для этого эфиры полиакриловой и полиметакриловой кислот обрабаты-вали гидразингидратом. Полученные таким образом полимерные гидра-зиды (XXX) при обработке альдегидами превращаются в полимерные гидразоны (XXXI) и могут использоваться в качестве «альдегидообмен-ных» смол¹⁴. После разложения полимерного гидразона (XXXI) разбав-ленной серной кислотой альдегид может быть выделен обратно отгонкой с паром, а полимерный гидразид омыляется при этом в полиакриловую кислоту. Разложение полимерного гидразона можно проводить гидразин-гидратом. Тогда полимер выделяется вновь в виде гидразида (XXX), а альдегид — в виде альдазина (XXXII)¹⁴:



Полимерные гидразоны, полученные при взаимодействии полимерного гидразида акриловой кислоты с ароматическими оксиальдегидами, могут сочетаться с диазосоединениями, образуя полимерные азокрасители от желтого до коричневого и коричнево-черного тонов¹⁴.

Полигидразиды, полученные при обработке гидразином сополимера стирола с метилакрилатом, предложены для изучения реакций в цепях и для использования в качестве полимерных мыл^{29, 96}.

Полимерные гидразиды метакриловой кислоты предложено использовать в качестве экстрагентов металлов. Они образуют хелаты с ионами никеля, кадмия, цинка, меди и кобальта⁹⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Кост, Р. С. Сагидуллин, Усп. химии, **33**, 361 (1964).
2. Ам. пат. 2900388 (1959); С. А., **54**, 432 (1959).
3. В. Гринштейне, Э. Бауманис, Изв. АН Латв. ССР, **1960**, № 2, 107.
4. Т. Врасси, М. Виа, Gazz. Chim. Ital., **91**, 1461 (1961).
5. Пат. ФРГ 1059914 (1959); РЖХим, **1961**, 1191.
6. I. Sumerman-Craig, D. Willis, J. Chem. Soc., **1955**, 4315.
7. С. И. Суминов, А. Н. Кост, ЖОХ, **33**, 2208 (1963).
8. A. Michaelis, E. Hadank, Chem. Ber., **41**, 3286 (1908).
9. R. Stolle, A. Benrath, J. prakt. Chem. [2], **70**, 280 (1904).
10. H. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc., **51**, 918 (1929).
11. Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2], **62**, 83 (1900).
12. Г. Д. Биркит, Г. А. Михалек, Усп. химии, **21**, 1472 (1952).
13. W. Kern, R. Holländer, Th. Hücke, R. Schneider, Makromol. Chem., **22**, 31 (1957).
14. W. Kern, R. C. Schulz, Angew. Chem., **69**, 153 (1957).
15. E. E. Blaise, A. Luttringer, Bull. soc. chim. France, **33**, 760 (1933).
16. F. Aylward, M. Sawistowska, Chem. a. Ind., **1962**, 484.
17. R. Rothenburg, Chem. Ber., **26**, 2972 (1893).
18. L. Knorr, P. Duden, Там же, **26**, 103 (1893).
19. F. Stolz, Там же, **28**, 623 (1895).
20. L. Knorr, P. Duden, Там же, **25**, 759 (1892).
21. B. Prentice, Ann. Chem., **292**, 272 (1896).
22. B. Prentice, J. Chem. Soc., **85**, 1667 (1904).
23. О. П. Швайка, Ю. И. Макаренко, ЖОХ, **33**, 1233 (1963).
24. Th. Lieser, K. Kemmer, Chem. Ber., **84**, 4 (1951).
25. Н. П. Запезалова, Т. А. Соколова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 865.
26. Н. П. Запезалова, Кандид. диссерт., ЛГУ, Ленинград, 1965.
27. H. Stetter, K. Findenreich, Chem. Ber., **98**, 3228 (1965).
28. С. И. Графт, Н. А. Захарова, Н. В. Хромов-Борисов, В. В. Зайцев, С. П. Кожевников, Л. В. Силкевич, ЖОХ, **3**, 542 (1967).
29. А. Л. Греков, Органическая химия гидразина, «Техника», Киев, 1966.
30. R. H. Wiley, P. Wiley, Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives, Intersci. Publ., **1964**, гл. V.
31. C. S. Rodesilverndt, P. K. Chang, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6532 (1955).
32. E. Muckermann, Chem. Ber., **42**, 3449 (1909).
33. E. Muckermann, J. prakt. Chem., **84**, 278 (1911).
34. T. Curtius, R. Radenhausen, Там же, **52**, 433 (1895).
35. П. А. Смит, Органические реакции, ИЛ, М., 1951, сб. 3, стр. 325.
36. L. Knorr, Chem. Ber., **20**, 1197 (1887).
37. T. Curtius, P. A. Bleicher, J. prakt. Chem. [2], **107**, 86 (1924).
38. T. Curtius, E. Kennigott, Там же, [2], **107**, 99 (1924).
39. P. Ruggli, W. Theilheimer, Helv. chim. acta, **24**, 899 (1941).
40. W. O. Godfredsen, S. Vangedal, Acta chem. scand., **9**, 1498 (1955).
41. I. C. Howard, G. Geker, P. H. L. Wei, J. Org. Chem., **28**, 868 (1963).
42. Ам. пат. 2704762 (1955); С. А., **50**, 26801 (1956).
43. Ам. пат. 2688024 (1954); С. А., **48**, 85h (1958).
44. F. H. Stodola, J. Org. Chem., **13**, 757 (1948).
45. Ch. Gansser, P. Rumpf, Helv. chim. acta, **36**, 1423 (1953).
46. J. Deles, W. Polackowa, Roczniki Chem., **32**, 1243 (1958).
47. J. Deles, W. Polackowa, Там же, **35**, 843 (1961).
48. J. Deles, W. Polackowa, Там же, **35**, 853 (1961).
49. J. Deles, Там же, **35**, 861 (1961).
50. А. Оскерко, ЖОХ, **8**, 330 (1938).

51. А. Оскерко, Записки Ин-та химии АН УССР, **4**, 195 (1937).
52. O. Bayer, *Angew. Chem.*, **61**, 229 (1949).
53. R. Evans, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **12**, 146 (1962).
54. А. Н. Кост, Ученые записки МГУ, сер. хим., **37**, вып. 131, кн. 6, 1950.
55. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследований органических соединений, т. 2, Госхимиздат, 1952.
56. V. Saburo, *Kagaku Chem.*, **17** (5), 395 (1962).
57. С. И. Суминов, А. Н. Кост, *ЖОХ*, **34**, 2421 (1964).
58. Франц. пат., 742358 (1932); *Chem. Zbl.*, **1933**, II, 279.
59. R. L. Hinman, Y. Rosepe, *J. Org. Chem.*, **21**, 1539 (1956).
60. C. F. Duffin, I. D. Kendall, Там же, **19**, 408 (1954).
61. А. Н. Кост, Ю. В. Коннова, В. В. Ершов, Е. Г. Рухадзе, *ЖОХ*, **29**, 498 (1959).
62. A. Ebnöther, E. Jucher, A. Lindemann, W. Steiner, R. Süess, A. Vogel, *Helv. chim. acta*, **42**, 533 (1959).
63. W. Hahn, *Soc. sci. lodz. acta chim.*, **8**, 37 (1962); *РЖХим.*, 1964, 1Ж109.
64. Н. И. Симонова, Ю. Е. Усанов, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **7**, 239 (1962).
65. W. S. Wadsworth, *J. Org. Chem.*, **31**, 1704 (1966).
66. I. D. Kendall, *Brit. J. Phot.*, **100**, 56 (1953).
67. Англ. пат. 650911 (1951); *C. A.*, **46**, 144 (1952).
68. Англ. пат., 703699; *Chem. Zbl.*, **1955**, 10180.
69. Австрал. пат. 162025; *Chem. Zbl.* **1958**, 12580.
70. Т. А. Соколова, А. И. Кольцов, Н. П. Запевалова, Л. А. Овсянникова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1727.
71. Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Там же, **1965**, 1442.
72. Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Там же, **1966**, 2197.
73. Н. П. Запевалова, Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова, Там же, **1966**, 2200.
74. Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Н. М. Баженов, А. И. Кольцов, *ДАН*, **150**, 551 (1963).
75. А. И. Кольцов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1350.
76. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, *ДАН*, **143**, 140 (1962).
77. R. L. Hinmann, M. C. Flores, *J. Org. Chem.*, **24**, 660 (1959).
78. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, *ЖОрХ*, **2**, 818 (1966).
79. R. W. Berry, P. Brocklehurst, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2261.
80. Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова, Н. П. Запевалова, *ЖОрХ*, **4**, 455 (1968).
81. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, *Высокомол. соед.*, **X** (A), 956 (1968).
82. Англ. пат. 943928 (1963); *C. A.*, **60**, 5509g (1964).
83. Н. И. Симонова, *Тр. Ленингр. Ин-та киномехаников*, **1961**, № 6, 19.
84. Бельг. пат. 633674 (1963); *C. A.*, **60**, 15342f (1964).
85. Бельг. пат. 628285 (1963); *C. A.*, **60**, 15879f (1964).
86. Пат. СССР 159727 (1963); *Бюлл. изобр.* **1964**, № 1, 66.
87. Р. Б. Журин, О. Е. Лишенок, В. Л. Абриталин, Н. И. Симонова, *ЖОХ*, **31**, 2758 (1961).
88. I. D. Kendall, *Photogr. J.*, **91B**, 124 (1951).
89. Р. В. Журин, В. Н. Ильина, *ЖОХ*, **33**, 3045 (1963).
90. В. И. Захаров, Н. Р. Новикова, Н. А. Перфилов, Е. В. Фадица, *Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематогр.*, **9**, 422 (1964).
91. В. Л. Абриталин, *Тр. Всес. научно-иссл. кинофотоинститута*, **51**, 120 (1962).
92. В. Л. Абриталин, В. Н. Мишин, *Техника кино и телевидения*, **8**, (8) 18 (1964).
93. В. Л. Абриталин, В. И. Соловьева, В. И. Шеберетов, *Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии*, **9**, 333 (1964).
94. С. Г. Богданов, Там же, **9**, 422 (1964).
95. C. O. Achaerandio, *Rev. Clin. Espan.*, **94** (4) 285 (1964); *C. A.*, **62**, 5567e (1965).
96. S. Machida, Sh. Tanaka, R. Ikemoto, *J. Soc. Org. Synth. Chem.*, **23**, 443 (1965).
97. В. И. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. А. Гурская, *Высокомол. соед.*, **5**, 512 (1963).

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР, Ленинград