

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXVIII

1969 г.

Вып. 12

УДК 547.234 : 547.556.8

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

T. A. 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.

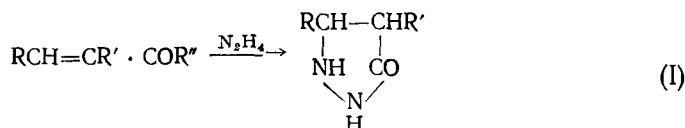
ОГЛАВЛЕНИЕ

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 образуетсяmonoацильное производное по NH_2 -группе²⁻⁶. В более жестких условиях получаются 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 получаются 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}:

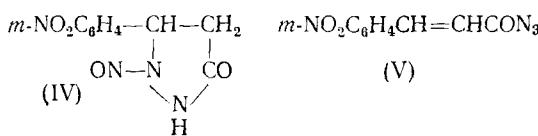


При нагревании коричной кислоты с фенилгидразином был получен³⁶ 1,5-дифенил-4-Л-пиразолон-3 (III). Автор полагал, что вначале образуется фенилгидразид, который циклизуется и окисляется кислородом воздуха:

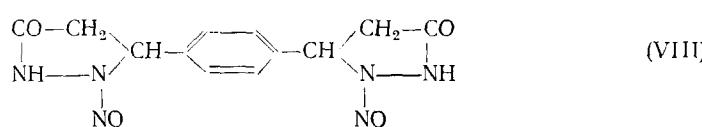
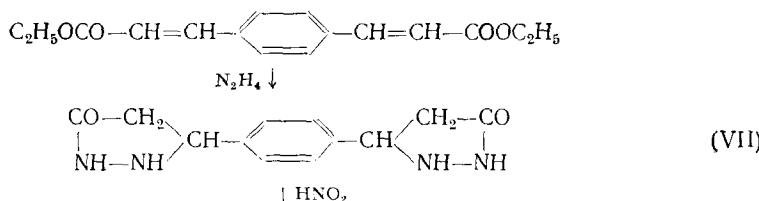
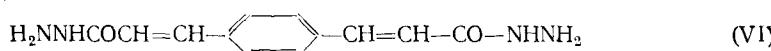


При обработке этилового эфира *m*-нитрокоричной кислоты гидразингидратом были получены два соединения^{37,38}. Оба вещества взаимодействовали с альдегидами и кетонами, и на этом основании авторы считали их различными формами гидразидов. Однако одно из этих соединений, образовавшееся в качестве главного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

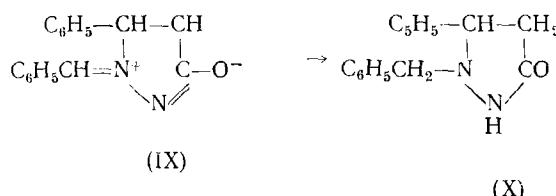
* В присутствии кислорода гидразин может восстанавливать двойную связь олефиновых кислот¹⁶.



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):

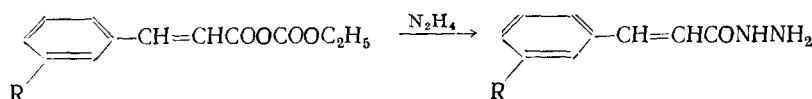


Образование нитрозопроизводных при действии азотистой кислоты показывает, что продукты взаимодействия α , β -ненасыщенных кислот с гидразингидратом имеют структуру пиразолидонов^{25-27, 31}. Однако веским возражением против такой структуры была способность этих продуктов к конденсации с альдегидами и кетонами. Это противоречие было устранено в работе Годтфредсена и Вангедала⁴⁰, которые предложили бетаиновое строение (IX) для продукта конденсации 5-фенилпиразолидона-3 с бензальдегидом. При катализитическом 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-фенил-пиразолидона-3 и с другими альдегидами^{28, 41}.

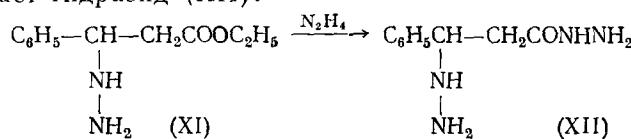
Гидразиды коричной, *m*-нитрокоричной и *p*-нитрокоричной кислот были получены действием гидразингидрата на смешанные ангидриды соответствующих кислот с угольным эфиrom:



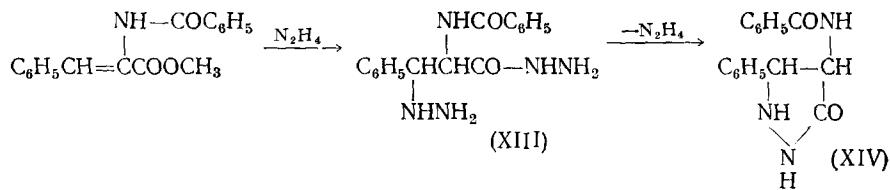
Эти гидразиды не превращаются в пиразолидоны при нагревании, а при обработке азотистой кислотой дают азиды. Авторы⁴⁰ предположили, что первой стадией в образовании пиразолидонов является присоединение гидразина по двойной углерод-углеродной связи, а затем уже идет циклизация в пиразолидон-3.

В случае монозамещенных гидразинов, в зависимости от условий реакции, присоединение идет за счет свободной или алкилированной аминогруппы гидразина, и в результате получаются 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-бензоильамино-5-фенилпиразолидон-3 (XIV). Ациламидогруппа при этом оставалась незатронутой:



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

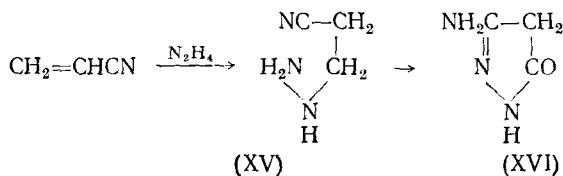
В ряде работ^{46–49} Делес и Полячкова изучали влияние заместителя на скорость реакции и выход продуктов взаимодействия гидразина с эфирами замещенных в ядре коричных кислот. При обработке эфиров коричной, *m*- и *p*-бромкоричной, *m*- и *p*-нитро- и *p*-метоксикоричных кислот гидразингидратом получалась смесь β-гидразиноэфира, гидразидов непредельной 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 *a*, β-ненасыщенной кислоты. По-видимому, аналогично из эфиров *a*, β-ацетиленовых кислот образуются производные пиразолона^{29, 50, 51}. Такой механизм представляется весьма вероятным⁵², так как двойная связь в производных *a*, β-ненасыщенных кислот легко присоединяет нуклеофильные реагенты, в том числе гидразины^{7, 15–20, 42, 43, 50–64}.

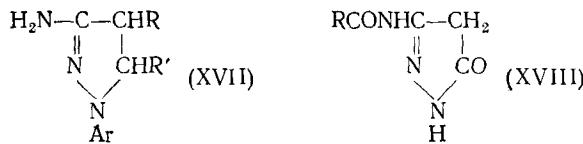
Главным химическим признаком при определении строения продуктов этих реакций ацилирования является взаимодействие их с азотистой кислотой. Пиразолидоны при этом дают N-нитрозопроизводные, а гидразиды — азиды. При гидрировании гидразидов над металлическими ка-

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-амино-пиразолин (XVI)⁷:



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

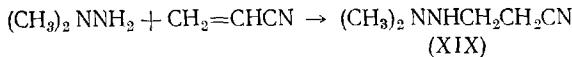


Ацилгидразины также цианэтилируются по аминогруппе как без катализатора, так и в присутствии кислот^{62, 63}. В щелочной среде, по-видимому, происходит цианэтилирование по иминогруппе с последующей циклизацией в ациламинопиразолин (XVII). Моноалкилгидразины реагируют с нитрилами α , β -ненасыщенных кислот с образованием производных по NH_2 - или по NH -группе^{7, 63}, в зависимости от условий реакции.

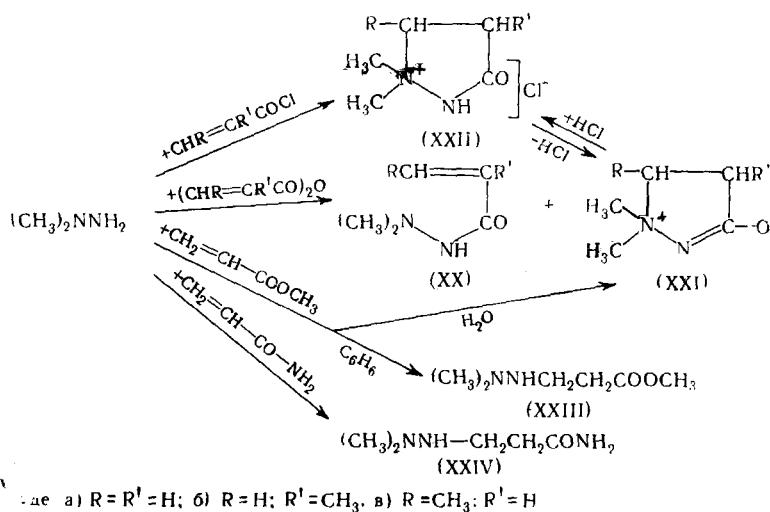
Взаимодействие производных α , β -ненасыщенных кислот с гидразином и замещенными гидразинами в настоящее время широко используется для синтеза пиразолидонов^{26–28, 43, 64–69}. Оно применяется также и для идентификации продуктов, полученных в процессе изучения других реакций.

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

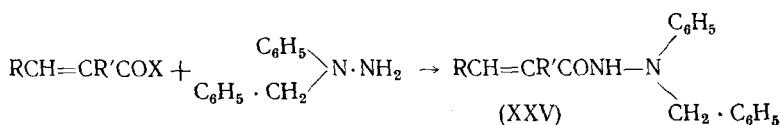
С несимметрично дизамещенными гидразинами производные α , β -ненасыщенных кислот реагируют по-разному в зависимости от реагента и условий реакции. Диметилгидразин, например, присоединяется по двойной связи акрилонитрила⁵⁹ с образованием продукта моноцианэтилирования (XIX):



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



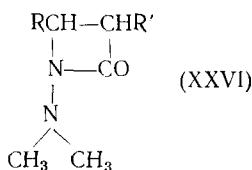
При ацилировании диметилгидразина ангидридами акриловой метакриловой и кротоновой кислот получаются диметилгидразиды этих кислот (XX) наряду с изомерными соединениями (XXI), названными авторами 1,1-диметилпиразолиний-3-оксидами^{25, 26, 70, 71}. При использовании хлорангидридов α , β -ненасыщенных кислот 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 метилацрилата и диметилгидразина получается 1,1-диметилпиразолиний-3-оксид (XXI, а) с практическим 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 метилацрилатом 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.

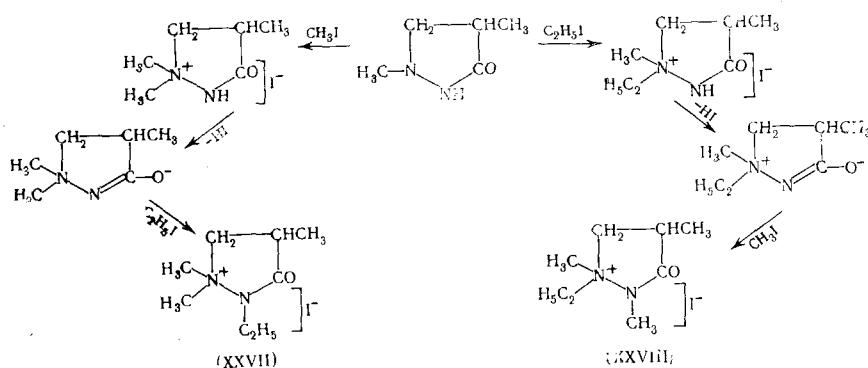
Строение и свойства продуктов ацилирования гидразинов

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 структуры²⁸, 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-диметилпиразолиона-3 ^{25, 26}:

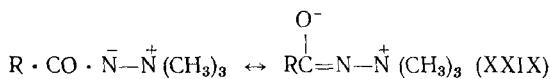


Кристаллические иодалкилаты (XXVII) и (XXVIII), обладая одинаковым составом, различны по свойствам. В случае β -лактамной структуры (XXVI), независимо от порядка метилирования и этилирования, должно получиться одно и то же вещество, у которого все три алкильные группы находятся при одном атоме азота. Однако исследование спектров ПМР получающихся иодалкилатов показало⁷⁵, 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 cm^{-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) *, содержащих

* Такие соединения Хайнман⁷⁷ назвал триметиламиноимидами. Это название нельзя считать достаточно точным. Может быть, следует называть эти вещества N,N,N-триметилгидразиний-N'-алкилиден- α -оксидами.

жащих группировку $N=C-O-$ ⁷⁷⁻⁸⁰:



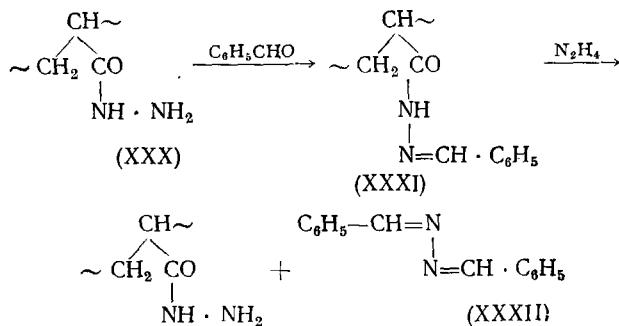
В 1966 г. Вэдсворт⁶⁵ синтезировал несколько пиразолиний-3-оксидов, назвав их, по аналогии с соединениями Хайнмана⁷⁷, циклическими аминоимидами⁶⁵. При пиролизе этих циклических соединений получены с хорошими выходами диметилгидразиды метакриловой и кротоновой кислот⁶⁵. Этим путем Соколова с сотр.⁸⁰ из 1,1-диметилпиразолиний-3-оксида получила труднодоступный диметилгидразид акриловой кислоты (XX, а). Диметилгидразиды α , β -ненасыщенных кислот, как и пиразолиний-3-оксиды являются основаниями, способными присоединять галоидоводородные кислоты и иодистые алкилы^{25, 26, 71}. При взаимодействии иодметилатов диметилгидразидов с основаниями (анионитами) образуются trimетиламиноимиды соответствующих непредельных кислот (XXIX)^{78, 80}. Диметилгидразиды акриловой и метакриловой кислот, их солянокислые соли, иодметилаты и полученные из них trimетиламиноимиды способны полимеризоваться в присутствии свободнорадикальных инициаторов 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-арилпиразолидонов-3, которые имеют большое значение в практике фотографии и кино. Они обладают свойствами «супераддитивности», резко увеличивая активность гидрохинонов в проявляющих растворах⁸⁷⁻⁹⁴.

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

Так как ацилирование гидразина сопровождается циклизацией в пиразолидоны, получение ненасыщенных гидразидов кислот затруднено, поэтому для получения полигидразидов акриловой и метакриловой кислот Керн с сотр.^{13, 14} использовали полимераналогичные превращения. Для этого эфиры полиакриловой и полиметакриловой кислот обрабатывали гидразингидратом. Полученные таким образом полимерные гидразиды (XXX) при обработке альдегидами превращаются в полимерные гидразоны (XXXI) и могут использоваться в качестве «альдегидообменных» смол¹⁴. После разложения полимерного гидразона (XXXI) разбавленной серной кислотой альдегид может быть выделен обратно отгонкой с паром, а полимерный гидразид омыляется при этом в полиметакриловую кислоту. Разложение полимерного гидразона можно проводить гидразингидратом. 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 иона-ма никеля, кадмия, цинка, меди и кобальта⁹⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, Усп. химии, **33**, 361 (1964).
2. Ам. пат. 2900388 (1959); С. А., **54**, 432 (1959).
3. В. Гринштейн, Э. Бауманис, Изв. АН Латв. ССР, **1960**, № 2, 107.
4. Т. Bracci, M. Viat, Gazz. Chim. Ital., **91**, 1461 (1961).
5. Пат. ФРГ 1059914 (1959); РЖХим, **1961**, П91.
6. I. Sumerman - Craig, D. Willis, J. Chem. Soc., **1955**, 4315.
7. С. И. Суминов, А. Н. Кост, ЖХХ, **33**, 2208 (1963).
8. A. Michaelis, E. Hadapik, Chem. Ber., **41**, 3286 (1908).
9. R. Stolle, A. Benrather, 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. Ayward, 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. Stoltz, 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, ЖХХ, **33**, 1233 (1963).
24. Th. Lieser, K. Kemppen, Chem. Ber., **84**, 4 (1951).
25. Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 865.
26. Н. П. Запевалова, Кандид. диссерт., ЛГУ, Ленинград, 1965.
27. H. Stetter, K. Findeisen, Chem. Ber., **98**, 3228 (1965).
28. С. И. Графт, Н. А. Захарова, Н. В. Хромов - Борисов, В. В. Зайцев, С. П. Кожевников, Л. В. Синкевич, ЖОРХ, **3**, 542 (1967).
29. А. П. Греков, Органическая химия гидразина, «Техника», Киев, 1966.
30. R. H. Wiley, R. Wiley, Pyrazolones, Pyrasolidones and Derivatives, Intersci. Publ., 1964, гл. V.
31. C. S. Rondestverdt, 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. Kenngott, Там же, [2], **107**, 99 (1924).
39. P. Ruggli, W. Theilheimer, Helv. chim. acta, **24**, 899 (1941).
40. W. O. Godtfredsen, 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, ЖХХ, **8**, 330 (1938).

51. А. Оскерко, Записки Ин-та химии АН УССР, **4**, 195 (1937).
52. О. Вауэр, Angew. Chem., **61**, 229 (1949).
53. Р. 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. Sabugo, Kagaku Chem., **17** (5), 395 (1962).
57. С. И. Суминов, А. Н. Кост, ЖХХ, **34**, 2421 (1964).
58. Франц. пат., 742358 (1932); Chem. Zbl., **1933**, II, 279.
59. R. L. Hinman, Y. Rose, 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, ЖХХ, **29**, 498 (1959).
62. A. Ebneröther, E. Jucher, A. Lindemann, W. Steiner, R. Süess, A. Vogel, Helv. chim. acta, **42**, 533 (1959).
63. W. Nahm, 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); С. А., **46**, 144 (1952).
68. Англ. пат., 703699; Chem. Zbl., **1955**, 10180.
69. Австралия, 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. Hinman, 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. Bergu, 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** (А), 956 (1968).
82. Англ. пат. 943928 (1963); С. А., **60**, 5509g (1964).
83. Н. И. Симонова, Тр. Ленингр. Ил-та киноизделий, **1961**, № 6, 19.
84. Бельг. пат. 633674 (1963); С. А., **60**, 15342f (1964).
85. Бельг. пат. 628285 (1963); С. А., **60**, 15879f (1964).
86. Пат. СССР 159727 (1963); Бюлл. изобр. **1964**, № 1, 66.
87. Р. Б. Журина, О. Е. Лишепок, В. Л. Абриталин, Н. И. Симонова, ЖХХ, **31**, 2758 (1961).
88. I. D. Kendall, Photogr. J., **91B**, 124 (1951).
89. Р. В. Журина, В. Н. Ивина, ЖХХ, **33**, 3045 (1963).
90. В. И. Захаров, Н. Р. Новикова, Н. А. Перфилов, Е. В. Фадина, Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, **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. С. О. Achaerandio, Rev. Clin. Espan., **94** (4) 285 (1964); С. А., **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