

УДК 547.232/233

УСПЕХИ ХИМИИ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
НИТРАМИНОВ*А. Л. Фридман, В. П. Ившин и С. С. Новиков*

В обзоре рассматриваются способы получения первичных алифатических нитраминнов. Наряду с традиционными, хорошо известными методами синтеза нитраминнов рассмотрены малонизвестные способы их получения и обсуждены перспективы их дальнейшего развития.

Обзор является первой в мировой литературе попыткой систематизировать богатый литературный материал по первичным алифатическим нитраминам. Литература охвачена до конца 1967 — начала 1968 г. Библиография — 207 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1448
II. Методы синтеза первичных нитраминнов	1449
III. Физические свойства и строение	1459
IV. Химические свойства	1462
V. Аналитическое определение	1474
VI. Некоторые аспекты практического использования	1474

I. ВВЕДЕНИЕ

Успехи химии алифатических нитросоединений стимулировали повышенный интерес к нитраминам. Об этом свидетельствует большое число журнальных статей и патентных публикаций, опубликованных за последние годы. Интерес к химии алифатических первичных нитраминнов вызван не только интереснейшими превращениями этих соединений¹⁻³, но и широким диапазоном их практического использования⁴⁻¹¹.

Отдельные сведения о методах синтеза и свойствах первичных алифатических нитраминнов можно найти в монографиях и обзорных статьях, посвященных нитросоединениям^{1, 12-14}. Однако многие из этих работ устарели или не дают достаточно полной информации по первичным алифатическим нитраминам. В отечественной литературе обзорных статей по нитраминам ранее не было.

В данном обзоре обобщены литературные данные по первичным алифатическим нитраминам до конца 1967 г. При этом классические работы Франшимона и его учеников, а также другие работы по нитраминам, выполненные в конце прошлого столетия, цитируются лишь по мере необходимости и с целью сохранения цельности излагаемого материала. Более давно ранние работы по нитраминам были систематизированы в 1912 г. в обзоре Бакера¹.

В историческом аспекте в развитии химии первичных алифатических нитраминнов можно выделить два основных периода. Первый период начинается с 1888 г., когда Франшимон синтезировал метилнитрамин^{15, 16}, и продолжается в течение 20—25 лет. Этот период характеризуется появлением основополагающих работ по нитраминам таких исследователей как Франшимон¹⁶⁻²⁸, Клобби^{16, 17, 21, 26}, Ван-Эрп^{27, 29, 30}, Ром-

бург^{31, 32}, Ганч³³⁻³⁷, Бакер^{1, 38, 39} и другие⁴⁰⁻⁴⁵. После 1915 г. и вплоть до сороковых годов нашего столетия наблюдается ослабление интереса к алифатическим нитраминам. Однако уже в 1948—1952 гг. появляется большая серия работ Ламбертона и сотр.^{2, 46-55}, интересные работы Райта и сотр.⁵⁶⁻⁶⁰, работы Мак-Кэя⁶¹⁻⁷⁴ и другие⁷⁵⁻⁸⁰. С этого времени интерес к нитраминам возобновляется и не ослабевает до наших дней.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ НИТРАМИНОВ *

подавляющее большинство известных способов получения нитраминов можно разделить на четыре группы: 1) нитрование аминов с предварительной защитой аминогруппы; 2) нитрование N-дихлораминов (метод Смарта и Райта); 3) синтезы нитраминов на базе нитрогуанидина; 4) прямое нитрование аминов некоторыми нитрующими агентами.

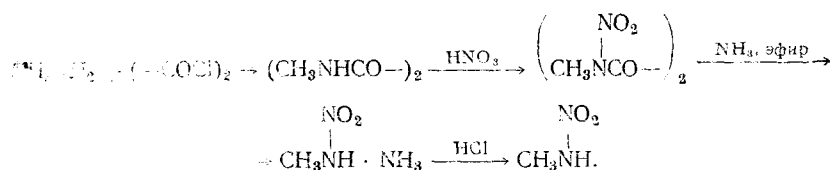
Кроме того, существует несколько способов, которые в настоящее время не имеют общего характера.

1. Нитрование аминов с предварительной защитой аминогруппы

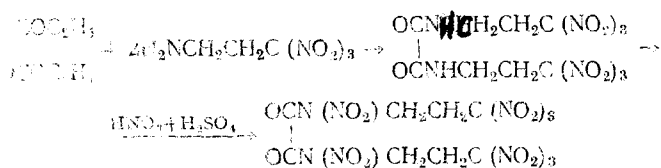
Первичные нитрамины, за редким исключением, легко разлагаются концентрированными кислотами и не могут быть получены нитрованием соответствующих аминов азотной кислотой или ее смесью с серной кислотой. Для успешного нитрования аминогруппы необходима ее предварительная защита. Получение первичных нитраминов по этому способу включает четыре основных стадии: 1) введение в аминогруппу защитной группировки; 2) нитрование защищенного амина; 3) отщепление защитной группировки; 4) выделение нитрамина.

В качестве защитных группировок можно использовать ацетильную, формильную, оксальную, карбоалкоксильную, карбонильную, пикрильную, тозилльную и диалетильную группы.

Введением оксальной группы в метиламин был синтезирован простейший представитель первичных нитраминов — метилнитрамин²¹.



Способ нитрования оксальной группой носит общий характер и используется для синтеза ряда первичных нитраминов, а также этилендиамин^{21, 43, 81}. Симметричные диалкилоксамиды легко нитруются азотной кислотой или нитрующей смесью. Примером может служить нитрование диэтилоксамидов⁸²⁻⁸⁴.

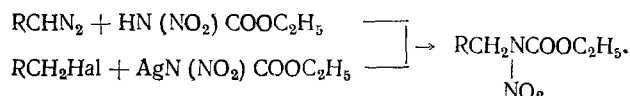


* В настоящем разделе идет о первичных алифатических нитраминах, поэтому термин алифатический не употребляется.

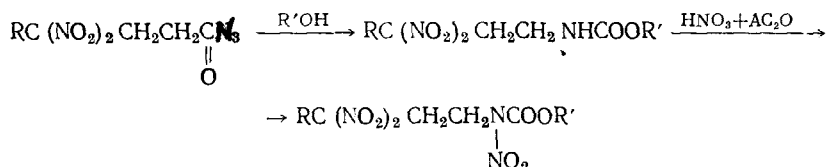
Отщепление оксалильной группы легко протекает при действии аммиака или кипящей воды.

Франшимон и его ученики^{16, 85} наряду с оксалильной в качестве защитной группы при нитровании аминов использовали карбоалкокксильную группу. В дальнейшем метод получения первичных нитраминах через алкилнитроуретаны совершенствовался и развивался и в настоящее время приобрел важное значение.

N-Алкилкарбаматы получают обычно при взаимодействии эфиров хлоругольной кислоты с алкиламинами в присутствии щелочи⁸⁶. Однако нередко N-алкилкарбаматы можно получать и другими методами, и они бывают доступнее, чем амины. В этой связи интересен метод получения N-алкил-N-нитроуретанов алкилированием нитроуретана диазосоединениями или алкилгалогенидами^{55, 87}:

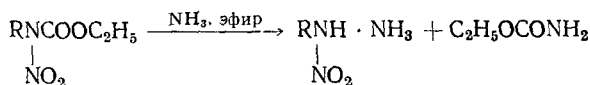


Описано получение различных полинитроалкилкарбаматов разложением азидов полинитрокарбоновых кислот в присутствии спиртов, реакцией изоцианатов со спиртами и др.⁸⁸⁻⁹⁶.



Нитрование N-алкилкарбаматов обычно проводят при действии 7—15-кратного избытка концентрированной азотной кислоты^{16, 33, 23, 85, 97}. Курри и Мэзон⁹⁸ предложили смесь уксусного ангидрида с азотной кислотой, которая оказалась эффективнее одной азотной кислоты. Этой смесью пронитрован большой ряд алкилкарбаматов, в том числе и *трет.* бутилкарбамат, а также полинитроалкилкарбаматы⁸⁹, в то время как N-алкилкарбаматы с разветвленными алкильными остатками азотной кислотой не нитруются³⁰. Попытка использовать тетранитрометан для нитрования алкилкарбаматов окончилась неудачей⁹⁹.

Снятие карбоалкокксильной группы обычно проводят при действии аммиака в эфирном растворе:



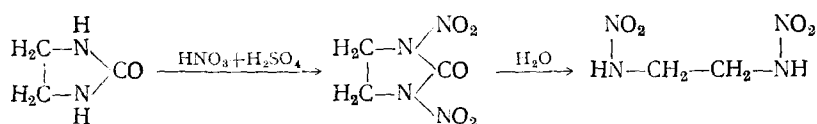
По этому способу получен большой ряд алкилнитраминах, а также этилен-, триметил-, тетраметил- и пентаметилендинитраминах^{16, 85, 100}. Ганч и Меткальф³³ аналогичным путем получили N-нитроглицин и некоторые его производные. Бломквист и Фидорек⁹⁷ запатентовали метод получения нитратов нитраминоспиртов типа $\text{O}_2\text{NOCH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{NHNO}_2$.

В дальнейшем было показано, что для расщепления N-алкил-N-нитроуретанов пригоден не только аммиак, но и другие амины и что ре-

акция аминирования N-алкил-N-нитроуретанов имеет общий характер и может быть использована для получения аминных солей первичных нитраминов⁹⁹. Этим путем синтезирован⁹⁹ гексаметилендинитрамин-1,6.

Гидролиз полинитроалкил-N-нитрокарбаматов не был описан. Следует заметить, что проведение такой работы должно дать интересный материал о влиянии электроотрицательных группировок на легкость отщепления карбоалкокисильных групп.

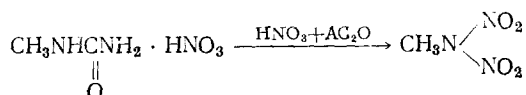
Нередко первичные нитрамины получают нитрованием алкилмочевин. Еще в 1888 г. Франшимон и Клобби¹⁷ пронитровали этиленмочевину нитрующей смесью с последующим расщеплением этилендинитромочевины водой до этилендинитрамина:



Нитрование этиленмочевины можно проводить также и азотной кислотой¹⁰¹.

Моноалкилмочевины при нитровании легко превращаются в N-алкил-N'-нитромочевины, нитрования атома азота, связанного с алкильной группой, обычно не происходит⁸¹. Исключением является метилмочевина, которая довольно гладко превращается в N-метил-N-нитромочевину. Последняя может быть гидролизована до метилнитрамина³⁹.

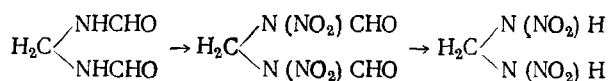
Недавно опубликовано интересное сообщение о синтезе первого представителя ряда N-динитраминов — метил-N-динитрамина, полученного нитрованием нитрата метилмочевины смесью уксусного ангидрида с азотной кислотой¹⁰²:



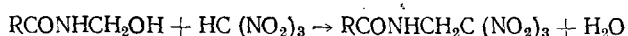
сим.м.-Диметилмочевина при нитровании гладко превращается в N,N'-динитро-N,N'-диметилмочевину¹⁰³. Отметим, что нитрование замещенных мочевины и их производных изучено еще недостаточно полно и дальнейшие исследования в этой области могут привести как к разработке простых способов получения первичных нитраминов, так и к синтезу других интересных соединений. Об этом свидетельствует упомянутая выше работа японских ученых¹⁰², а также другие работы¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

Важное значение в качестве защитной группы при нитровании аминов имеет ацетильная группа. Так, один из способов получения этилендинитрамина основан на введении в этилендиамин ацетильных групп с последующим нитрованием этилен-бис-ацетамида смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом⁸¹. Ацетильная группа легко отщепляется водной щелочью или аммиаком. Аналогично из метилендиамина был получен метилендинитрамин⁴⁷. В патентной литературе описан синтез полинитроалкил-N-нитраминов гидролизом полинитроалкил-N-нитрацетамидов¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

Иногда для защиты аминогруппы вместо ацетильной группировки применяют формильную¹¹⁰:

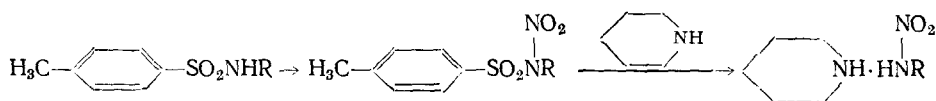


Следует отметить чрезвычайно интересный метод получения N-алкилацетамидов и формамидов, основанный на конденсации соответствующих N-метилоламидов с нитроалканами, например нитроформом:

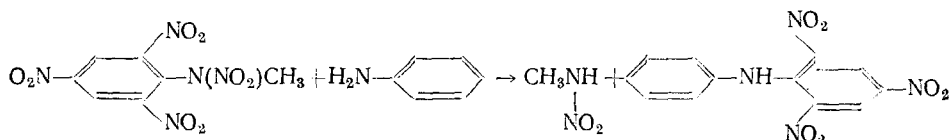


К сожалению, нитрование полученных таким образом тринитроэтил-ацетамида и тринитроэтилформамида не описано.

Гиллибранд и Ламбертон использовали для защиты аминогруппы тозилую группу⁵⁵. Снятие последней протекает в довольно жестких условиях, однако выходы первичных нитраминах при этом достаточно высоки¹¹¹. Удобным реагентом для отщепления тозилной группы является пиперидин¹¹¹:

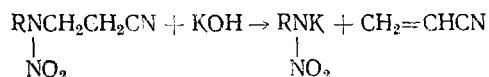


Описан пример получения метилнитрамина отщеплением пикрильной группы от метилпикрилнитрамина под действием анилина или *p*-толуидина¹:



Ввиду того, что алкилпикрилнитрамина легко получают при нитровании алкиланилинов или диалкиланилинов¹², метод синтеза первичных нитраминах с использованием в качестве защитной пикрильной группировки может получить большие возможности.

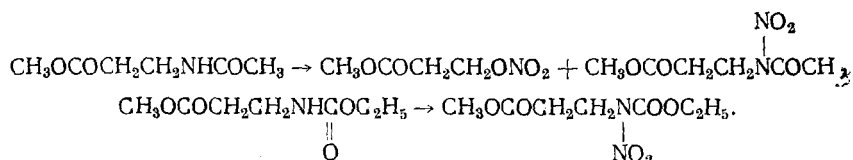
Киссингер и Шварц¹¹² наблюдали расщепление β-цианэтилнитрамина в щелочной среде на соль нитрамина и акрилонитрил:



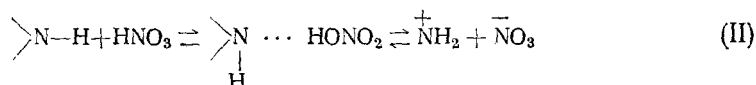
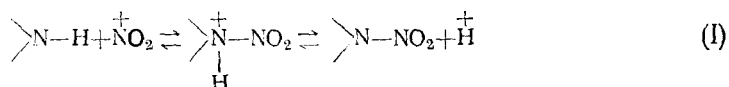
Хотя эта реакция описана только на одном примере, однако легко доступные β-цианэтилнитрамина, получаемые нитрованием соответствующих аминонитрилов^{113, 114}, вероятно, могут служить исходными соединениями для получения первичных нитраминах.

Анализ методов синтеза первичных нитраминах с защитой аминогруппы позволяет утверждать, что наибольшей универсальностью, простотой и доступностью в настоящее время отличается уретановый способ. Во всяком случае, в литературе нет указаний на неудачные примеры нитрования N-алкилкарбаматов или снятия карбоалкоксигруппы с N-алкил-N-нитрокарбаматов. В связи с этим интересно сравнить нитрование эфиров глицина и β-аланина с использованием различных защитных

групп. Если N-ацетильное производное метилового эфира β -аланина при нитровании образует N-нитрамид с незначительным выходом, то соответствующий уретан нитруется с количественным выходом ¹¹⁵:



Механизм N-нитрования защищенных аминов в литературе не обсуждался и систематических исследований в этой области не проводилось. Общим явлением, происходящим при введении любой из рассмотренных выше защитных групп является значительное снижение основности амина. Хорошо известно, что в ряду диалкиламинов сильные основания без катализаторов по азоту не нитруются, в то время как амины с малой основностью нитруются довольно легко ¹¹⁶. Ламбертон ² считает, что в зависимости от основности амина реакция может протекать по двум схемам:



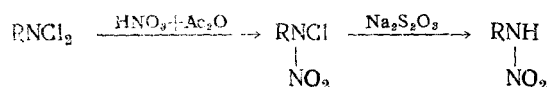
Сильные основания реагируют по схеме (II), а слабые по схеме (I).

Защищенная аминогруппа является слабым основанием и ее нитрование может быть описано схемой (I). Эту схему можно подтвердить обратимостью реакции нитрования. Известно, что *симм.*-динитродиметиллоксамид в растворе серной кислоты является источником нитроний-катиона и обладает нитрующим действием ¹¹⁷.

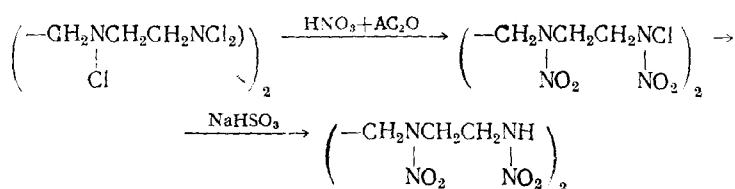
Аналогичные примеры были приведены в работе ⁴⁶.

2. Нитрование N-дихлораминов (метод Смарт и Райта)

В 1948 г. Сمارт и Райт ⁵⁶ предложили новый путь получения первичных нитрамин. Авторы нашли, что при обработке N-дихлораминов в избытке уксусного ангидрида концентрированной азотной кислотой происходит отщепление хлора с образованием N-хлор-N-нитрамин. Последние в восстановительной среде отщепляют второй атом хлора и превращаются в первичные нитрамин:

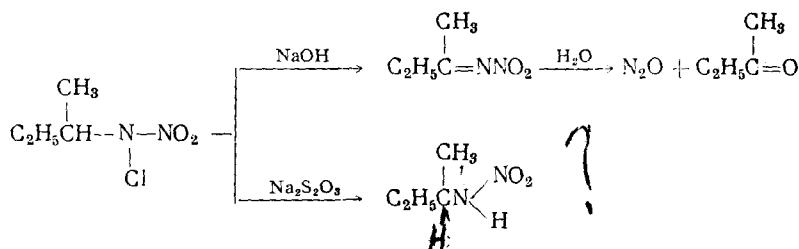


По методу Смарт и Райта получены бутилнитрамин, изобутилнитрамин, *n*-октилнитрамин, этилендинитрамин и др. ^{56, 57}. На примере N-гексахлортриэтилентетрамина показана возможность одновременного замещения на нитрогруппу атомов хлора, стоящих у первичного и вторичного атомов азота ⁵⁷.

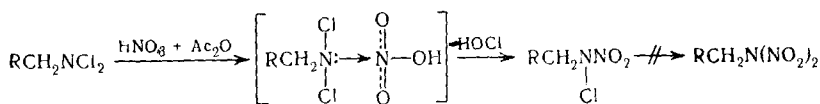


Следует отметить, что промежуточный N-хлор-N-нитрамин выделен в чистом виде лишь в одном случае с незначительным выходом⁵⁶. Тем не менее очевидно, что N-хлор-N-нитрамины более устойчивы в кислой среде, чем первичные нитрамины, что и обеспечивает в конечном итоге протекание реакции в нужном направлении.

Замена атома хлора на водород в N-хлор-N-нитраминах осуществляется при действии водных растворов щелочей, бисульфита или тиосульфата натрия^{56, 57}. При обработке продукта нитрования втор.-бутилдихлорамина водным раствором щелочи выход втор.-бутилнитрамина составил всего 10%, в то время как тиосульфат натрия позволил повысить выход до 65%. Авторы считают, что в зависимости от среды промежуточный N-хлор-N-нитрамин может гидролизаться либо претерпевать внутримолекулярное отщепление хлористого водорода⁵⁶:



Обстоятельное изучение механизма нитрования N-дихлораминов не проводилось. Сمارт и Райт в одной из своих работ⁵⁶ предположили, что азотная кислота образует с N-дихлорамином комплексное соединение, где в качестве донора выступает азот аминогруппы, а в качестве акцептора — азот азотной кислоты. Образующийся комплекс неустоек и легко отщепляет хлорноватистую кислоту с образованием N-хлор-N-нитрамина. Последний за счет введения нитрогруппы теряет свои донорные свойства, и реакция не может идти дальше с образованием N-динитрамина:

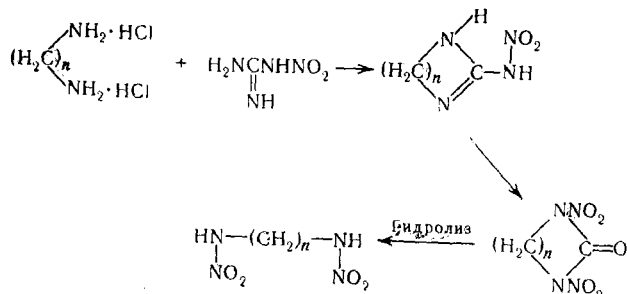


3. Синтезы на основе нитрогуанидина

Нитрогуанидин по своим свойствам резко отличается от первичных нитраминов. Исследования последних лет⁶¹ показали, что этому соединению скорее следует приписать структуру нитримина. Химии нитрогуанидина посвящен обзор Мак-Кэя¹⁴.

Изучение производных нитрогуанидина привело к открытию новых оригинальных методов синтеза первичных нитраминов, которые и обсуждаются в этой главе.

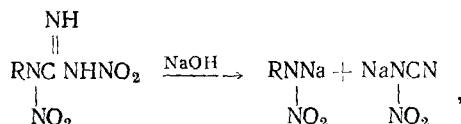
Мак-Кэй и Манчестер^{62, 63} разработали способ получения алифатических динитраминов, основанный на нитровании циклических продуктов взаимодействия диаминов с нитрогуанидином. Полученные нитропроизводные легко гидролизуются до соответствующих нитраминов.



Аналогичным путем получены 1,2-динитраминопропан; 1,3-динитраминобутан и 1,3-динитрамино-2-нитроксипропан^{62, 63}.

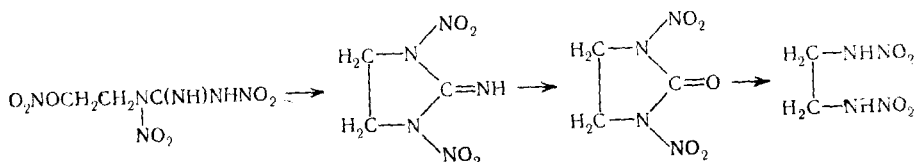
Первичные нитрамины были получены и во многих других случаях. Так, при расщеплении 1-нитро-2-амино-2-имидазолина образуется соль нитрамина, строение которой было доказано последующими химическими превращениями.

1-Алкил-1,3-динитрогуанидины расщепляются щелочью до солей первичных нитраминов и чрезвычайно интересного, но малоизученного цианнитрамида¹¹⁸:



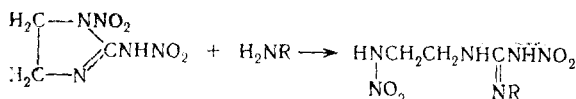
где $\text{R}=\text{CH}_3$ и $n=\text{C}_4\text{H}_9$.

Весьма своеобразно происходит расщепление β -нитроксипропил-1,3-динитрогуанидина. При кипячении этого соединения с водой выделен с 57%-ным выходом этилендинитрамин¹¹⁸:



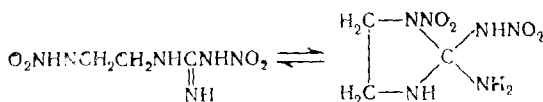
Предположение о циклизации исходного β -нитроксипропил-1,3-динитрогуанидина подтверждено аналогичными превращениями других N- β -замещенных этил-N'-нитрогуанидинов¹¹⁸.

При взаимодействии 1-нитро-2-нитраминоимидазолина с аммиаком или аминами образуются β -нитраминоалкилнитрогуанидины^{65, 66, 72, 73},



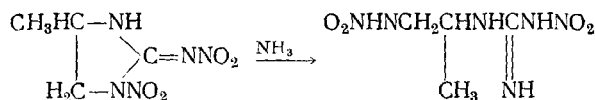
где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Ar}$.

Кирквуду и Райту удалось показать¹¹⁹, что 1-нитро-2-нитраминогуанидин существует в виде двух изомеров. Положение равновесия сдвигается в ту или иную сторону в зависимости от растворителя.

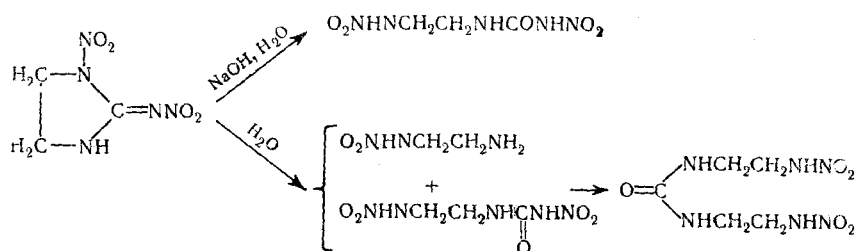


Позднее Мак-Кэй⁶⁷ привел дополнительные данные в пользу существования продуктов линейного строения.

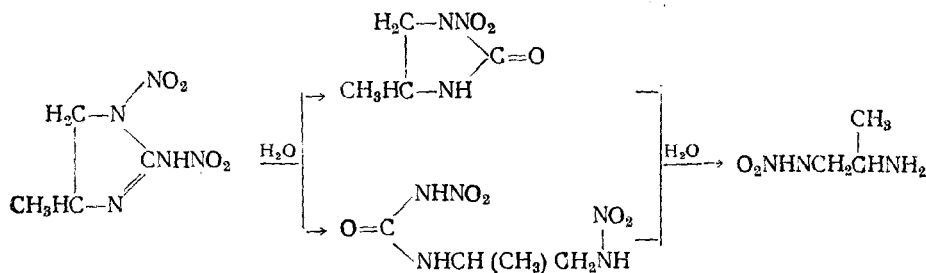
Расхождение взглядов этих авторов обусловлено, по-видимому, легкой циклизацией и расщеплением продуктов присоединения аминов к 1-нитро-2-нитримидазолидону. Это обстоятельство затрудняет предпочтительный выбор какой-либо одной структуры. Однако для некоторых соединений такого рода линейная структура доказана достаточно четко. Например, продукт присоединения аммиака к 1-нитро-2-нитрамино-4-метилимидазолидону является линейным первичным нитрамином⁶⁸:



1-Нитро-2-нитриминоимдазолины при обработке щелочами расщепляются, как правило, до первичных нитраминов^{69, 70, 120}. При гидролизе 1-нитро-2-нитриминоимдазолина водной щелочью с хорошим выходом получена 1-β-нитраминоэтил-3-нитромочевина. Водный гидролиз этого же соединения приводит в результате взаимодействия первичных продуктов распада к бис-(β-нитраминоэтил)-мочевине¹²¹:



При гидролизе 1-нитро-2-нитримино-4-метилимидазолина в воде также образуются два продукта — N-β-нитраминоэтил-α-метилнитромочевина и 1-нитро-4-метил-2-имидазолин, которые при длительном кипячении с водой переходят в 2-амино-3-нитраминопропан⁷¹:



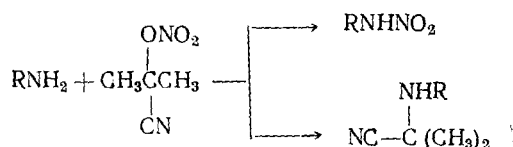
1-Нитро-2-пропиламино-2-имидазолин при растворении в водной щелочи гидролизуетс до N-β-нитраминоэтил-N'-n-пропилмочевины¹²⁰. 1-Нитро-2-p-ацетидаминофениламино-2-имидазолин в кислой или щелочной среде гидролизуютс до N-β-нитраминоэтил-N'-p-ацетидаминофенилмочевины⁷⁰.

Мак-Кэй и сотр.⁷⁴ описали интересную молекулярную перегруппировку, приводящую к получению первичного нитрамина.

4. Прямое нитрование аминов

Относительная сложность и многостадийность методов синтеза первичных нитрамин обусловили поиск новых, более простых путей их получения. Наиболее заманчивым оказался способ прямого нитрования первичных аминов.

С этой точки зрения интересен разработанный Эммонсом и Фрименом метод нитрования аминов нитратом ацетонциангидрина¹²². Этим методом получены пропил-, бутил-, изобутил-, амил- и изоамилнитрамин с выходом 50—55%. Реакция протекает в довольно жестких условиях и сопровождается образованием аминонитрилов:

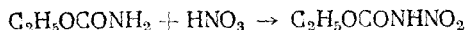


Метод непригоден для нитрования аминов, имеющих объемистые заместители у α -углеродного атома¹²².

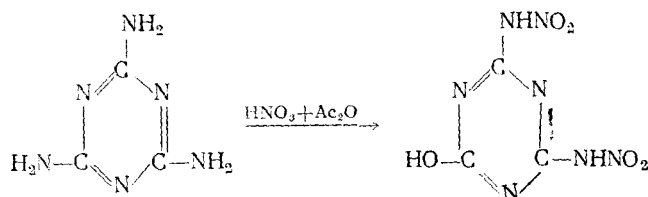
Другой способ получения нитрамин описан недавно в патентной литературе. Он основан на взаимодействии фтористого нитрила с аммиаком или аминами в среде инертного растворителя или в паровой фазе¹²³. Имеется указание о нитрующей способности хлористого нитрила по отношению к аминам¹²⁴.

Первичные нитрамин могут быть получены также при нитровании аминов ацетилнитратом в присутствии бутиллития¹²⁵. Метод применим только к соединениям, содержащим функциональные группы, индифферентные к бутиллитию. Кроме того, сложность проведения эксперимента (низкая температура, атмосфера сухого азота) не обеспечивают этому методу решающих преимуществ перед существующими.

Хотя способы получения и свойства близких по строению к первичным нитраминам нитрамидов, а также ароматических и гетероциклических нитрамин в настоящем обзоре не обсуждаются, отметим, что некоторые из них могут быть получены прямым нитрованием соответствующих амидов и аминов азотной кислотой или нитрующей смесью. Так, нитроуретан получают обычно нитрованием уретана⁴⁷.

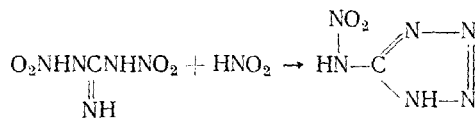


Аналогично получают бензосульфонитрамид и *p*-толуолсульфонитрамид¹²⁶. Легко нитруются нитрующей смесью аминопиридины до соответствующих нитраминопиридинов¹²⁷. При нитровании меламина смесью уксусного ангидрида с азотной кислотой получен N, N'-динитроаммелин¹²⁸



В случае триацетилмеламина получен нитроаммелид. Нитраминогу-

енидин при действии азотистой кислоты превращается в 5-нитраминотетразол^{129, 130}:

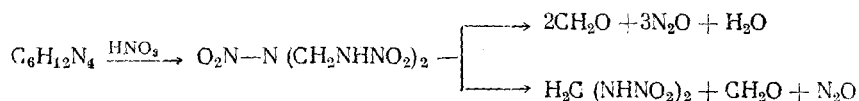


5. Другие методы получения

Описано образование нитраминов при гидролизе линейных продуктов нитролиза третичных аминов. Метилендинитрамин выделен впервые в виде бариевой соли из продуктов нитролиза уротропина⁴⁷.

Бис-трифторацетат 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазагептандиола-1,7 может быть расщеплен бензиламином до соответствующей аминной соли метилендинитрамина¹³¹. Гидролиз линейных продуктов нитролиза оснований Манниха также приводит к получению первичных нитраминов¹³².

Нитролиз уротропина сопровождается образованием в качестве побочного продукта первичного нитрамина¹³³. Последний полностью расщепляется горячей водой, в более мягких условиях он гидролизуется до метилендинитрамина:

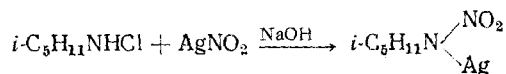


Динитрат уротропина при взаимодействии с азотной кислотой в мягких условиях образует 1,3-динитро-1,3,5-триазапентан¹³⁴.

Фриман¹³⁵ получил ряд нитраминов восстановлением нитриминов боргидридом калия или алюмогидридом лития. Эта работа завершила дискуссию о строении нитриминов, которым некоторые исследователи приписывали структуру пернитрозокетона.

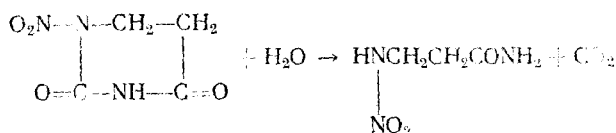
Известны примеры получения первичных нитраминов из соответствующих изодиазотатов¹³⁶. Однако из-за трудной доступности исходных соединений этот метод не нашел распространения.

Наконец, опубликовано единственное сообщение¹³⁷ о получении нитрамина с небольшим выходом по реакции, сходной с реакцией Вюрца.



Получение первичных нитраминов, содержащих в алкильном остатке другие функциональные группы, проводят теми же методами, которые были приведены ранее. Разумеется, в этом случае приходится считаться с действием на функциональную группу реагентов, применяемых для синтеза нитраминов. В частности, аминокислоты превращаются в нитраты нитраминоспиртов^{19, 138}. Однако в определенных условиях нитратную группу можно отщепить или вовсе избежать ее образования^{138, 139}.

Амид нитраминоуксусной кислоты получен при длительном кипячении нитрогидантоина в воде⁹². Из нитрогидроурацила может быть получен амид нитраминопропионовой кислоты²⁰:



При омылении амидов щелочью образуются свободные нитраминокарбоновые кислоты. δ -Нитраминвалериановая и ϵ -нитраминокапроновая кислоты получены при щелочном гидролизе соответствующих N-нитролактамов¹⁴⁰. Пропаргилнитрамин получен по обычной схеме нитрованием N-пропаргилуретана¹⁴¹.

III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

1. Общая характеристика

Первичные алифатические нитрамины представляют собой жидкости или легкоплавкие кристаллические соединения. Из моноалкилнитраминов первый член гомологического ряда — метилнитрамин — плавится при 38°¹⁶, этилнитрамин при 6°¹⁶, следующие гомологи также являются низкоплавкими или жидкими веществами. Динитрамины — твердые вещества, температура плавления которых зависит от количества и кратности метиленовых групп в молекуле.

Первичные нитрамины являются слабыми кислотами. Так pK_a метилнитрамина равно 6,0¹⁴², его гомологи еще более слабые кислоты. При

ТАБЛИЦА 1

Константы диссоциации α , ω -динитраминов и α , ω -дикарбоновых кислот (20°)

α, ω -Нитрамины	pK_1	pK_2	ΔpK	Кислоты	pK_1	pK_2	ΔpK
Метилен	5,0	6,6	1,6	Малоновая	2,83	5,69	2,86
Этилен	5,35	6,66	1,31	Янтарная	4,22	5,67	1,45
Триметилен	5,59	6,85	1,26	Глутаровая	4,39	5,50	1,11
Тетраэтилен	5,87	6,98	1,11	Адипиновая	4,43	5,49	0,95

введении в алкильный заместитель нитрамина электроотрицательных группировок их кислотные свойства усиливаются. В работе¹⁴³ были определены константы диссоциации α , ω -динитраминов. Сравнение полученных значений pK с таковыми для α , ω -дикарбоновых кислот показывает, что с увеличением числа метиленовых групп различие между первой и второй константами диссоциации уменьшается в ряду динитраминов, являясь, чем в ряду дикарбоновых кислот. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Физические свойства нитраминов изучали Бали и Деш¹⁴⁴. Они показали, что незамещенные алкилнитрамины имеют нормальную молекулярную рефракцию.

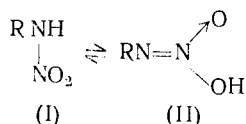
Изучение первичных нитраминов в качестве взрывчатых веществ стимулировало изучение для некоторых из них термических, стойкости и взрывчатых характеристик. Данные по этим характеристикам собраны в монографии Орловой¹⁴⁵. Первичные нитрамины термически относительно стабильны, жидкие соединения могут быть разогнаны под вакуумом, термическая стабильность кристаллических нитраминов неодинакова. Метилендинитрамин термически малостоек, в то время как этилендинитрамин отличается высокой стойкостью, имеет хорошие взрывчатые характеристики и умеренную чувствительность к удару¹⁴⁶. Недавно был проведен дифференциальный термический анализ нитраминов¹⁴⁷. Медард определил теплоту образования этилендинитрамина (25,65 ккал/моль) и нитрата этанолнитрамина (45,8 ккал/моль)¹⁴⁸.

Гомологическая активность первичных нитраминов практически не

изучалась. Имеется указание о сравнении физиологического действия на организм человека нитрометана и метилнитрамина¹⁴⁹. Последний при введении в организм человека не вызывает изменений в составе и давлении крови, т. е. в отличие от нитратов и нитроалканов он безвреден для человека. Отмечалось также, что этилендинитрамин не оказывает вредного воздействия на организм человека¹².

2. Строение и спектры

Первоначально алифатическим нитраминам приписывали структуру истинных N-нитросоединений (I). Позднее Ганч³⁴⁻³⁷, исходя из формальной аналогии нитроалканов и первичных нитраминов, предположил, что последние существуют в двух таутомерных формах



Этой схемой он объяснял кислотные свойства нитраминов и образование O-изомеров при алкилировании солей нитраминов. Выдвинутую концепцию таутомерии в ряду нитраминов Ганч пытался подтвердить физико-химическими методами. Доводы в пользу таутомерии заключались в том, что он наблюдал задержку (время необходимое для сдвига равновесия I \rightleftharpoons II) осаждения аммонийной соли нитрамина при пропускании аммиака через раствор нитрамина в бензоле. Кроме того, он обнаружил большой температурный коэффициент электропроводности солей нитраминов в водном растворе. Однако Эйлер доказал, что приведенные результаты не могут служить доказательством таутомерии первичных нитраминов⁴⁴.

Обстоятельные физико-химические исследования, проведенные в последнее время, позволили глубже понять природу первичных нитраминов. Рентгеноструктурный анализ этилендинитрамина показал, что нитрогруппа в этом соединении обладает нормальными свойствами, т. е. валентные углы сходны с углами нитрогруппы *p*-динитробензола, а межатомные расстояния N—O (1,23 Å) в нитраминной группе равны между собой и сравнимы со значениями таковых для нитрометана⁷⁹. Отсюда сделан вывод, что в неионизированном виде для первичных нитраминов более вероятна структура истинных N-нитросоединений. Вместе с тем обнаружено значительное укорочение связей C—N и N—N по сравнению с суммой ковалентных радиусов (1,41 и 1,33 Å по сравнению с 1,47 и 1,40 Å) и сделано заключение о том, что происходит электронное смещение от азота, связанного с нитраминной группой, приводящее к образованию положительного заряда, который уменьшает радиус простой (N—C) связи азота. Короткая N—N связь на 15% имеет характер двойной связи.

Рентгеноструктурный метод не позволяет определить местоположение атома водорода в первичных нитраминах. Более обстоятельная информация по этому вопросу получена в результате спектрального анализа нитраминов.

На основании изучения ИК спектров ряда нитраминов показано, что для нитрогруппы в этих соединениях характерны асимметричные колебания, лежащие в области 1630—1550 см⁻¹ и симметричные колебания в области 1354—1262 см⁻¹. При наличии электроотрицательных заместителей в нитраминах асимметричные колебания сдвигаются в сторону

больших частот^{78, 150, 151}. К колебаниям N—N-связи в нитраминах отнесена полоса в области 1000—948 см⁻¹.

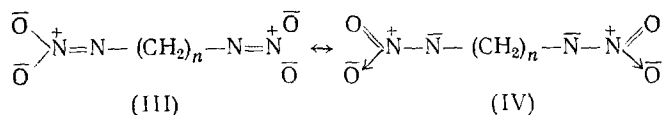
Сложность ИК спектров первичных нитраминов в области 3600—3000 см⁻¹ потребовала дополнительного подтверждения того, что обнаруженные в этой области полосы принадлежат колебаниям NH-группы. Такие данные получены при обстоятельном изучении ИК спектров кристаллических этилендинитрамина и тетраметилендинитрамина и их N-дейтерированных аналогов¹⁵². Сравнение спектров указанных нитраминов и их N-дейтерированных производных позволило отнести полосы 3240 и 3253 см⁻¹, обнаруженные в спектрах этилендинитрамина и тетраметилендинитрамина, к валентным колебаниям NH-связи, участвующей в образовании водородной связи с нитрогруппой соседней молекулы в кристалле. В спектрах N-дейтерированных нитраминов эти полосы сдвигаются в область 2400 см⁻¹. При этом появляются полосы, характерные для асимметричных и симметричных валентных колебаний CH₂-группы, которые были замаскированы ранее интенсивными колебаниями NH-группы. В спектрах дейтерированных аналогов изученных нитраминов наблюдается также сдвиг полос, отнесенных к валентным асимметричным колебаниям нитрогруппы и др.

Таким образом, ИК спектры также подтверждают истинную нитраминную структуру первичных нитраминов по крайней мере в неионизированном состоянии.

УФ спектры первичных нитраминов изучались в работах^{78, 153, 155}. Для метилендинитрамина в этой области характерен максимум при 232 мμ (в щелочной среде при 235 мμ). В щелочной среде наблюдается bathхромное смещение максимума⁷⁸.

Спектры комбинационного рассеяния света первичных нитраминов изучали Кольрауш и Виттек¹⁵⁶.

Говоря о строении первичных нитраминов, следует еще раз вернуться к уже упомянутой работе по определению констант диссоциации α, ω-динитраминов (табл. 1). Исходя из того, что ΔrK уменьшается в ряду динитраминов медленнее, чем в ряду дикарбоновых кислот, авторы считают, что эффективное расстояние между зарядами двойных анионов увеличивается медленнее в ряду динитраминов¹⁴³. Ионизированные динитрамины рассматриваются в этой работе как мезомерные анионы. При этом считают, что для метилендинитрамина более чем для тетраметилендинитрамина характерен вклад структуры (III)

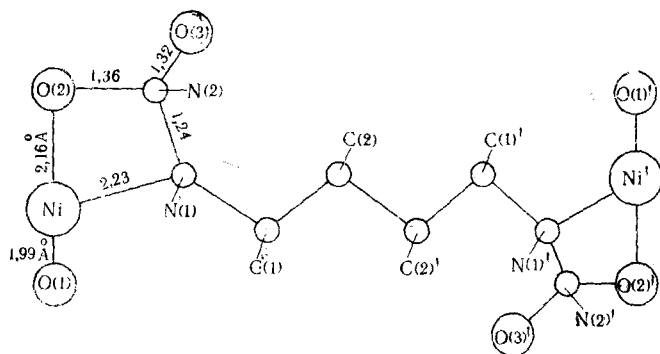


Недавно высказано предположение, что меньшая термическая стабильность первичных нитраминов и их солей по сравнению со вторичными объясняется постепенным переходом первых при нагревании в аци-форму. Соединение в аци-форме менее стабильно и легко разлагается¹⁴⁷. Экспериментальных доказательств, подтверждающих это мнение, не было приведено.

Ряд работ посвящен выяснению строения солей нитраминов физико-химическими методами. На основе рентгеноструктурного анализа дианатриевой соли этилендинитроамина Алентов и Райт утверждают, что анионным центром в этом соединении является кислородный атом, а не аминный азот⁵⁹. Однако авторы считают нежелательным приписывать структуру, найденную в частном случае, для всех солей нитраминов со щелочными металлами, считая, что исследованное ими соединение мо-

жет быть исключением из-за уникальной симметрии аниона. Дальнейшие исследования показали, что соли нитраминоов имеют более сложное строение.

При рентгеноструктурном анализе гидрата никелевой соли тетраметилендинитрамина обнаружено, что в кристаллическом состоянии это соединение существует в форме полимерных цепей. Каждая молекула лиганда объединяет два атома никеля с координированием обоих нитраминных групп. Нитраминная группа действует как хелатный лиганд. Атом кислорода ($\text{Ni}-\text{O}$; 2,16 Å) и атом аминного азота ($\text{Ni}-\text{N}$; 2,23 Å) координируются так, что с атомом никеля и другим атомом азота образуется четырехчленное кольцо¹⁵⁷.



Интересно, что изучение спектров комбинационного рассеяния света калиевых солей метил- и этилнитраминоов показало, что они имеют структуру истинных N-нитросоединений¹⁵⁶.

Как уже отмечалось, в УФ спектрах при переходе от свободного нитрамина к его соли наблюдается смещение максимума⁷⁸. В ИК спектрах первичных нитраминоов и их солей также было замечено различие⁷⁹. Все это говорит о том, что нитраминный анион следует рассматривать как мезомерный анион с реакционными центрами на кислороде и азоте.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Первичные нитрамины обладают высокой реакционной способностью, которая во многих отношениях сходна с таковой для моно- и полинитроалканов. Их активность обусловлена наличием подвижного водородного атома первичной нитраминной группы, а также самой нитраминной группой. За счет подвижного водорода нитрамины образуют соли, вступают в конденсацию с формалином*, реакцию Манниха, присоединяются по активированным двойным связям, алкилируются и т. д.

1. Реакция с основаниями

Первичные алифатические нитрамины являются слабыми кислотами и способны образовывать соли с основаниями. Для получения солей нитраминоов используют основания, окислы, карбонаты или алкоксиды металлов¹. Известны калиевые, бариевые, кобальтовые, цинковые, медные, никелевые, серебряные, ртутные, свинцовые, аммонийные и многие другие соли первичных нитраминоов. При получении солей нитраминоов в водном растворе нередко образуются гидраты с различным содержанием воды в молекуле. Некоторые металлические соли нитраминоов разлагаются кипящей

* Нитрамин способен вступать в конденсацию с другими альдегидами за исключением изурей²⁴.

водой. Однако, как правило, они термически устойчивее исходных нитраминов, но более чувствительны к удару. В этом отношении особенно опасны серебряные и ртутные соли нитраминов. Соли нитраминов часто используют для очистки и анализа нитраминов, а также в некоторых химических превращениях.

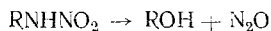
Общепринято мнение, что первичные нитрамины стабильны в щелочной среде. Анионы алифатических нитраминов не реагируют с горячим 20%-ным раствором гидроокиси калия, и только очень крепкая щелочь в жестких условиях может вызвать разложение первичных нитраминов^{29, 30}. Однако еще Ганч³³ наблюдал разложение щелочью в относительно мягких условиях нитраминоуксусной кислоты и ее производных. Впоследствии эти опыты были воспроизведены и проанализированы⁵¹. При этом обнаружено, что некоторые первичные нитрамины, в частности имеющие электроотрицательные заместители в алкильном остатке, способны под действием разбавленной щелочи при нагревании расщепляться по схеме



Разложению по этой схеме способствует увеличение концентрации гидроксильных ионов; увеличение концентрации ионов натрия или калия и увеличение электроотрицательности группировки в алкильном остатке. Кроме того, существенное значение имеет наличие водорода у α -углеродного атома. Соединения, не имеющие водорода в α -положении, устойчивы к щелочам.

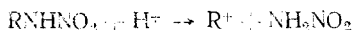
2. Реакции с кислотами

Как Франшимон и сотр.^{25, 31, 158} обнаружили, что первичные нитрамин и разлагаются водной серной кислотой с образованием закиси азота и спирта:



Более детальное изучение этой реакции показало, что она имеет более сложный характер. Тетраметилендинитрамин при кислотном гидролизе, кроме закиси азота и бутандиола, образует бутadiен и тетраметиленокс. В продуктах разложения гексилнитрамина обнаружены закись азота, гексанол и первичный и вторичный гексильный спирты и гексильный эфир. В продуктах разложения этилендинитрамина обнаружен ацетальдегид.¹⁵⁹

На основании результатов, полученных при кислотном разложении первичных нитраминов и динитраминов было высказано предположение, что реакция протекает через промежуточное образование нитрамидов и карбонильных соединений:

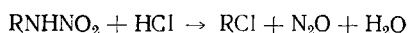


Закись азота является источником закиси азота и воды, а чрезвычайно активный карбоний стабилизируется с образованием спирта (реакция с водой), алкена (потеря протона) или других продуктов распада в результате взаимодействия с нуклеофильными реагентами, находящимися в растворе закиси азота.

Реакция нитраминов с кислотами рассматривается как электрофильное замещение S_N2 типа с атома аминного азота. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации протонов и первичного нитрамина. Наличие электронодонорных заместителей у азота способствует разложению нитраминов.

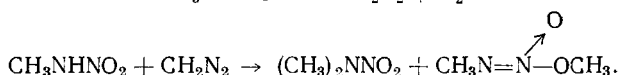
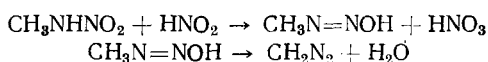
Дальнейшее изучение кислотного разложения первичных нитраминов проводили на примере алкильных производных с разветвленной цепью⁵⁰. Такие соединения разлагаются намного быстрее, чем алкилнитрамины линейного строения, кроме того, наблюдается определенное различие в их поведении по отношению к серной и соляной кислотам при одном и том же рН. Разложение изопропилнитрамина катализируется ионами бисульфита.

В одной из работ⁵⁰ гипотеза об образовании нитрамида на первой стадии кислотного гидролиза ставится под сомнение. Таким образом, хотя и существует определенная зависимость скорости разложения первичных нитраминов от концентрации ионов водорода реакция имеет весьма сложный характер и в должной мере еще не изучена. Реакция первичных нитраминов с соляной кислотой проходит довольно гладко с образованием хлористых алкилов⁴⁹:



Это обстоятельство широко используется для подтверждения строения первичных нитраминов^{62, 74, 121, 159}. Аналогично протекает реакция первичных нитраминов с хлористым ацетилом и тионилхлоридом^{14, 58}.

Первичные нитрамины чрезвычайно чувствительны к азотной кислоте. Метилнитрамин разлагается концентрированной азотной кислотой уже при 0° с образованием метилнитрата и закиси азота¹. Азотистая кислота также легко разлагает метилнитрамин в водном растворе на метиловый спирт, диметилнитрамин и его О-изомер²³. Высказано предположение, что распад протекает через промежуточное образование диазометана²³:



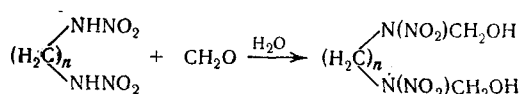
3. Окисление и восстановление

Взаимодействие первичных алифатических нитраминов с окислителями практически не исследовано. Имеется единственное указание о том, что первичные нитрамины довольно устойчивы к окислителям¹.

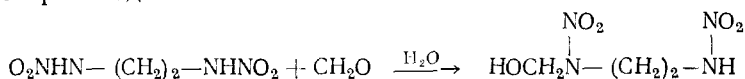
Более подробно изучено восстановление нитраминов. Метилнитрамин при восстановлении цинком в уксусной кислоте превращается в метанол, а при восстановлении амальгамой натрия образуется метиламин¹⁸; при действии цинка в азотной кислоте выделен метилгидразин¹⁶⁰. Щелочной раствор алюминия превращает метилнитрамин в метилизодиазотат¹⁶¹. При восстановлении этилнитрамина цинком в соляной кислоте выделено небольшое количество этилгидразина¹⁶⁰. Предполагают, что восстановление нитраминов протекает через промежуточное образование нитропроизводных, которые легко изомеризуются в диазосоединения. Последние можно выделить из щелочных растворов в виде диазотатов.

4. Взаимодействие с формальдегидом

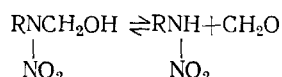
Одной из характерных реакций первичных нитраминов является их взаимодействие с формальдегидом. Впервые эту реакцию в присутствии оснований наблюдал Франшимон²⁴. Позднее было показано, что динитрамины при взаимодействии с формалином⁷⁵ легко образуют соответствующие нитраминометилолы



В случае этилендинитрамина удалось выделить только монометил-ольное производное^{75, 81}

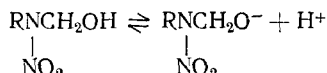


Механизм образования и химическую природу оксиметильных производных обстоятельно изучали при помощи потенциометрического титрования и аналитического определения формальдегида⁵². Было показано, что в воде гидроксиметилнитраminy легко диссоциируют с отщеплением формальдегида

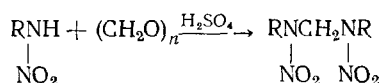


Положение равновесия сдвинуто вправо. Водные растворы диметильных производных этилендинитрамина и триметилендинитрамина могут быть точно оттитрованы гидроокисью калия как свободные нитраminy; связанный формальдегид также легко определяется известными приемами⁵².

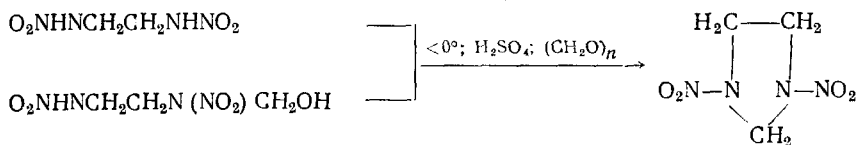
В растворах кислот гидроксиметилнитраminy более стабильны, так как электроноакцепторные свойства нитраминной группы затрудняют диссоциацию гидроксила. В этом случае предпочтительнее оказывается отрыв протона⁵²:



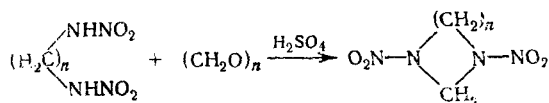
Взаимодействие нитраминов с параформом в органических растворителях также приводит к образованию нитраминометилолов. В среде серной кислоты при низкой температуре образуются метиленбиснитраminy¹⁶²



Этилендинитрамин и его оксипроизводное образуют в этих условиях 1,3-динитро-1,3-дiazаациклопентан¹⁶²:

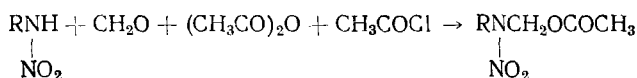


Высшие гомологи этилендинитрамина — триметилендинитрамин и тетраметилендинитрамин образуют в этой реакции соответственно 1,3-динитро-1,3-дiazаациклогексан и 1,3-динитро-1,3-дiazаациклогептан⁸⁰:



где $n=3,4$.

В исследовательской практике часто вместо метилонитраминов применяют их производные — ацетаты, нитраты, хлорметилнитрамины¹⁶³. Ацетаты нитраминометилолов получают при непосредственном взаимодействии нитрамина, формалина, уксусного ангидрида и ацetylхлорида¹⁶³:

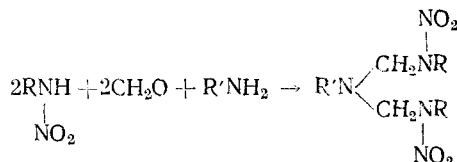


Нитраты метилонитраминов, обладающие алкилирующим действием, как правило, малостабильны и опасны в обращении¹⁶⁴. Важными производными нитраминометилолов являются открытые недавно *N*-(хлорметил)-*N*-нитрамины, атом хлора которых по реакционной способности напоминает хлор в хлорметиловых эфирах и способен замещаться на различные функциональные группы¹⁶⁴.

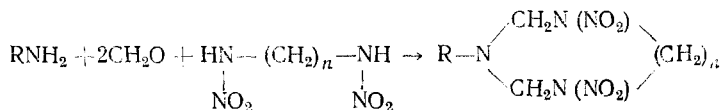
5. Аминометилирование первичных нитраминов

Возможность использования первичных нитраминов в реакции Манниха показана первоначально на примере взаимодействия метилнитрамина с *N*-оксиметилпиперидином²⁴. В качестве аминоконпонента, кроме пиперидина, исследован также аммиак, а в качестве *N*—H кислых конпонентов изучались метил-, этил- и этилендинитрамины²⁵.

Обстоятельное изучение реакции Манниха в ряду первичных нитраминов выполнено за последние 20 лет. В 1949 г. Чапман и сотр. показали, что в случае первичных аминов в реакции конденсации участвуют оба водородных атома последних¹⁶⁵:

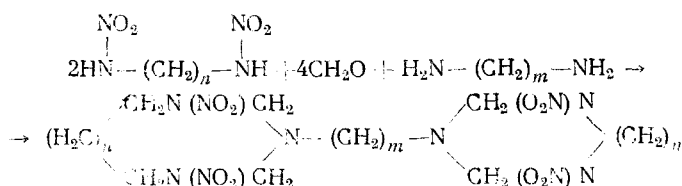


α , ω -Динитрамины с числом метиленовых групп в цепи не более трех образуют циклические продукты конденсации¹⁶⁵:



где $n=1-3$

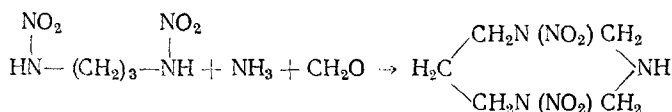
В случае диаминов выделены бициклические соединения¹⁶⁵



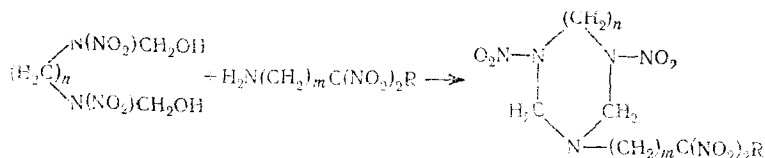
где $n=1-3$; $m=2$.

Образование бициклического продукта наблюдалось также при конденсации этилендинитрамина с аммиаком и формалином ($n=2$, $m=1$)¹⁶⁶,

однако в случае триметилендинитрамина наряду с бициклическим продуктом ($n=3$, $m=1$) образуется также моноциклический продукт⁸⁰:

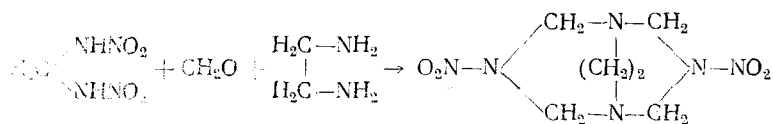


Интересный случай циклизации наблюдался при конденсации динитраминодиолов с полинитроалкиламинами¹⁶⁷⁻¹⁷⁰:

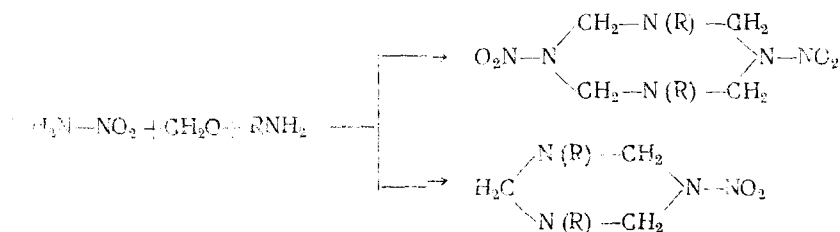


где $n=1,2$; $m=2 \div 6$; $\text{R}=\text{NO}_2$, CH_3 .

Совсем недавно¹⁷¹⁻¹⁷³ появился новый цикл работ по конденсации динитраминов $[\text{O}_2\text{NHN}(\text{CH}_2)_n\text{NHNO}_2]$; $n=1 \div 4$ с формальдегидом и диаминами $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NH}_2]$; $m=2, 3, 4, 6$ а также метил-, этил-, бутил-, β -оксиэтил-, оксипропил-, тринитропропил- и бензиламинами, анилином, фенилендиамин, 3,3-динитропентаметилендиамином-1,5; 3,6-динитро-3,6-диэвктаметилендиамином-1,8, бис- β -аминоэтиловым эфиром. На основании большого экспериментального материала показано, что основность аминов и диаминов при аминотетилировании этилендинитрамина не влияет на характер продуктов реакции. Чем более основный аминокомпонент вводится в реакцию, тем при больших значениях pH среды приводит образование циклического продукта. Особое внимание уделено введению в реакции Манниха метилендинитрамина. Последний при взаимодействии с этилендиамином и формалином при pH среды 4,0-5,6 образует 3,7-динитро-1,5-эндо-этилен-1,3,5,7-тетраазадицикло-ОКТАН

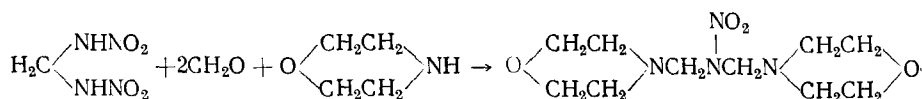


Динитрамин — единственное нитропроизводное, содержащее два водородсвязывающих атома азота, несущего нитрогруппу, поэтому аминотетилирование этого соединения может протекать по двум направлениям:

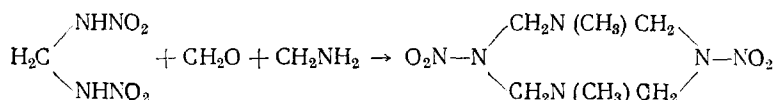


В качестве источника нитрамида часто используют упомянутый выше метиленидинитрамин, который, в зависимости от условий проведения реакции Манниха, может функционировать как динитрамин или как

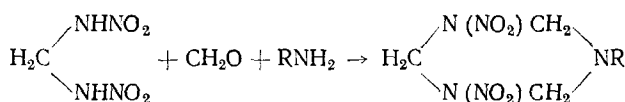
нитрамид¹⁶⁵. Реакция метилениднитрамина с морфолином и формальдегидом в воде или этилацетате протекает по схеме:



Образование производных нитрамида наблюдалось также в безводной среде при реакции с метил-, бензил- и циклогексиламинами.

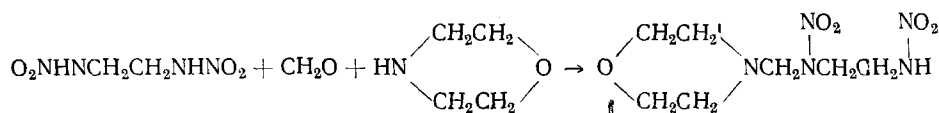


В водной среде получают продукты, содержащие структурный фрагмент метилениднитрамина¹⁶⁵:



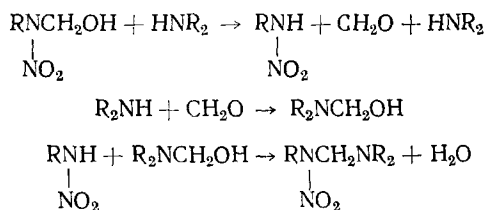
где $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Линейные основания Манниха образуются при конденсации этилендинитрамина с формалином и морфолином⁷⁵:



С двумя молями формалина и морфолина реакция протекает по двум нитраминным группам⁷⁵.

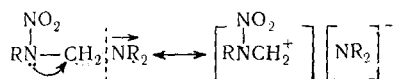
Механизм аминометилирования первичных алифатических нитраминов изучен недостаточно полно. Ламбертон и сотр.⁵² предлагают следующую схему реакции:



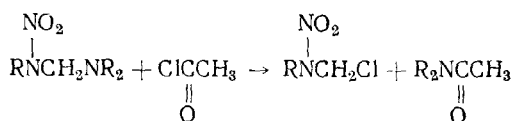
При действии щелочей основания Манниха легко распадаются на соли нитраминов, амины и формальдегид; в кислой среде возможна их стабилизация с образованием катиона $\text{RN}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{N}^+\text{HR}_2$ ⁵².

Интересно, что основания Манниха, полученные на основе нитроалканов (в особенности мононитроалканов) по своему химическому поведению резко отличаются от продуктов аминометилирования первичных нитраминов⁵². Первые, как известно, нерастворимы в воде, легко растворимы в органических растворителях; они не могут быть оттитрованы щелочью. Вторые — легко титруются щелочью, растворимы в воде и других полярных растворителях. Причину такого резкого различия, на наш взгляд, следует искать во взаимном влиянии нитраминной и аминной группировок, стоящих у одного углеродного атома. Подобно N-(хлорметил)-нитраминам, где хлор обладает значительной подвижностью за

счет $+M$ -эффекта атома азота и $-I$ -эффекта атома хлора, $+M$ -эффект аминного азота нитраминной группы обуславливает, очевидно, стабилизацию карбокатиона:



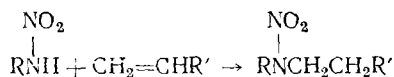
Подтверждением сказанному может служить расщепление оснований Манниха хлористым ацетилом¹⁶⁴



Поляризация оснований Манниха в нейтральной среде обуславливает их предпочтительную растворимость в полярных растворителях и легкое расщепление щелочами на составные компоненты.

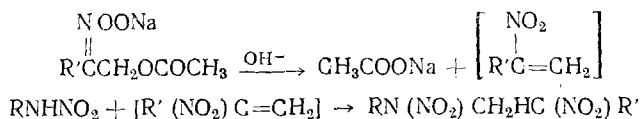
6. Присоединение по активированным двойным связям

Несмотря на то, что присоединение первичных нитраминов к соединениям, содержащим активированные двойные связи, находится в начальной стадии изучения, в этой области в последнее время также получены интересные результаты. Впервые эту реакцию наблюдали Киссингер и Шварц¹¹². В качестве олефинов были изучены метилакрилат, акрилонитрил, акриламид, метилвинилкетон и диэтилмалеат; в качестве нитраминов были выбраны метил-, этил- и бутилнитраminy, а также этилендинитрамин и *N*-метилэтилендинитрамин. Реакция протекает только в присутствии щелочного катализатора

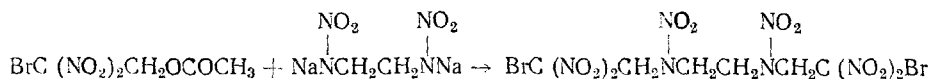


Аналогично протекает присоединение этилнитрамина к акрилату 2,2-динитропропандиола¹⁶⁴.

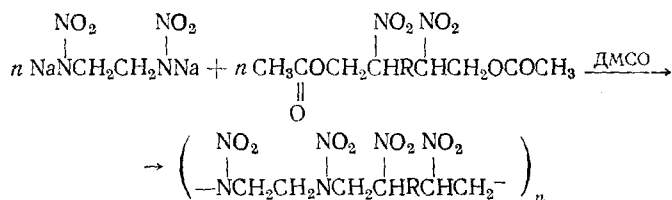
Нитраminy способны присоединяться к двойной связи нитроолефинов и непредельных кетонов^{175, 176}. Реакция с нитроолефинами может проходить и в момент их выделения из ацетатов нитроспиртов¹⁷⁷



Интересным примером является бромдинитроэтилирование щелочных солей нитраминов. На первой стадии реакции происходит расщепление ацетата бромдинитроэтанола на *гем*-динитроэтилен и ацетат натрия. Далее избыток соли нитрамина присоединяется к динитроэтилену с образованием соответствующей соли динитроэтилнитрамина. Последний под действием катиона брома переходит в соответствующее бромпроизводное¹⁷⁸.



Присоединение α , ω -динитраминов к продуктам распада ацетатов нитродиолов приводит к образованию полимерных продуктов¹⁷⁹



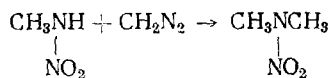
Полимеры с большим молекулярным весом образуются при проведении реакции в растворителях, индифферентных к активированной двойной связи. Если в качестве растворителей использовать воду, спирты или нитросоединения, то происходит обрыв цепи за счет присоединения молекулы растворителя к двойной связи.

7. Алкилирование и ацилирование

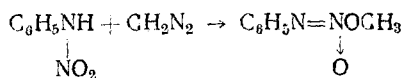
Реакция алкилирования первичных нитраминов имеет важное значение для выяснения строения нитраминов и их солей, а также для синтеза вторичных нитраминов. Изучая эти реакции, уже первые исследователи столкнулись с тем, что при алкилировании часто образуется смесь изомеров, количественный состав которой зависит от природы алкилирующего агента, катиона металла и среды, в которой проводится реакция.

Алкилирование диазоалканами. Реакция первичных нитраминов с диазоалканами представляет интерес с точки зрения выяснения структуры нитраминов химическим путем.

При обработке нитрамида диазометаном в качестве основного продукта реакции образуется диметилнитрамин¹⁸⁰. Последний получен также с количественным выходом при алкилировании метилнитрамина¹⁸¹



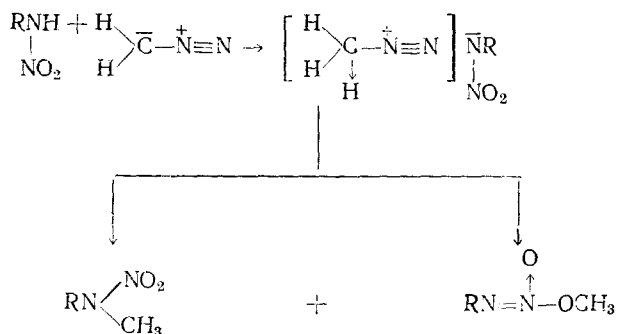
Интересно отметить, что более кислый фенилнитрамин алкилируется главным образом по кислороду¹⁸¹:



При алкилировании первичных нитраминов диазоэтаном образуются этильные производные⁵⁷.

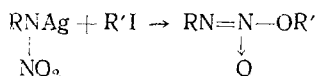
В описанных выше случаях исследователи, как правило, либо не замечали образования изомерных продуктов О-алкилирования, либо близкие не исследовали. Более подробное изучение реакции диазоэтана с изопропилнитраминол привело к выводу об образовании вторичного нитрамина и изомерного ему О-эфира в отношении 7:3^{48, 53}.

Реакцию с диазметаном проводят обычно в неполярных растворителях, на наш взгляд, она может быть описана схемой:



После выделения азота из промежуточного «диазоний»-катиона нитраминный анион может дополнять октет атома углерода, либо за счет электронной пары аминного азота (когда нитраминный азот не сольватирован), либо за счет электронной пары кислорода нитрогруппы (в случае частичной поляризации нитраминного аниона), что и приводит к продуктам N- или O-алкилирования, либо к их смеси.

Алкилирование галоидными алкилами и диметилсульфатом. Алкилирование солей нитрамин галоидными алкилами изучено более обстоятельно, чем алкилирование первичных нитрамин диазоалканами. Направление реакции в этом случае существенно зависит от природы катиона. Серебряные соли нитрамин, как правило, образуют O-алкилдинитрамины³⁰:

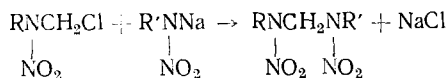


В то же время натриевые или калиевые соли образуют преимущественно продукты N-алкилирования^{24, 27, 182}. Так, натриевая соль изопропилнитрамина с подистым метилом дает 60% изопропилметилнитрамина и 40% N-изопропил-O-метилдинитрамина; серебряная соль этого же нитрамина образует смесь вторичного нитрамина и его O-изомера в отношении 1:10. На основе натриевых солей изопропил-, бутил- и октилнитрамина с соответствующими алкилиодидами получены, диизопропилнитрамин, дибутилнитрамин и диоктилнитрамин с выходами 14, 12 и 32%; выходы O-изомеров составляли соответственно 26, 24 и 30%. Отмечено, что серебряная соль циклотексилнитрамина не алкилируется циклогексилметилом⁵⁶.

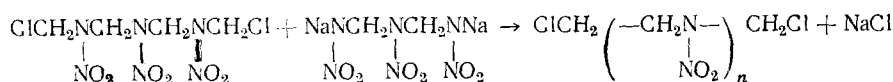
В ряду первичных динитрамин изучалось алкилирование монокалийной соли этилендинитрамина подистым метилом и диметилсульфатом. В обоих случаях выделен N-метил-N,N'-динитроэтилендиамин. При алкилировании дикалийевой соли этилендинитрамина диметилсульфатом образуется N,N'-динитро-N,N'-диметилэтилендиамин³⁸. Калиевая соль изопропилнитрамина дает с диметилсульфатом равные количества N,N'-O-изомеров¹⁸³.

В общем обзоре, алкилирование солей нитрамин подистыми алкилами и диметилсульфатом во многих случаях не может служить удобным методом получения вторичных нитрамин, однако он вполне пригоден для синтеза O-алкилдинитрамин, которые изучаются в качестве модельных ацил-форм нитрамин⁵⁴.

Интересный и практически полезный цикл работ относится к алкилированию солей нитраминов хлорпроизводными, содержащими активный атом хлора. Хлористый пикрил и калиевая соль метилнитрамина с хорошим выходом образуют тетрил³². Аналогично могут быть получены этил-, пропил- и бутил-пикрилнитрамины²⁶. В реакцию с натриевыми солями нитраминов вступают N-(хлорметил)-нитрамины и N-(нитроксиметил)-нитрамины. Выходы продуктов алкилирования при этом колеблются от 15 до 81%¹⁸⁴



По этой реакции получен ряд α , ω -диметилполиметиленинитраминов $\text{RN}(\text{NO}_2)[\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)]_n\text{R}$; 2,4,7,9-тетранитро-2,4,7,9-тетраазадекан и нитраминоалкилпроизводные нитроуретана¹⁸⁴. При конденсации динатриевых солей динитраминов с бис-N-(хлорметил)-нитраминами образуются полимерные соединения с нитразагруппировками в цепи¹⁸⁵.



Ацилирование первичных нитраминов. До недавнего времени считалось, что ангидриды кислот не действуют на первичные нитрамины^{21, 24, 43}. Однако недавно Вудкоку⁷⁵ при действии уксусного ангидрида на этилендинитрамин удалось выделить с небольшим выходом этилен-бис-нитроацетамид.

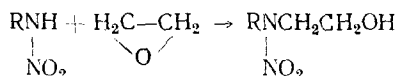
В работах конца прошлого века показано, что хлорангидриды органических кислот либо не реагируют с первичными нитраминами, либо вызывают полный распад. Хлористый ацетил с серебряными солями метилнитрамина и пропилнитрамина реагирует с выделением закиси азота²¹. Аналогично действует на метил- и пропилнитрамин и их соли хлористый бензоил.

Недавно обнаружено, что калиевые и серебряные соли эфиров N-нитроглицина и N-нитроаланина составляют исключение. Они гладко ацилируются по азоту хлористым ацетилом, хлористым бензоилом и 3,5-динитробензоилхлоридом¹¹⁵. При этом образования продуктов O-ацилирования практически не наблюдается.

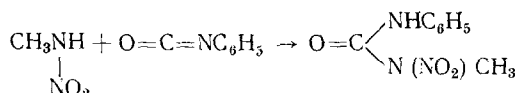
Высказаны соображения о причинах столь необычного протекания реакции в нарушение правила Корнблума^{186, 187} для алкилирования мезомерных анионов. Исходя из того, что щелочные соли нитраминов реагируют с ацилирующими агентами с различной скоростью, а серебряные соли не реагируют без каталитических добавок пиридина, авторы считают, что соли имеют хелатное, а не ионное строение. Натриевые и калиевые соли существуют в растворе в виде ассоциатов, в которых кислород нитрогруппы координирован с ионами металлов. Серебряные соли, по-видимому, являются хелатами, поэтому ацилирование затруднено как по азоту, так и по кислороду. Каталитическое действие пиридина сводится к разрушению комплекса за счет образования новой донорно-акцепторной связи между ионом серебра и атомом азота пиридина, в результате чего нитраминная группа оказывается способной к N- или O-ацилированию. Высказанная точка зрения удовлетворительно объясняет влияние катиона при алкилировании различных солей нитраминов¹¹⁵.

8. Другие реакции

Первичные нитраминоны конденсируются с окисью этилена с образованием соответствующих нитраминоспиртов¹⁸⁸

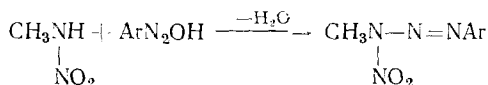


Описана реакция метилнитрамина с фенилизотиоцианатом, приводящая к образованию N-фенил-N'-нитро-N'-метилмочевины⁴⁵

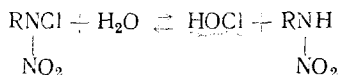


При действии изотиоцианата калия на метилнитрамин выделяется свободная изотиоциановая кислота; образования соответствующей мочевины не происходит⁴⁵.

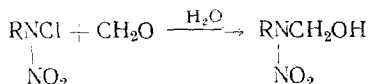
Метилнитрамин реагирует с ароматическими диазосоединениями. Продуктами реакции в данном случае являются метиларил-N-нитротриазены¹⁸⁹



Следует остановиться на получении и изучении свойств малоизвестных N-галоген-N-нитраминонов. Франшимон и Клобби¹⁶ при бромировании солей алкилнитраминонов не выделили из реакционной смеси каких-либо индивидуальных продуктов. Значительно позже Смарт и Райт⁵⁶ при изучении гидролиза нитромассы, содержащей N-хлор-N-нитраминоны, высказали мнение, что в водном растворе существует равновесие

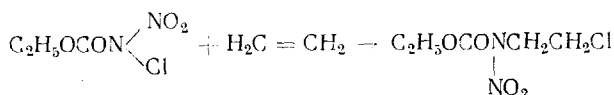


Недавно обнаружено, что хлор в N-хлор-N-нитраминах под действием формалина гладко замещается на оксиметильную группу¹⁹⁰:

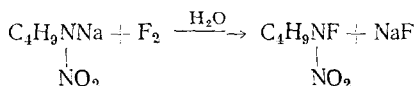


Подробное изучение свойств N-хлор-N-нитраминонов не проводилось. Не изучено также хлорирование первичных нитраминонов. Между тем, N-хлор-N-нитраминоны должны обладать чрезвычайно интересными химическими свойствами за счет сильной поляризации атома хлора под влиянием нитраминной группы, что должно привести, в свою очередь, к большой подвижности хлора в реакциях с нуклеофильными соединениями.

В связи со сказанным интересно отметить, что первичные ароматические нитраминоны легко хлорируются хлорноватистой кислотой до мало-стабильных N-хлор-N-нитраминонов^{191, 192}. Описано получение N-хлор-N-нитроуретана действием гипохлорита натрия на раствор нитроуретана в серной кислоте и его присоединение к этилену и циклогексену¹⁹³:

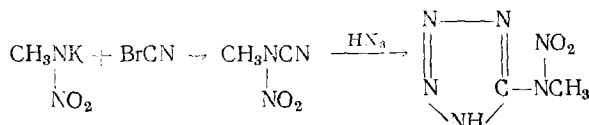


Элементарный фтор легко реагирует с солями нитрамино в водной среде с образованием N-фтор-N-нитрамино. Эта реакция осуществлена на примере изомерных бутилнитрамино¹⁹⁴. Проведено также термохимическое исследование синтезированных соединений^{195, 196}



N-Фтор-N-нитрамино являются легкокипящими нестабильными жидкостями. N-Бром- и N-иод-N-нитрамино неизвестны.

Описана реакция калиевой соли метилнитрамина с бромистым цианом, протекающая с образованием N-цианметилнитрамина. Последний без выделения в чистом виде обработкой азотистоводородной кислотой был переведен в 5-метил-5-нитраминотетразол¹⁹⁷

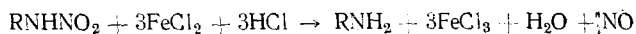


Метилнитрамин энергично реагирует с выделением газообразных продуктов с иодистым метилмагнем¹. Идентификации продуктов не проводилось.

V. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Известны четыре качественные реакции на нитрамино: 1) реакция Франшिमона²³; 2) реакция Тиле и Лахмана⁸⁷; 3) реакция Бамбергера¹⁹⁸; 4) реакция Либермана¹⁹⁹. Все эти реакции достаточно подробно обсуждаются в монографии Губена-Вейля²⁰⁰.

Описаны количественные методы анализа нитрамино по окиси азота, выделяющейся при разложении нитрамино соляной кислотой и хлоридом железа, а также в нитрометре Лунге²⁰¹:



Если физико-химические методы идентификации первичных нитрамино в последнее время развивались довольно интенсивно (см. раздел III), то химические методы совершенствовались крайне слабо и за последние годы каких-либо существенных достижений в этой области сделано не было. Следует отметить лишь метод идентификации первичных нитрамино в виде солей S-бензилтиурония⁵⁵. Последние образуются с хорошими выходами при сливании водных растворов хлоргидрата S-бензилтиурония с натриевыми солями первичных нитрамино. S-Бензилтиурониевые соли первичных нитрамино хорошо кристаллизуются из 50%-ного этанола и имеют четкие температуры плавления. Так, S-бензилтиурониевая соль метилнитрамина плавится при 117°, этилендинитрамина при 125—129°, бензилнитрамина при 127°.⁵⁵

VI. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Судя по литературным данным, некоторые из первичных алифатических нитрамино имеют определенное практическое значение в качестве взрывчатых веществ. Важнейшим из них является этилендинитрамин, который выпускали в США в промышленном масштабе под коммерческим названием «галент»¹⁰¹. Этилендинитрамин применяли в качестве брызгантного взрывчатого вещества⁴; он может быть использован также

как компонент метательных взрывчатых веществ⁵ и в качестве основного или уменьшенного заряда в капсулах-детонаторах вместо тетрила⁵.

Метилнитрамин является легкоплавким взрывчатым веществом, мощнее тетрила, но слабее гексогена¹². Он рекомендован для применения во взрывчатых составах в смеси с тэном⁶.

Нитрат этанолнитрамина и 1-нитрамино-2-нитроксипропан предложены в качестве пластификаторов нитроклетчатки.

В последние годы появились патентные данные о возможности использования первичных нитраминов в ракетной технике. Выдан патент на использование нитрамида и ряда первичных алкилнитраминов в качестве монотоплив^{123, 141}. Этилендинитрамин и его гидразиновые соли рекомендованы как компоненты смесевых ракетных топлив^{7, 202}. Полученный конденсацией соли динитрамина с *бис*-N-(хлорметил)-N-нитрамино нитразополимер $\text{ClCH}_2(\text{NCH}_2)_n\text{CH}_2\text{Cl}$ рекомендован в качестве



связующего в твердых ракетных топливах¹⁸⁵.

Интересна и важна наметившаяся перспектива использования нитраминов в других целях. Так, например, выдан патент на применение алифатических нитраминов в качестве гербицидов²⁰³ и эффективных стимуляторов роста растений^{8, 204, 205}. Некоторые из нитраминов рекомендованы в качестве присадок к дизельным топливам для повышения октанового числа¹⁹⁸, для снятия нагара в двигателях внутреннего сгорания¹⁰, а также в качестве специальных добавок при крашении¹¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Backer, Samml. Chem. und Chem.-Techn. Vorträge, 18, 10/12, 350 (1912).
2. A. Lamberton, Quart. Rev., 5, 75 (1951).
3. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 11/2, 99 (1958).
4. G. Hale, Am. pat. 2742105 (1949); C. A., 43, 6827 (1949).
5. G. Hale, Am. pat. 2011578 (1934); Chem. Zbl., 1935, II, 3738.
6. P. Naoum, Герм. пат. 499403 (1928); C. A., 11, 2217 (1930).
7. Ch. Sauer, E. Kreide, Am. pat. 3166612 (1963); C. A., 62, 7579 (1965).
8. W. Lindsay, W. Mees, Англ. пат. 935671 (1963); РЖХим., 1964, 23Н483П.
9. J. Hinkamp, R. Sugimoto, Am. pat. 2595789 (1952); C. A., 46, 8362e (1952).
10. A. Lacombe, Am. pat. 2592435 (1952); C. A., 46, 6374e (1952).
11. A. Schaffer, A. Carl, пат. ФРГ 966565 (1957); C. A., 53, 14533h (1959).
12. T. Urbansky, Chemie und Technologie der Explosivstoffe, III, Leipzig, 1964.
13. А. В. Толчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 320.
14. A. McKay, Chem. Rev., 51, 301 (1952).
15. A. Franchimont, Rec. trav. chim., 7, 258 (1888).
16. A. Franchimont, E. Klobbie, Там же, 7, 343 (1888).
17. A. Franchimont, E. Klobbie, Там же, 7, 236 (1888).
18. A. Franchimont, Там же, 13, 308 (1894).
19. A. Franchimont, I. Lublin, Там же, 21, 45 (1902).
20. A. Franchimont, H. Friedman, Там же, 26, 218 (1907).
21. A. Franchimont, E. Klobbie, Там же, 8, 283 (1899).
22. A. Franchimont, Там же, 4, 195 (1885).
23. A. Franchimont, Там же, 16, 226 (1897).
24. A. Franchimont, Там же, 29, 296 (1910).
25. A. Franchimont, Versl. Amst., 19, 501 (1910).
26. A. Franchimont, E. Klobbie, Rec. trav. chim., 29, 313 (1910).
27. A. Franchimont, H. van Erp, Там же, 14, 235 (1895).
28. A. Franchimont, Там же, 6, 213 (1887).
29. H. van Erp, Ber., 29, 474 (1896).
30. H. van Erp, Rec. trav. chim., 14, 1 (1895).
31. H. van Romburgh, Там же, 7, 226 (1888).
32. H. van Romburgh, Там же, 8, 215 (1889).
33. A. Hantzsch, W. Metcalf, Ber., 29, 1680 (1895).
34. A. Hantzsch, Ber., 32, 1728 (1899).
35. A. Hantzsch, Там же, 39, 2098 (1906).

36. A. Hantzsch, Там же, **39**, 2703 (1906).
37. A. Hantzsch, F. Dollfus, Ber., **32**, 1728 (1899).
38. H. Vacker, Там же, **31**, 142 (1912).
39. H. Backer, Rec. trav. chim., **34**, 187 (1915).
40. J. Thilie, A. Lachman, Ber., **27**, 1909 (1894).
41. H. Umbgrowe, A. Franchimont, Rec. trav. chim., **16**, 385 (1897).
42. K. Swarts, Bull. acad. rou. Belg., **1904**, 782.
43. S. Thomas, Rec. trav. chim., **9**, 69 (1890).
44. H. Euler, Ber., **39**, 1607 (1906).
45. R. Scholl, H. Holderman, Lieb. Ann., **345**, 378 (1906).
46. C. Holstead, A. Lamberton, J. Chem. Soc., **1952**, 1886.
47. R. Brian, A. Lamberton, Там же, **1949**, 1633.
48. P. Bruck, J. Denton, A. Lamberton, Там же, **1956**, 921.
49. J. Barrot, J. Denton, A. Lamberton, Там же, **1953**, 1998.
50. J. Denton, A. Lamberton, Там же, **1955**, 1655.
51. J. Barrot, M. Gillibrand, A. Lamberton, Там же, **1951**, 1282.
52. A. Lamberton, C. Lindley, P. Owston, J. Speakman, **1949**, 1641.
53. P. Bruck, A. Lamberton, Там же, **1957**, 4198.
54. A. Lamberton, J. Newton, Там же, **1961**, 1797.
55. T. M. Gillibrand, A. Lamberton, Там же, **1949**, 1883.
56. G. Smart, G. Wright, Canad. J. Res., **26B**, 284 (1948).
57. G. Smart, G. Wright, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3142 (1948).
58. R. Hall, G. Wright, Там же, **73**, 2213 (1951).
59. N. Alentoff, G. Wright, Acta Cryst., **6**, 1 (1953).
60. C. Myers, G. Wright, Canad. J. Res., **27B**, 489 (1949).
61. A. McKay, Chemistry in Canada, **3**, 37 (1961).
62. A. McKay, G. Wright, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3996 (1948).
63. A. McKay, D. Manchester, Там же, **71**, 1970 (1949).
64. A. McKay, J. Milks, Там же, **72**, 1616 (1950).
65. A. McKay, J. Picard, P. Brunet, Canad. J. Chem., **29**, 746 (1951).
66. A. McKay, C. Candorfy, Там же, **31**, 42 (1953).
67. A. McKay, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1057 (1955).
68. R. Hall, A. McKay, G. Wright, Там же, **73**, 2205 (1951).
69. A. McKay, J. Org. Chem., **16**, 1395 (1951).
70. A. McKay, Там же, **16**, 1848 (1951).
71. A. McKay, S. Viron, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3965 (1950).
72. A. McKay, W. Hutton, Там же, **75**, 963 (1953).
73. A. McKay, W. Hutton, G. Taylor, Там же, **75**, 1120 (1953).
74. A. McKay, W. Hutton, R. Braun, Там же, **78**, 6144 (1956).
75. D. Woodcock, J. Chem. Soc., **1949**, 1635.
76. I. Bell, J. Dunstan, J. Chem. Soc. (C), **1966**, 862.
77. H. Fischer, Mem. poudres, **37**, 129 (1955).
78. M. Piskorz, T. Urbansky, Bull. Polon. sci., **11**, 615 (1963).
79. F. Llewellyn, F. Whitmore, J. Chem. Soc., **1948**, 1316.
80. I. Bell, J. Dunstan, J. Chem. Soc. (C), **1956**, 870.
81. W. Bachman, W. Horton, E. Jenner, N. McNaughton, E. Maxwell, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3132 (1950).
82. M. Frankel, Ам. пат. 3000945 (1961); РЖХим., **1963**, 3H422.
83. M. Frankel, Ам. пат. 3000944 (1961); РЖХим., **1963**, 3H424.
84. M. Frankel, Ам. пат. 3000942 (1961); РЖХим., **1963**, 3H423.
85. P. Dekkers, Res. trav. chim., **9**, 92 (1890).
86. P. Adams, F. Baron, Chem. Rev., **65**, 567 (1965).
87. J. Thiele, A. Lachman, Lieb. Ann., **288**, 291 (1895).
88. H. Gold, M. Frankel, G. Linden, K. Klager, J. Org. Chem., **27**, 334 (1962).
89. M. Frankel, J. Chem. and Eng. Data, **7**, 410 (1962).
90. K. Krager, Ам. пат. 2940977 (1960); РЖХим., **1962**, 1Л433.
91. M. Frankel, Ам. пат. 2978491 (1961); РЖХим., **1962**, 10Л449.
92. M. Frankel, Ам. пат. 2978488 (1961); РЖХим., **1962**, 11Л463.
93. M. Frankel, Ам. пат. 2978492 (1961); РЖХим., **1962**, 12Л395.
94. M. Frankel, Ам. пат. 2978493 (1961); РЖХим., **1962**, 12Л396.
95. M. Frankel, Ам. пат. 2978486 (1961); РЖХим., **1962**, 12Л397.
96. M. Frankel, Ам. пат. 3000931 (1961); РЖХим., **1963**, 8H365.
97. A. Blomquist, F. Fiedorek, Ам. пат. 2485855 (1949); С. А., **44**, 3515g (1950).
98. H. Curry, I. Mason, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5043 (1951).
99. H. Curry, I. Mason, Там же, **73**, 5041 (1951).
100. R. Hardy, W. Lindsay, C. Mees, Англ. пат. 997826 (1965); С. А., **63**, 13075e (1965).
101. W. Bachman, Abst. warit. Res., **7**, 314 (1948).
102. К. Сиино, С. Оинуа, J. Industr. Explos. Soc. Japan, **25**, 283 (1964)

103. К. Сийно, С. Оинума, Там же, **21**, 351 (1960).
104. M. Frankel, Ам. пат. 3000939 (1961); С. А., **56**, 8574f (1962).
105. R. Schenk, Швед. пат. 138456 (1952); С. А., **48**, 2759f (1954).
106. Ch. Parker, Tetrahedron, **17**, 89 (1962).
107. M. Frankel, K. Klager, Ам. пат. 2978504 (1961); РЖХим., **1962**, 11Л460.
108. M. Frankel, K. Klager, Ам. пат. 2967199 (1961); РЖХим., **1962**, 2Л445.
109. M. Frankel, K. Krager, Ам. пат. 2967198 (1961); РЖХим., **1962**, 2Л446.
110. Ch. Sauer, R. Follett, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2560 (1955).
111. Weygand-Hilgetag, Org.-Chemische Experimentierkunst, Leipzig, стр. 639.
112. L. Kissinger, M. Schwartz, J. Org. Chem., **23**, 1342 (1958).
113. V. Kaderabek, J. Denkstein, Coll. Czech. Chem. Comm., **31**, 2915 (1966).
114. И. С. Иванова, Г. Ф. Богданова, Т. А. Алексеева, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 2236.
115. E. White, R. Baumgarten, J. Org. Chem., **29**, 3636 (1964).
116. G. Dunn, I. Mc Kenzie, G. Wright, Canad. J. Res., **26B**, 104 (1948).
117. T. Urbansky, J. Zylowski, Bull. Acad. Polon. sci., **14**, 7—9 (1957).
118. R. Meen, G. Wright, Там же, **74**, 2077 (1952).
119. M. Kirkwood, G. Wright, J. Org. Chem., **18**, 629 (1953).
120. R. Hall, G. Wright, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2208 (1951).
121. A. McKay, M. Weinberger, J. Picard, W. Hatton, M. Bedard, H. Rowley, Там же, **76**, 6371 (1954).
122. W. Emmons, I. Freeman, Там же, **77**, 4387 (1955).
123. H. Mandel, Ам. пат. 3071438 (1963); С. А., **59**, 447 (1963).
124. E. Bamberger, Ber., **27**, 668 (1894).
125. L. Winters, D. Learn, S. Desay, J. Org. Chem., **30**, 2471 (1965).
126. A. Hinsberg, Ber., **25**, 1093 (1892).
127. M. Eerles, J. Jitba, Chemie pyridinu, Praga, 1957.
128. E. Atkinson, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4443 (1951).
129. T. O'Connor, G. Fleming, J. Neily, J. Soc. Chem. Ind., **68**, 309 (1949).
130. E. Lieber, E. Scherman, R. Henry, J. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2327 (1951).
131. R. Reed, J. Am. Chem. Soc., **78**, 801 (1956).
132. I. Bell, J. Dunstan, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 562.
133. L. A. di Cerrione, Ann. chimica Applic., **38**, 5, 255 (1955).
134. K. Dunning, W. Dunning, J. Chem. Soc., **1950**, 2920.
135. I. Freeman, J. Org. Chem., **26**, 4196 (1961).
136. J. Thiele, Lieb. Ann., **376**, 254 (1910).
137. A. Berg, Ann. chim. phys. (7) **3**, 357 (1894).
138. J. Waughan, J. Chem. Soc., **1950**, 748.
139. I. Cason, E. Prout, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1221 (1949).
140. J. Runge, W. Treibs, J. pract. chem., **15**, 223 (1962).
141. M. Kohen, D. Perry, P. Keenan, Ам. пат. 3120566 (1964); РЖХим., **1965**, 14П220.
142. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, ИЛ, М., 1962, стр. 588.
143. C. Lindley, J. Speakman, J. Chem. Soc., **1949**, 1657.
144. B. Baly, Desch. Там же, **93**, 1752 (1908).
145. Е. Ю. Орлова, Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, Оборонгиз, 1960, стр. 224.
146. J. Young, J. Heith, P. Stehe, W. Dzomback, H. Hunt, Ind. Eng. Chem., **48**, 1375 (1956).
147. Y. Carignan, D. Satriana, J. Org. Chem., **32**, 285 (1967).
148. L. Medard, M. Thomas, Mem. poudres, **39**, 195 (1957).
149. B. Spruyt, Chem. Zbl., **16**, 185 (1892).
150. M. Davies, N. Jontan, Trans. Faraday Soc., **54**, 469 (1958).
151. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 428.
152. В. Г. Авакян, Г. Н. Гостева, В. А. Чекрыгин, Изв. АН СССР, сер. хим. **1968**, 432.
153. R. Jones, G. Thorn, Canad. J. Res., **27B**, 828 (1949).
154. H. Curry, I. Mason, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5449 (1951).
155. G. Kortum, B. Funk, Ztschr. phys. chem., **48B**, 46 (1940).
156. K. Kholrausch, H. Wittek, Acta phys. Austriaca, **1**, 292 (1948).
157. D. Liebig, J. Robertson, M. Truter, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 879.
158. H. Umbgrowe, A. Franchimont, Rec. trav. chim., **17**, 270 (1898).
159. A. McKay, W. Hatton, M. Skulski, Canad. J. Chem., **33**, 1197 (1955).
160. J. Thiele, K. Meyer, Ber., **29**, 961 (1896).
161. J. Thiele, Lieb. Ann., **376**, 254 (1910).
162. L. Goodman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3019 (1953).
163. I. Denkstein, V. Kaderabek, Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 2334 (1960).

164. I. Majer, J. Denkstein, Там же, **31**, 2547 (1966).
165. F. Chapman, P. Owston, D. Woodcock, J. Chem. Soc., **1949**, 1638, 1647.
166. W. Chute, A. McKay, R. Meen, C. Myers, G. Wright, Canad. J. Res., **27B**, 503 (1949).
167. M. Frankel, J. Org. Chem., **26**, 4709 (1961).
168. E. Hamel, Tetrahedron, **19**(1), 85 (1963).
169. M. Frankel, Ам. пат. 3228929 (1966); С. А., **64**, 9594 (1966).
170. M. Frankel, Ам. пат. 3228929 (1966); РЖХим., **1967**, 12Н241П.
171. С. С. Новиков, А. А. Дудинская, Н. В. Макаров, Л. И. Хмельницкий, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1833.
172. И. В. Макаров, А. А. Дудинская, С. С. Новиков, Л. И. Хмельницкий, Там же, **1967**, 1837.
173. С. С. Новиков, А. А. Дудинская, И. В. Макаров, Л. И. Хмельницкий, Там же, **1967**, 1839.
174. L. Kissinger, M. Schwartz, W. McQuiston, J. Org. Chem., **26**, 5203 (1961).
175. И. С. Иванова, Ю. В. Коннова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 920.
176. И. С. Иванова, Н. И. Булатова, С. С. Новиков, Там же, **1962**, 1858.
177. H. Feuer, R. Miller, J. Org. Chem., **26**, 1348 (1961).
178. J. Winters, W. McEwen, Tetrahedron, **19**(1), 46 (1963).
179. H. Feuer, R. Miller, Ам. пат. 3040099 (1962); С. А., **57**, 12778 (1962).
180. J. Heinke, Ber., **31**, 1395 (1898).
181. O. Degner, H. Pechman, Ber., **30**, 647 (1897).
182. H. Umbgrowe, A. Franchimont, Rec. trav. chim., **15**, 195 (1896).
183. P. Bruck, A. Lamberton, J. Chem. Soc., **1955**, 3997.
184. I. Denkstein, V. Kaderabek, Coll. Czech. Chem. Comm., **31**, 2904 (1966).
185. G. Sammons, Ам. пат. 3151165 (1964); С. А., **62**, 2662 (1965).
186. N. Kornblum, R. Smily, R. Blackwood, D. Iffand, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6269 (1955).
187. N. Kornblum, A. Lurie, Там же, **81**, 2705 (1959).
188. J. Johnson, A. Blomquist, Ам. пат. 2863165 (1954); С. А., **49**, 7590 (1955).
189. Н. М. Баранчик, И. В. Грачев, Д. З. Завельский, ЖОХ, **27**, 117 (1957).
190. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, Т. Н. Ившина, ЖОХ, **3**, 1529 (1967).
191. E. Bamberger, Там же, **27**, 376 (1894).
192. K. Orton, J. Org. Chem. Soc., **81**, 865 (1902).
193. G. Thomas, Ам. пат. 2772306 (1956); С. А., **51**, 6686 (1957).
194. M. Graff, C. Gotzmer, W. McQuiston, J. Org. Chem., **32**, 3827 (1967).
195. M. Zimmer, E. Baroody, D. Carpenter, M. Graff, Доклад на симпозиуме по фторорганическим соединениям, Мюнхен, ФРГ, 1965 г.
196. M. Zimmer, E. Baroody, M. Graff, D. Carpenter, J. Chem. and Eng. Data, **11**, 579 (1963).
197. I. Garrison, R. Herbst, J. Org. Chem., **22**, 278 (1957).
198. E. Bamberger, Ber., **30**, 1248 (1897).
199. L. Gatterman, Ber., **18**, 1482 (1885).
200. Губен-Вейль, Методы органической химии, «Химия», М., т. 2, 1967, стр. 641.
201. Lehmstedt, O. Zumstein, Ber., **58**, 2024 (1925).
202. K. Baum, Ам. пат. 3258483 (1966); С. А., **65**, 6991 (1966).
203. H. Hageman, J. Riddel, Франц. пат. 1377695 (1963); С. А., **62**, 11087b (1965).
204. Франц. пат. 1388762 (1964); С. А., **62**, 16904d (1965).
205. R. Hardy, D. Spratt, C. Mees, Англ. пат. 1005860 (1965); С. А., **63**, 71911h (1965).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва