

УДК 547.414.3

ХИМИЯ ТЕТРАНИТРОМЕТАНА

К. В. Алтухов, В. В. Перекалин

Систематизированы появившиеся в печати до 1974 г. сведения относительно способов получения, физических и химических свойств и токсичности тетранитрометана. Значительное внимание удалено открытому в последние годы многоплановому реагированию тетранитрометана с непредельными соединениями.

Библиография — 317 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2050
II. Способы получения тетранитрометана	2051
III. Физико-химические свойства и строение	2052
IV. Донорно-акцепторные комплексы (комплексы с переносом заряда)	2055
V. Химические свойства	2060

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние 15 лет тетранитрометан является объектом пристального внимания ряда исследователей. Так, если за 100 лет со времени его открытия (Шишков, 1857 г.) в литературе появилось около 200 работ, то к 1973 г. количество их удвоилось. Столь бурный прогресс в развитии химии тетранитрометана связан с открытием принципиально новых путей его химических превращений, завершившихся синтезом различных нитро- и полинитросоединений. В связи с этим назрела необходимость в обобщении накопленных экспериментальных данных, тем более что обзоры по химии тетранитрометана отсутствуют как в отечественной, так и зарубежной литературе.

Тетранитрометан (ТНМ) — уникальное нитросоединение, в котором правильное тетраэдрическое строение, отсутствие полярности и, следовательно, равнозначность всех нитрогрупп совмещается с высокой подвижностью в химических реакциях одной из нитрогрупп, приводящей к образованию в зависимости от условий реакции катиона нитрония ($^{\bullet}\text{NO}_2$) и сопряженного, двойственно реагирующего аниона тринитрометана ($^{\bullet}\text{C}(\text{NO}_2)_3$) или соответствующих анион-радикальных или радикальных пар. Пожалуй, наиболее характерная черта тетранитрометана — сильной π -кислоты — способность к образованию с π - или p -электронными системами (замещенными арилами, алкенами, арилалкенами, диенами, виниловыми эфирами и т. д.) донорно-акцепторных комплексов — комплексов с переносом заряда, превращающихся в зависимости от строения донора и условий реакции в нитроарилы, арилнитроалкены, α -нитрокетоны, тетранитроалканы и динитроизоксазолидины. В многообразии этих превращений и заключается синтетическое значение ТНМ.

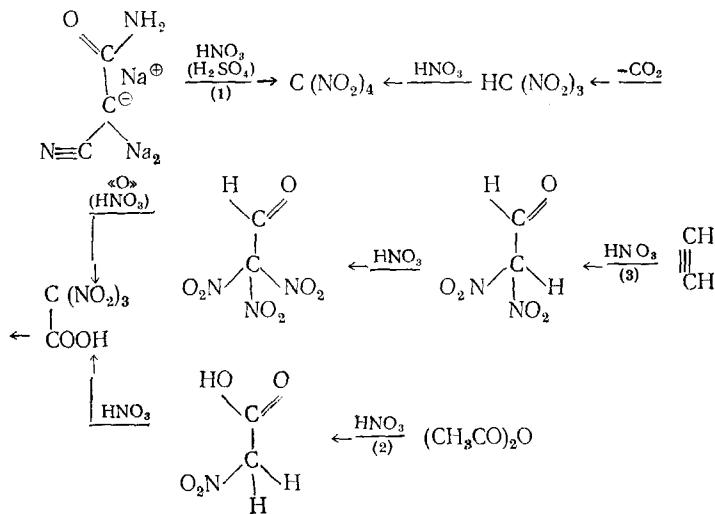
Варьирование строения донора и условий реакции позволяет изменять механизм реагирования ТНМ от гетеролитического до радикального или ион-радикального в фотохимических процессах и, следовательно, изменять направление реакции и строение конечных продуктов и осуществлять целенаправленные синтезы с участием ТНМ.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАНИТРОМЕТАНА

Тетранитрометан впервые был получен Шишковым^{1, 2} в 1857 г. действием смеси азотной и серной кислот на фульминировокислый натрий (1), превращающийся далее в тринитроацетонитрил, который затем омыляется до аммониевой соли тринитрометана; последующее нитрование дымящей азотной кислотой приводит к ТНМ. Этот единственный до 1903 г. метод был дополнен синтезом ТНМ (с выходом 10%) из уксусного ангидрида и диацетилпортоазотной кислоты³. В последующие годы в качестве исходного сырья были использованы уксусный ангидрид, ацетилен, этилен и продукты пиролиза природного газа. Уксусный ангидрид нитровался ацетилнитратом⁴, пятиокисью азота⁵, смесью пятиокиси и перекиси азота⁶, азотной кислотой⁷, азотной кислотой в присутствии ледяной уксусной кислоты⁸⁻¹⁰ и катализаторов (ортогофосфорная, серная и соляная кислоты, пятиокись и хлорокись фосфора, пятихлористый фосфор, хлористый сульфурил, хлористый ацетил и триацетат бора¹¹).

Полупромышленный, удобный и безопасный лабораторный синтез ТНМ с выходом до 65 % был осуществлен нитрованием уксусного ангидрида азотной кислотой^{12, 13}. Нитрование протекает в несколько стадий: образовавшаяся нитроуксусная кислота донитровывается до тринитроуксусной кислоты, декарбоксилирующейся с образованием тринитрометана, который нитруется до ТНМ (2).

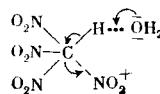
Использование ацетилена и этилена (Ортон, 1918 г.)^{14, 15} значительно расширило сырьевую базу синтеза ТНМ. Нитрование ацетилена 90—97%-ной азотной кислотой в присутствии олеума или пятиокиси фосфора и азотнокислой ртути в качестве катализатора также протекает через стадию тринитроуксусной кислоты и тринитрометана¹⁶ (3).



В 1949 г. была описана полупромышленная установка для получения ТНМ нитрованием ацетилена¹⁷. Описаны также небольшие промышленные установки непрерывного действия для получения ТНМ из чистого ацетилена¹⁸, из природного газа путем предварительного пиролиза в электрической дуге и последующего нитрования смесью азотной и серной кислот¹⁹.

Изучение кинетики²⁰ и механизма²¹ конечной стадии большинства способов синтеза ТНМ — нитрования тринитрометана азотной кислотой — показало, что в присутствии 87,5—100% -ной серной кислоты реак-

ция описывается уравнением третьего порядка (в него входят концентрации иона нитрония, тринитрометана и H_2O или H_2SO_4) и протекает в результате согласованной атаки иона нитрония по углероду и основания по водороду.



Образование небольшого количества ТНМ (до 1%) при производстве тринитротолуола способствовало изысканию способов получения ТНМ из ароматических углеводородов и их производных²²⁻²⁶; эти способы не нашли применения вследствие незначительности выхода.

Заслуживает внимания синтез ТНМ (выход 90%) реакцией кетена со 100%-ной азотной кислотой²⁷. С небольшим выходом ТНМ можно получить нитрованием ацетона азотной кислотой^{5, 28}. Запатентован способ получения ТНМ и тринитрометана из диамида малоновой кислоты²⁹; тринитрометан образуется (с выходом 58%) при нитровании диамида 90%-ной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты, а ТНМ (выход 45%) — в присутствии олеума. С выходом, близким к количественному, ТНМ получается взаимодействием нитрата пирролидина и нитрометана³⁰. Скорее теоретический интерес имеет способ Ганча³¹, заключающийся в реакции иодтринитрометана с азотисто-кислым серебром в водно-спиртовом растворе, и близкая к нему реакция хлористого нитрила и тринитрометана или его серебряной и калиевой солей (выход 65, 20 и 94% соответственно)³².

Из большого числа методов синтеза ТНМ только нитрование уксусного ангидрида и нитрование ацетилена получили промышленное применение. Однако недостатком первого метода является необходимость использования большого количества агрессивных кислот, корродирующих аппаратуру, второго — образование большого количества газов. Экономичность этих методов зависит от степени утилизации и регенерации отходов.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Физико-химические параметры ТНМ, определенные различными авторами, существенно различаются³³, что затрудняет их использование для описания его строения и оценки чистоты. Ниже приведены данные, принятые Международным бюро физико-химических эталонов.

Тетранитрометан представляет собой легкоподвижную высококипящую жидкость с т. кип. 127,5° при нормальном давлении³⁴ и т. пл. 13,9°³⁵. Экспериментальные значения упругости пара ТНМ в пределах 0—127,5° приведены в работах^{34, 36-39}; ее можно вычислить по уравнению $\log p = -7,23 - 2130/T$ ³⁷. Определена упругость пара ТНМ при температуре, близкой к его точке плавления⁴⁰. Плотность ТНМ⁴¹: $d_4^{15} = 1,64837$, $d_4^{20} = 1,63944$ и $d_4^{30} = 1,62178 \text{ г}/\text{см}^3$. Изменение плотности при изменении температуры на 1 град равно 0,00174 $\text{г}/\text{см}^3$; изменение коэффициента расширения 0,00109.

Показатель преломления⁴¹ при температуре 15°: $He_r = 1,43655$, $dn/dt = 0,00045$; $H_\alpha = 1,43709$, $dn/dt = 0,00045$; $D_{Na} = 1,44066$; $He_\beta = 1,44076$, $dn/dt = 0,00046$; $He_\nu = 1,44768$; $dn/dt = 0,00046$; $H_\beta = 1,44937$, $V_{viol} = 1,45593$. Дисперсия $H_\beta - H_\alpha = 0,01228$.

Молекулярная рефракция ⁴¹:

	H_α	D	H_β	H_γ
Найдено	31,16	31,39	31,65	—
Рассчитано	29,01	29,30	29,72	30,07
Разность	+2,15	+2,09	+1,93	—

Рефракция для нитрогруппы в ТНМ составляет $7,20$ ⁴² ($MR_D = 31,40$) и $7,248$ ⁴³.

Для ТНМ экспериментально определены вязкость при температурах 15, 20, 30 и 40° ^{35, 41, 44} и поверхностное натяжение при 15, 20, 25, 30 и 50° ^{41, 45}. Вычислен также его параход⁴⁵.

Скорость звука в ТНМ 1039 м/сек при 20° ; температурный коэффициент — в пределах 4—6 м/сек⁴⁶.

Электропроводность чистого ТНМ⁴⁷ так же, как и его раствора в жидким сернистом ангидриде⁴⁸, оказалась незначительной. Напротив, раствор ТНМ в жидким аммиаке обладает очень высокой проводимостью⁴⁹, что, по-видимому, вызвано его взаимодействием с растворителем.

Диэлектрическая постоянная тетранитрометана ($\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^2$) равна при 5° — 2,15; 20° — 2,317 и 25° — 2,521^{42, 47-54}. Сообщается о двойном луче преломлений в ТНМ в электрическом поле; молярная константа Керра равна $2,98 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{в}^2$ ⁵⁵.

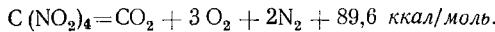
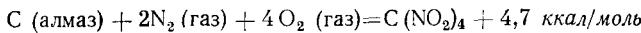
Значения экспериментально найденных дипольных моментов^{52, 55-58} находятся в пределах $0,19$ — $0,71 \cdot 10^{-18} D$ при 25° . Однако в действительности дипольный момент ТНМ равен нулю⁶, а величины, приведенные выше, находятся в пределах ошибки опыта и определены для недостаточно чистого тетранитрометана. Одной из причин завышенного значения дипольного момента ТНМ явилось определение его в растворителях (бензол), способных к образованию с ТНМ донорно-акцепторных комплексов.

Исследована магнитная восприимчивость и магнитная проницаемость ТНМ⁵⁹⁻⁶¹. Исследовано магнитное преломление и эффект Котона — Мутона⁶². В ряде сообщений⁶³⁻⁶⁹ приведены результаты изучения свойств ТНМ методом ЯМР.

УФ-спектр ТНМ впервые был получен Зелинским⁷⁰, а его анализ выполнен в более поздних работах^{38, 71-75}. Основная полоса поглощения в CH_2Cl_2 расположена при $\lambda = 280 \text{ нм}$, $\epsilon = 135$. ИК-спектр ТНМ обсужден в работах^{73, 76-84}, сделаны следующие отнесения: валентные колебания нитрогрупп асимметричные — 1618 (о. с.), симметричные 1266 (о. с.); другие полосы — 1645 (ср.), 1439 (сл.), 1370 (ср.), 990 (сл.) и 973 (ср.) см^{-1} ⁷³. Интересны работы^{78, 85}, посвященные изучению ИК-спектров ТНМ при 25° (пар), 18° (жидкость) и в кристаллическом состоянии при -40° , -88° , -104° , -126° . Показано, что в ТНМ в твердом состоянии может существовать в двух кристаллических формах, изоморфный переход которых наблюдается при $-99,8^\circ$. Получены данные о Раман-спектрах ТНМ в трех различных состояниях — твердом, жидким и в растворе четыреххлористого углерода, указывающие, что молекула обладает симметрией $D_2 = S_{4u} = V_d = 42 \text{ м}^8$ ⁸⁶.

Рентгенографически определены основные параметры кристаллической решетки ТНМ⁸⁷⁻⁹³ (см. рис. 1). Изучена дифракция рентгеновских лучей в жидком ТНМ и в растворах⁹⁴⁻⁹⁶.

Определены теплоты образования и сгорания ТНМ⁸:

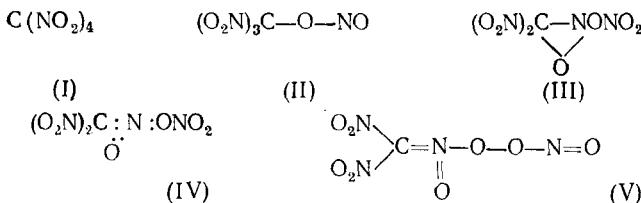


В более поздних работах приводятся уточненные данные для теплоты образования (8,9 ккал/моль⁹⁷ и 8,8±0,7 ккал/моль⁹⁸) и теплоты сгорания — 102,9 ккал/моль^{97, 99, 100}. Для ТНМ найдены скрытая теплота испарения⁹⁷, энтропия испарения³⁸ и энтропия парообразования^{101, 102}. Энергия диссоциации связи С—N в ТНМ оценена в 38,2 ккал/моль^{103, 104} и 39,3 ккал/моль¹⁰⁵. Энталпия образования ТНМ — 18,5 ккал/моль^{105, 106}.

ТНМ относится к высокотоксичным веществам¹⁰⁷⁻¹¹², поражает дыхательные пути и центральную нервную систему¹¹²⁻¹¹⁶. Пороговая концентрация ТНМ 0,003 мг/л; предельно допустимая 0,001 мг/л воздуха¹¹³⁻¹¹⁷. Разработаны различные методы определения ТНМ: спектрофотометрический в воздухе и растворах^{113, 118, 119}, калориметрический в воде¹²⁰, объемометрический в концентрированной азотной кислоте¹²¹, осцилло-полярографический в нитрометане¹²², полярографический в присутствии *m*-динитро- и *сим*-тринитробензолов¹²³. Об использовании ТНМ в аналитических целях сообщается в работах^{124, 125}. Следует отметить, что ТНМ обладает свойствами фунгицида^{126, 127}, инсектицида¹²⁸, имеются данные о его биохимической активности¹²⁸⁻¹³¹.

Высокая подвижность одной нитрогруппы ТНМ в химических реакциях явилась причиной того, что многие исследователи высказывали предположение о неравноценности четырех нитрогрупп. Это привело к тому, что ТНМ в различных случаях приписывалось строение, объясняющее только рассматриваемую реакцию, без учета всего многообразия его химических и физико-химических свойств.

Ганч¹³², изучая аци-форму нитрогруппы, высказал мысль об истинности и равноценности всех его четырех нитрогрупп (I). Исследуя поведение ТНМ как нитрующего агента, Шмидт¹³³ предложил для него нитритное строение (II), поддержанное Макбетом¹³⁴ на основании внешнего сходства УФ-спектров смесей ТНМ и ненасыщенных углеводородов со спектрами комплексов алкилнитритов и непредельных соединений. Вильштетер¹³⁵ сделал вывод о существовании «циклической формы» (III). Кляйзен¹³⁶, а впоследствии и Ауверс¹³⁷ на основании изучения физических свойств предложили «нитронный» тип (IV). Наконец, рассмотрение окислительных свойств ТНМ позволило приписать ему «перекисное» строение¹³⁸ (V).



Некоторые исследователи^{71, 139, 146} полагали, что существует равновесие недиссоциированной и ионной форм.

В дальнейшем определение дипольного момента^{56, 57, 141}, парахора⁴⁵, изучение рентгенограмм^{87, 94}, Раман- и ИК-спектров в газообразном состоянии^{85, 142-144} показали, что молекула ТНМ имеет форму правильного тетраэдра с S_{4u} -симметрией.

Квантовохимический расчет в приближении Гофмана¹⁴⁵ показывает, что электронная плотность в молекуле ТНМ на атомах кислорода нитрогрупп значительно повышена, а на атомах азота и углерода существенно понижена (рис. 1).

IV. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ (КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА)

Тетранитрометан — сильный электроноакцептор, и, подобно кислотам Льюиса, является мощным комплексообразователем. Сродство к электрону ТНМ оценивается величиной 1,7 эв, близкой к значению для иода 1,8 эв, что определяет высокую его склонность к образованию комплексов с донорами¹⁴⁶.

Действительно, одна из наиболее интересных реакций ТНМ с алкенами, диенами, арилалкенами, арилами, приводящая к органическим соединениям широкого диапазона, начинается, как будет показано, с образования комплексов с переносом заряда (КПЗ).

Способность ТНМ к образованию окрашенных комплексов открыта почти одновременно Остромысленским^{147, 148} и Вернером¹⁴⁹ еще в 1909 г. и проявляется в моментальном появлении окраски (от желтой до темно-красной) при его прибавлении к раствору непредельного соединения. Эта качественная реакция, носящая имя Остромысленского, широко использовалась для распознавания таутомерных форм органических соединений^{147, 148, 150, 151}, обнаружения этиленовых углеводородов^{152, 153}, диенов¹⁵⁴, терпенов^{155, 156}, стероидов¹⁵⁷, ненасыщенных кетонов¹⁵⁸, димедоновых производных альдегидов¹⁵⁹, жиров и непредельных высших жирных кислот^{160, 161}, ароматических углеводородов^{150, 162-164}. Одновременно отмечается отсутствие универсальности этой цветной реакции. Так, окрашивания не наблюдается при действии ТНМ на бензойную, малеиновую и фумаровую кислоты¹⁵¹, на α, β -ненасыщенные жирные кислоты и их производные, α, β -ненасыщенные альдегиды¹⁵⁴, галогеносодержащие непредельные соединения¹⁶⁵, вследствие неспособности ТНМ к комплексообразованию с соединениями, содержащими при кратной связи электрофильные группы. С другой стороны, окрашенные комплексы с ТНМ образуют соединения, не имеющие кратных связей, например циклопропан^{166, 167}, диэтилсульфид, иодистый этил, триэтилfosфин, 1,4-диоксан, 1,4-дитиан¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, диметилсульфоксид¹⁷¹ и различные амины^{133, 172, 173}. Недавно предложено использовать ТНМ как качественный реагент на органические соединения с двухвалентной серой при проявлении хроматограмм¹⁷⁴. Дальнейшие исследования реакции Остромысленского были направлены на изучение связи между строением непредельных соединений и окраской, возникающей при их смешении с ТНМ. Установлено, что интенсивность окраски усиливается с ростом основности непредельного соединения^{140, 175-177}. Изучение УФ-спектров смесей ароматических углеводородов показало, что интенсивность окраски изменяется линейно с концентрацией углеводорода и с увеличением количества метильных групп в бензольном ядре^{178, 179}.

Механизм образования и строение комплексов ТНМ с ненасыщенными соединениями обсуждался со времени их открытия. Гипотетические предположения связывались с изомеризацией одной или нескольких истинных нитрогрупп в нитритные, образующие с алкеном окрашенный

комплекс ¹³⁴. Полагали также, что окрашенные комплексы являются поляризованными частицами, удерживаемыми электростатическими силами ^{179, 180}, или представляют собой ионную пару, состоящую из карбкатиона и аниона тринитрометана ^{140, 181-182}.

Перекалин и сотр. ¹⁸⁴⁻¹⁸⁹ методом электронной спектроскопии изучили спектры тройных систем ТНМ — донор — растворитель, в которых они обнаружили новые полосы поглощения, отсутствующие у исходных компонентов; эти полосы отнесены ими к спектрам поглощения комплекса. Авторами при детальном исследовании спектров КПЗ ТНМ с донорами,

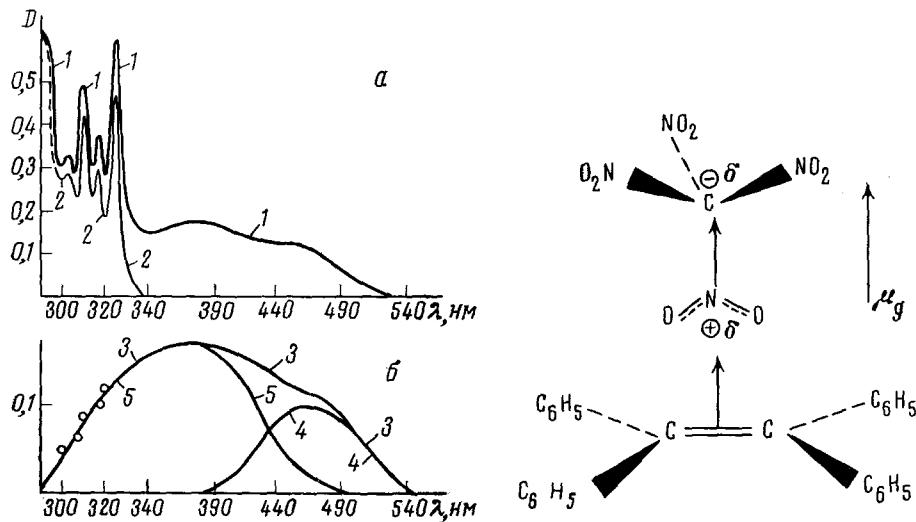


Рис. 2. а — Электронный спектр поглощения системы ТНМ — ДМН — гептан (ст. н. м. = 0,80 моль/л, с ДМН = 0,05 моль/л, l = 0,011 см), дифференцированный на спектр ТНМ в гептане (1); длинноволновая область спектра ДМН в гептане (2). б — Спектр КПЗ (3); длинноволновая полоса поглощения КПЗ (4); коротковолновая полоса поглощения КПЗ (5)

Рис. 3. Модель комплекса ТНМ с тетрафенилэтиленом

например, с 2,6-диметилнафталином (ДМН) (рис. 2), выделены две полосы поглощения и показано, что они относятся к одному и тому же комплексу ¹⁸⁹.

Существенная сольватохромия полос поглощения комплексов с ТНМ наряду с их батохромным смещением по мере уменьшения потенциала ионизации донора (табл. 1) позволила отнести исследуемые длинновол-

ТАБЛИЦА 1

Положение максимумов полос поглощения КПЗ в гептане (ν_r) и нитрометане (ν_h), коэффициент экстинкции ($\epsilon_{\text{макс}}$), потенциал ионизации (I)

Донор	ν_r , см^{-1}	ν_h , см^{-1}	$\epsilon_{\text{макс}}$, $\text{л/моль}\cdot\text{см}$	I , эв
Анетол	20 400	21 900	720	—
Гексаметилбензол	20 600	21 850	1 200	7,8
Тетрафенилэтилен	20 750	22 950	4 000	—
Мезитилен	25 800	27 350	3 000	8,4
α -Метилстирол	25 800	28 050	1 100	—
Бензол	31 300	33 000	10 000	9,2

новые полосы в спектрах к полосам межмолекулярного переноса заряда.

Видоизмененным методом изомолярной серии по всему выделенному контуру установлено, что состав всех КПЗ равен $1:1^{189}$.

На основании спектрофотометрического изучения влияния температуры на константы ассоциации рассчитаны термодинамические параметры некоторых КПЗ (табл. 2) ^{189, 190}.

ТАБЛИЦА 2

Константы ассоциации, произведение $\epsilon_{\text{макс}} \cdot K_c$ и термодинамические параметры комплексов ТНМ в гептане

Донор	K_c	$\epsilon_{\text{макс}} \cdot K_c$	$-\Delta H_c$, ккал/моль	$+\Delta G_c$, ккал/моль	$-\Delta S_c$, кал/моль·град
1,1-Дианизилэтилен	0,170	93	1,2	1,0	7,5
Анетол	0,114	81	0,9	1,3	7,5
α -Метилстирол	0,080	88	0,8	1,5	7,8
β -Метилстирол	0,045	68	0,7	1,9	8,9
Тетрафенилэтилен	0,015	60	0,6	2,5	10,6
Гексаметилензол	0,153	180	1,5	1,1	8,8
Мезитилен	0,060	180	1,2	1,6	9,7
Бензол	0,020	190	0,9	2,3	11,0

Полученные данные показывают, что исследованные КПЗ относятся к слабым комплексам ($\nu_c \ll 1$, $\Delta H_c \sim 1,0$ ккал/моль⁻¹, $\Delta G_c > 0$). Сопоставление термодинамических величин обнаруживает определенную симбатность между константами равновесия и тепловыми эффектами комплексообразования: большему значению K_c соответствует большее значение энタルпии ^{184, 190}. Сравнительно небольшие изменения энтропии, по-видимому, обусловлены существенной поляризацией зарядов при образовании КПЗ.

Близость произведения $\epsilon_{\text{макс}} \cdot K_c$ (табл. 2) к величинам, характерным для гомологического ряда алканов ($\epsilon_{\text{макс}} \cdot K \sim 80$) ¹⁸⁴, а не алкилбензолов ($\epsilon_{\text{макс}} \cdot K \sim 180$) ¹⁸⁷ показывает, что центром координации в КПЗ арилалканов являются π -электроны кратной связи, а не бензольного кольца.

Стабильность комплексов существенно уменьшается с ростом функции диэлектрической проницаемости среды (табл. 3). При этом наблю-

ТАБЛИЦА 3

Константы ассоциации комплексов ТНМ — анетол,
ТНМ — изодурол в различных растворителях при $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$

Растворитель	$(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$	Анетол	Изодурол
Гептан	0,234	0,114	0,122
Четыреххлористый углерод	0,292	0,092	0,065
Диэтиловый эфир	0,530	0,018	0,030
Хлороформ	0,560	0,012	0,020
Дихлорметан	0,720	0,006	0,008

дается явная симбатность между изменением величины K и $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ ¹⁸⁹.

Весьма важным для установления строения комплексов было определение методом спектральных сдвигов дипольных моментов КПЗ ТНМ с различными углеводородами (табл. 4).

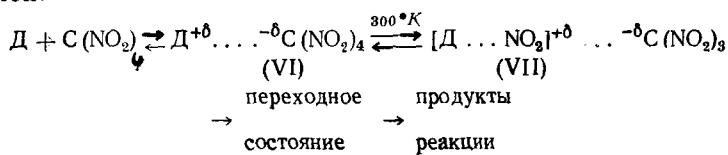
ТАБЛИЦА 4

Рассчитанные величины индивидуальных констант комплексов (C_1^a) и дипольные моменты комплексов

Донор	α -Метилстирол	β -Метилстирол	Анетол	Бензол	Нафталин
C_1^a сред.	2700	2500	1700	2000	3000
μ_g, D	6,0	6,0	5,0	5,0	6,5

Значения дипольных моментов КПЗ при 20° и спектроскопическая характеристика комплексов позволили приписать КПЗ в основном состоянии квази-ионное строение с разделенными зарядами (рис. 3).

Имеющиеся сведения о свойствах и строении комплексов позволяют представить взаимодействие непредельных соединений с ТНМ следующей схемой:



Первоначально при смешении алкена и ТНМ возникают комплексы с переносом заряда (тип VI), которые в ходе более глубоких взаимодействий донора и акцептора превращаются в КПЗ с разделением зарядов (тип VII). Далее в результате перераспределения электронной плотности и изменения пространственной конфигурации КПЗ превращается в реакционноспособное переходное состояние, стабилизирующееся затем в зависимости от его строения и условий реакции в конечные продукты. Этот процесс был экспериментально исследован на примере реакции ТНМ с 1,1-диазиэтиленом (ДЭ), приводящей к образованию

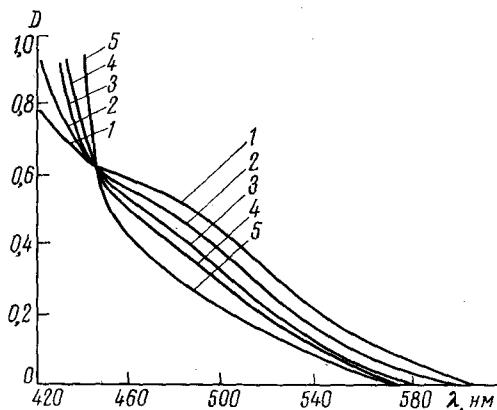


Рис. 4. Зависимость электронных спектров поглощения от времени, прошедшего от начала реакции: 1 — 3; 2 — 6; 3 — 20; 4 — 60; 5 — 120 мин

1,1-диазиэтилена (95%). Наличие в электронных спектрах четкой изобesticской точки (рис. 4) в различных растворителях подтвердило предположение о протекании этой реакции через стадию КПЗ.

Обработка экспериментальных данных по кинетике этой реакции позволила авторам¹⁸⁹ получить термодинамические параметры лимитирующей стадии и дипольные моменты переходного состояния в различных растворителях (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5
Термодинамические параметры активации реакции ТНМ—ДЭ и электрические характеристики переходного состояния

Растворитель	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	$-\ln K_2$		ΔH^\neq , ккал/моль	$-T\Delta S^\neq$, ккал/моль	ΔF^\neq , ккал/моль	$\ln A^\neq$	μ^\neq, D	Q
		20° C	30° C						
Гептан	0,235	6,58	5,35	21,4	0,5	20,9	31,3	12	0,60
Четыреххлористый углерод	0,292	8,09	7,50	9,5	12,2	21,7	9,3	11	0,55
Тетрахлорэтилен	0,302	7,62	6,84	5,8	15,6	21,4	3,4	11	0,55
Тетрахлорэтан	0,702	6,19	5,57	10,0	10,6	20,6	12,0	12	0,60
Дихлорэтан	0,757	5,53	6,41	13,9	6,4	20,3	16,7	12	0,60
Нитрометан	0,926	0,27	1,07	20,8	3,8	17,0	37,0	15	0,80

Изменение величины степени переноса заряда (Q), определенной как отношение μ переходного состояния к максимальному значению μ^\neq ионной пары ($\sim 20 D$), от 0,55 до 0,8 показывает, что переходное состояние занимает промежуточное положение между КПЗ и ионной парой, приближающееся к последней. Превращение КПЗ в продукт реакции (нитроалкен) через стадию переходного состояния представляется схемой на рис. 5.

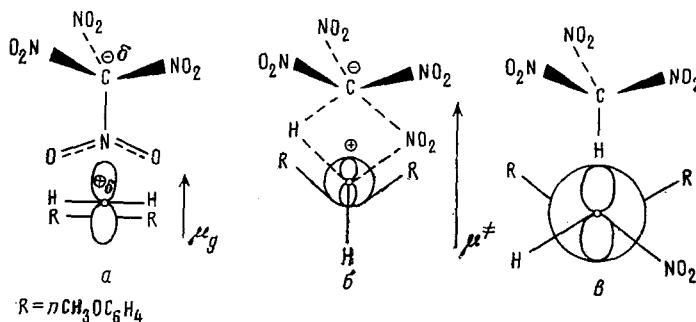
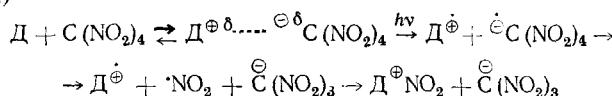


Рис. 5. Модели комплекса с переносом заряда (a), переходного состояния (б) и продуктов реакции (в)

В КПЗ π -электронное облако двойной связи донора внедряется в электронный пробел одной из нитрогрупп ТНМ (рис. 5a), что приводит к ослаблению одной из связей $C-N$ и к усилению взаимодействия катионоидной нитрогруппы с атомом углерода кратной связи. Тенденция к $sp^2 \rightarrow sp^3$ регибридизации атомов углерода при двойной связи создает благоприятные стерические условия (вращение вокруг связи $C-C$) для стабилизации квазикарбокатиона (рис. 5б) в нитроалкен (рис. 5в). Наиболее энергоемким, и следовательно, определяющим переходным состоянием является состояние (б) вследствие осуществления заслоненной конфигурации и дальнейшего ослабления π -связи. Стадия отрыва протона не является лимитирующей, на что указывает отсутствие кинетического изотопного эффекта.

Облучение монохроматическим светом с $\lambda = 405$ и 436 нм изменяет механизм превращения КПЗ системы ТНМ — непредельное соединение и инициирует полный перенос электрона от донора к акцептору с образованием ион-радикальных частиц, регистрируемых методом ЭПР $^{191-198}$. Под действием кванта света молекула ТНМ, захватывая электрон донора, переходит в нестабильный анион-радикал, распадающийся далее на

тринитрометильный анион и радикал $\cdot\text{NO}_2$. Катион-радикал (D^\oplus) стабилизируется присоединением парамагнитного $\cdot\text{NO}_2$ в нитрокарбокатион ($\text{D}^\oplus\text{NO}_2$)



Дальнейшее течение реакции определяется превращениями ионной пары анион тринитрометана — нитрокарбокатион.

Для исследованной реакции ТНМ с 1,1-дианизилэтиленом (при 300 К) ион-радикальный механизм маловероятен вследствие того, что фотовозбуждение квантом света в полосе межмолекулярного переноса заряда не влияет на ее скорость, и индукционный период не обнаруживается даже в присутствии кислорода. Для реакции ТНМ с алканами, завершающейся синтезом других продуктов, не исключена возможность одноэлектронного переноса, однако экспериментально этот механизм не подтвержден.

Обсуждается также альтернатива свободно-радикального распада КПЗ¹⁹³⁻¹⁹⁷, которая предопределяет возникновение парамагнитного тринитрометильного радикала, с последующей цепной реакцией. Однако в отсутствие освещения при 300 К и высоких концентрациях исходных компонентов парамагнитные частицы для ряда алканов непосредственно ТНМ не генерируются¹⁹⁸. Регистрация в ряде случаев радикала $\cdot\text{NO}_2$ и других парамагнитных частиц является результатом термического распада нитронового эфира тринитрометана.

Для кинетически изученной реакции ТНМ с 1,1-дианизилэтиленом ($\text{D}\mathcal{E}$) пространственная перегруппировка КПЗ в продукты реакции по свободно-радикальному механизму допустима, однако в этом случае дипольный момент переходного состояния будет определяться дипольным моментом радикала $(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\dot{\text{C}}\text{---CH}_2\text{NO}_2$. Сопоставление величины его дипольного момента ($\sim 5D$) с дипольным моментом переходного состояния ($\sim 15D$) исключает в данных условиях цепной механизм реакции.

V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТНМ

1. Реакции нуклеофильного замещения

Пространственно-напряженное расположение четырех электрофильных нитрогрупп в молекуле ТНМ снижает энергию активации связи C—N, повышает электрофильность атома углерода, обычно через стадию КПЗ, и делает его центром атаки нуклеофильными реагентами.

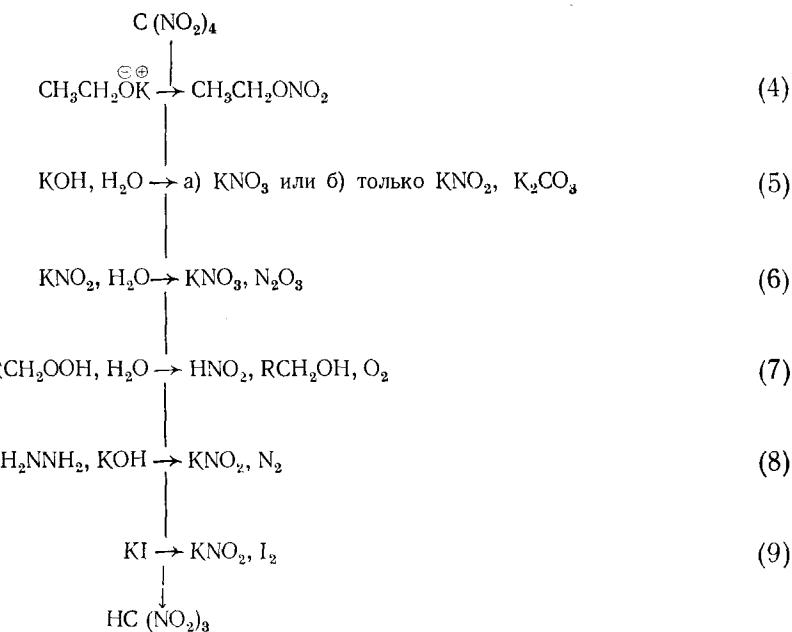
Так, Ганч и Ринкенбергер¹⁹⁹ нашли, что ТНМ гладко с выходом, близким к количественному, по реакции, остающейся до настоящего времени наиболее удобным лабораторным методом получения тринитрометана (действие на ТНМ спиртового раствора KOH или этилата калия), превращается в его соль (4). Однако при действии водного раствора KOH в зависимости от его концентрации реакция с ТНМ приводит к тем же результатам с образованием нитрата калия или вызывает глубокую деструкцию ТНМ до нитрита калия и поташа^{133, 200} (5). Калиевую соль тринитрометана можно получать также реакцией ТНМ с KOH в водно-глицериновом растворе²⁰¹.

Запатентован способ получения тринитрометана и его солей гидролизом ТНМ в присутствии нитритов легких металлов, для уменьшения расхода которых реакцию осуществляют в присутствии оснований —

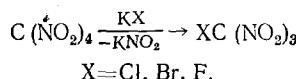
поташ, гидроокись калия, ацетаты калия или натрия и др. (реакция (6))²⁰².

Одновременно детально изучена кинетика реакции ТНМ с ионом гидроксила и нитрит-ионом^{203, 204}. В первом случае стадией, определяющей скорость реакции, является образование КПЗ, во втором реакция имеет первый порядок по ТНМ и нуклеофилу. Алкилгидроперекиси на три порядка ускоряют реакцию по сравнению с гидроксил-ионами²⁰⁴ (7).

Попытки получить натриевую соль тринитрометана действием на ТНМ метилата натрия закончились неудачно²⁰⁵. В качестве денитрующих агентов были использованы сульфит и фосфит калия, гидразин²⁰⁶, перекись водорода²⁴, ферроцианид калия²⁰⁷ и иодистый калий²⁰⁸ и др. Реакция с гидразином может быть использована для количественного определения ТНМ по выделяющемуся азоту (8)²⁰⁶. Фенилгидразин в присутствии едкого калия превращает ТНМ в калиевую соль нитрометана²⁰¹. Реакция ТНМ с сульфитом натрия легла в основу метода очистки сырого тринитротолуола промывкой его 3—5%-ным раствором сульфита натрия²⁰⁹. Иодометрический²¹⁰ и спектрофотометрический²¹¹ методы определения ТНМ основаны на его реакции с иодистым калием (9), протекающей в водно-спиртовой среде; суммарный порядок реакции — второй, по каждому из компонентов реакция имеет первый порядок^{211, 212}.

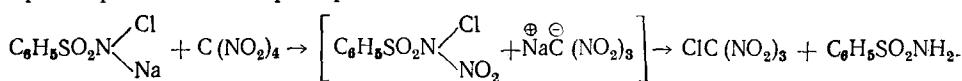


Взаимодействие литиевых, калиевых, рубидиевых и цезиевых галогенидов с тетранитрометаном в среде диметилформамида можно с успехом использовать для препаративного синтеза галогентринитрометана^{213, 214}.



Последующие две реакции по существу не нуклеофильны, однако приводят к продуктам замещения тетранитрометана. ТНМ в диметилформамиде и диметилсульфоксида легко реагирует с хлорамином Б, образуя через стадию N-хлор-N-нитробензолсульфамида и натриевой соли

тринитрометана хлорнитрометан ^{215, 216}:

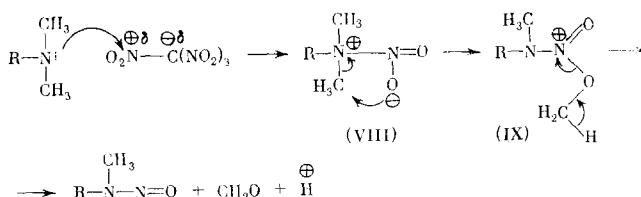


Недавнее сообщение ^{217, 218} о замещении нитрогруппы в ТНМ алкильным остатком в среде ацетона и гексаметапола или диметилформамида вызвало интерес, связанный с обсуждением механизма реакции ^{214, 219}.

2. Нитрозирование третичных аминов

Шмидт ^{133, 220-222} осуществил нитрозирование ТНМ в среде пиридина алифатических и ароматических третичных аминов и галогензамещенных в ядре ароматических третичных аминов в уксусной кислоте.

Показано, что при нитрозировании ТНМ этилбензиламина образуется 14% N-нитрозобензиламина и 70% нитроэтилбензиламина ²²³. Превращение третичных аминов при взаимодействии с ТНМ в N-нитрозоамины, по-видимому, протекает через промежуточное образование иона нитроаммония (VIII); четырехцентровой перенос приводит к разрыву связи азот — углерод с образованием нитронового эфира (IX), который стабилизируется в результате распада на N-нитрозоамин и альдегид ¹⁴⁰:

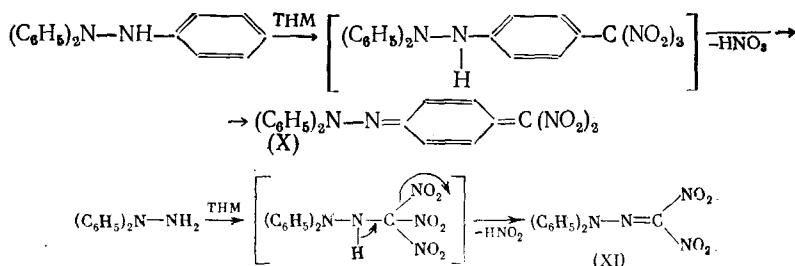


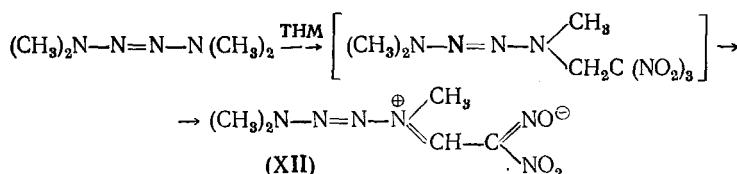
По-видимому, подобным образом нитрозируется ТНМ кетон Михлера и 4-иод-N,N-диметиланилин ²²⁴. Однако механизм реакции нитрозирования ТНМ третичных аминов нуждается в дальнейшей разработке.

3. *гем*-Динитрометилирование

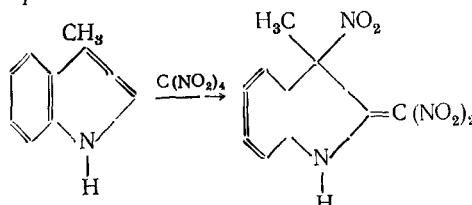
Тетранитрометан в сочетании с окисляющим действием в некоторых случаях является *гем*-динитрометилирующим агентом. Так, с трифенилгидразином он образует (X) ²²⁵, а с α, α -дифенилгидразином дает (XI) ²²⁶; тетраметилтетразен при реакции с ТНМ превращается в диполярный ион (XII) ²²⁷.

Во всех случаях, по-видимому, сначала протекает реакция тринитрометилирования нуклеофильного соединения (в результате четырехцентрового перехода), а затем отщепляется одна нитрогруппа с образованием *гем*-динитрометиновой группировки:





Взаимодействие ТНМ со скатолом также приводит к продукту нитро-
гем-динитрометилирования²¹⁸:

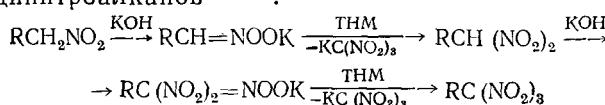


В кратком сообщении о реакции ТНМ с циклоалкенами²²⁹ основному продукту реакции было ошибочно приписано строение производных динитрометана^{230, 231}.

4. Реакции электрофильного замещения

Тетранитрометан мягко нитрует (в щелочной среде) моно- и гемидинитроалканы, ароматические углеводороды и арилалкены с активированной кратной связью.

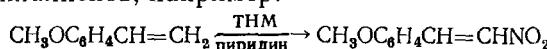
Тринитроалканы получаются нитрованием ТНМ в щелочной среде *моно-* и *гем*-динитроалканов^{232, 233}:



В присутствии сильных нуклеофильных реагентов (едких щелочей, пиридина) нитруются некоторые ароматические углеводороды; например, *n*-крезол, до *m*-нитро-*n*-крезола²³⁴ и нафталин до α -нитронафталина¹⁸³; N,N-диметил-*n*-толуидин (в нейтральной среде) с ТНМ образует соль тринитрометана и *m*-нитро-N,N-диметил-*n*-толуидина, которая при обработке щелочью переходит в *m*-нитрометил-*n*-толуидин²³⁴. N-Алкилкарбазол в отсутствии щелочи медленно, но с высоким выходом нитруется в ядро²³⁵, применение УФ-облучения значительно ускоряет нитрование. Исследование кинетики нитрования *n*-замещенных фенолов²³⁶ в воде и 95%-ном этаноле показало, что в обоих случаях реакция имеет второй порядок по фенолу; лимитирующая стадия — диссоциация КПЗ.

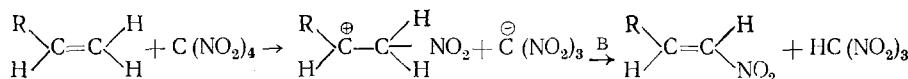
О осуществление нитрования ТНМ при pH 8,0 тирозина до 3-нитротирозина дало толчок интенсивным исследованиям белков, содержащих фрагменты тирозина²³⁷⁻²⁴⁸. Метод щелочного нитрования был применен для получения нитропроизводных азуленов. Так, при нитровании 2,4,8-триметилазулена в присутствии пиридина был выделен с выходом 85% 1-нитро-2,4,8-триметилазулен^{249, 250}. Взаимодействием ТНМ с циклопентен(*c*)тиапираном получено соответствующее мононитропроизводное²⁵¹.

Шмидт ^{222, 234} успешно осуществил нитрование ТНМ, сопряженных с ядром арилалкенов, в присутствии пиридиния и ацетона до соответствующих β -нитроарилалкенов, например:



Нитрование тех же арилалкенов в среде метилового и этилового спиртов привело к получению α -алкокси- β -нитросоединений²²². Несопря-

женные с ядром арилалкены²²², содержащие двойную связь в аллильном положении к ядру, в этих условиях не нитруются. Бюлих¹⁸¹, Патерсон¹⁴⁰ и Титов^{252, 253} полагали, что реакция ТНМ с арилалкенами протекает по ионному механизму; образование сопряженных нитроалканов при щелочном нитровании ТНМ рассматривалось как результат последовательных реакций с участием основания: электрофильного присоединения к алкену катиона нитрония, возникающего при гетеролитическом распаде ТНМ, и образование ионной пары, нуклеофильной атаки основанием нитрокарбокатиона и его стабилизации с отщеплением протона в сопряженный нитроалкен.

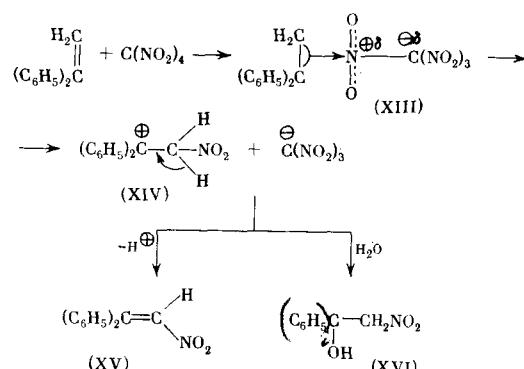


В отсутствие оснований такие алкены, например *n*-анетол, образуют с ТНМ продукты присоединения²³⁴.

5. Реакции электрофильного присоединения

Всестороннее исследование Перекалиным и Алтуховым^{263, 264} взаимодействия ТНМ с замещенными алканами, арилалканами, виниловыми эфирами и диенами открыло принципиально новые пути их реакции. Так, например, удалось осуществить синтезы некоторых сопряженных нитроалканов взаимодействием ТНМ с алканами в нейтральной среде.

Тетрафенилэтилен не реагирует с ТНМ вследствие экранирования двойной связи и отсутствия этиленовых атомов водорода; аналогично поведение 1,1-дифенил-2,2-диметилэтилена. В этих случаях взаимодействие углеводород — ТНМ останавливается на стадии КПЗ, причем равновесие смешено в сторону исходных компонентов. При замене в тетрафенилэтилене одного или двух фенильных радикалов при одном этиленовом атоме углерода атомами водорода пространственные препятствия уменьшаются и становится возможной реакция с ТНМ. Так, трифенилэтилен²⁵⁵, 1,1-дифенилэтилен^{255, 256} и 1,1-диазинилэтилен²⁵⁷ в отсутствие основных катализаторов образуют с ТНМ сопряженные нитроалкены через стадию КПЗ (XIII), превращающуюся в результате электрофильного внедрения катиона нитрония в нитрокарбкатион (XIV) (противо-ион — анион тринитрометана), который стабилизируется отщеплением протона в нитроалкен (XV).

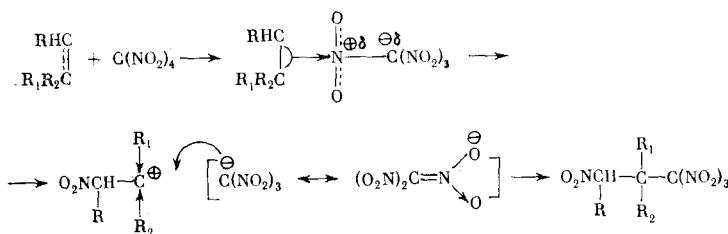


Промежуточное образование ионной пары подтверждается, в частности, выделением из реакционной среды в случае дифенилэтилена соот-

ветствующего нитроспирта (XVI) в результате атаки гидроксильным ионом (в присутствии воды) нитрокарбкатиона. Возникновение ионной пары установлено также методом электронной спектроскопии при реакции ТНМ с 1,1-ди(*n*-диметиламинофенил)-2-метилэтиленом²⁵⁸. Экранирование катионоидного атома углерода двумя фенильными остатками исключает нуклеофильное присоединение к нему тринитрометильного аниона. Активность 1,1-диарилэтиленов в реакции с ТНМ увеличивается с ростом электронодонорности двойной связи.

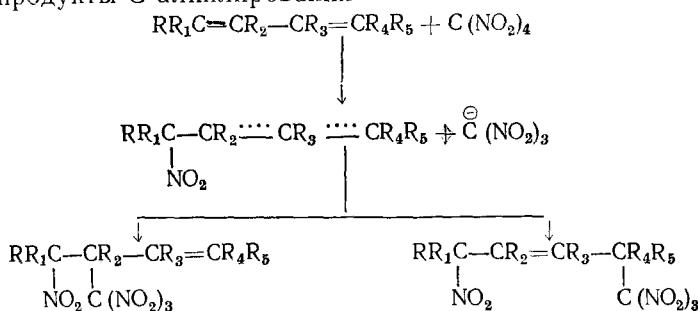
Реакция ТНМ с алкенами, в которых количество объемных фенильных колец уменьшено по крайней мере до одного при каждом атоме углерода кратной связи, протекает сложнее и в зависимости от стерических и электронных факторов (алкильных остатков при двойной связи и заместителей в ароматическом ядре) приводит к синтезу различных конечных продуктов. Это обстоятельство обусловлено снижением пространственных препятствий у катионоидного атома углерода промежуточного нитрокарбокатиона, что создает возможность его взаимодействия с амбидентным тринитрометильным анионом по двум его реакционным центрам: атому кислорода нитрогруппы (О-алкилирование) и атому углерода (С-алкилирование). Направление присоединения тринитрометильного аниона зависит преимущественно от природы нитрокарбкатиона и, отчасти, от характера растворителя.

Накопление в исходном алкене нуклеофильных групп повышает основность кратной связи, увеличивает степень делокализации положительного заряда на электрофильном центре нитрокарбкатиона и обуславливает его реакцию по атому углерода тринитрометильного аниона — реакционному центру с меньшей электронной плотностью с образованием продуктов С-алкилирования (нитротринитрометилирования) — 1,1,1,3-тетранитроалканов.



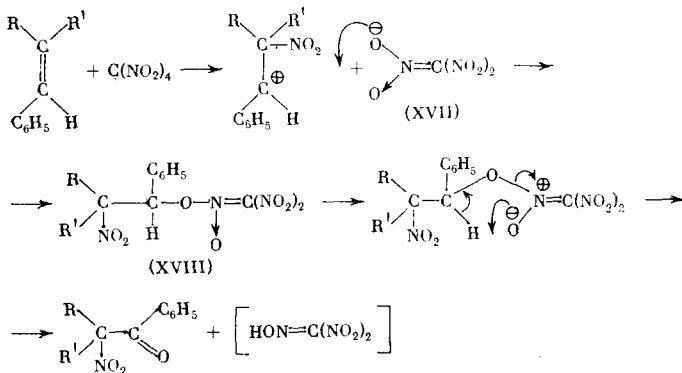
R-арил; R₁, R₂-алкил

Так реагируют замещенные стиролы, в которых в α - и β -положениях находятся алкильные группы^{259, 260}, арилциклены^{231, 260} и замещенные стиролы, имеющие в пара-положениях электронодонорные заместители^{254, 257, 261-266}. Дву- и более метилзамещенные диены с ТНМ также образуют продукты С-алкилирования²⁵⁷⁻²⁶⁹.



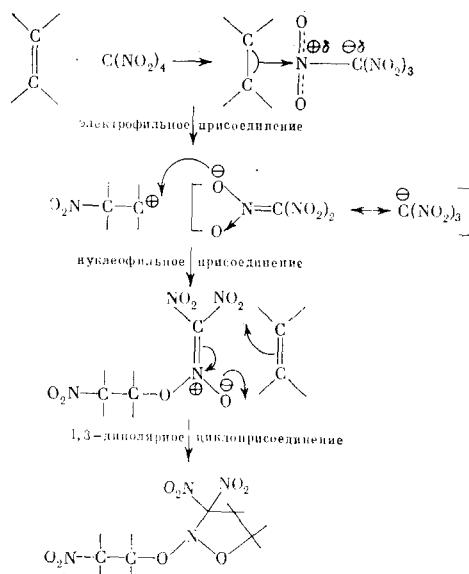
Возникающий в этой реакции сопряженный нитрокарбокатион реагирует с анионом тринитрометана в положениях 1,2 (2,3-диметилбутадиен) и 1,4 (2-метил-2,4-пентадиен, 2,4-диметил-1,3-пентадиен и 2,5-диметил-2,4-гексадиен) с образованием соответствующих тетранитроалкенов.

При взаимодействии ТНМ с непредельными соединениями меньшей основности возникает нитрокарбокатион (XVII) со значительным положительным зарядом на электрофильном атоме углерода, и тринитрометильный анион присоединяется к нему атомом кислорода нитрогруппы, имеющим наибольшую электронную плотность (О-алкилирование) с образованием нестойкого нитроалкилового эфира аци-тринитрометана (XVIII), представляющего собой 1,3-диполь, способный к реакциям 1,3-присоединения второго моля алкена. Однако, присутствие в β -положении исходного алкена, т. е. в производном стирола, хотя бы одного заместителя (фенильного или алкильного) делает невозможным по стерическим причинам присоединение второго моля алкена, и возникший нитроновый эфир (XVIII) подвергается термическому разложению по схеме реакции внутримолекулярного окисления-восстановления с образованием α -нитрокетонов и динитроформальдоксима^{255, 257, 264, 270}.



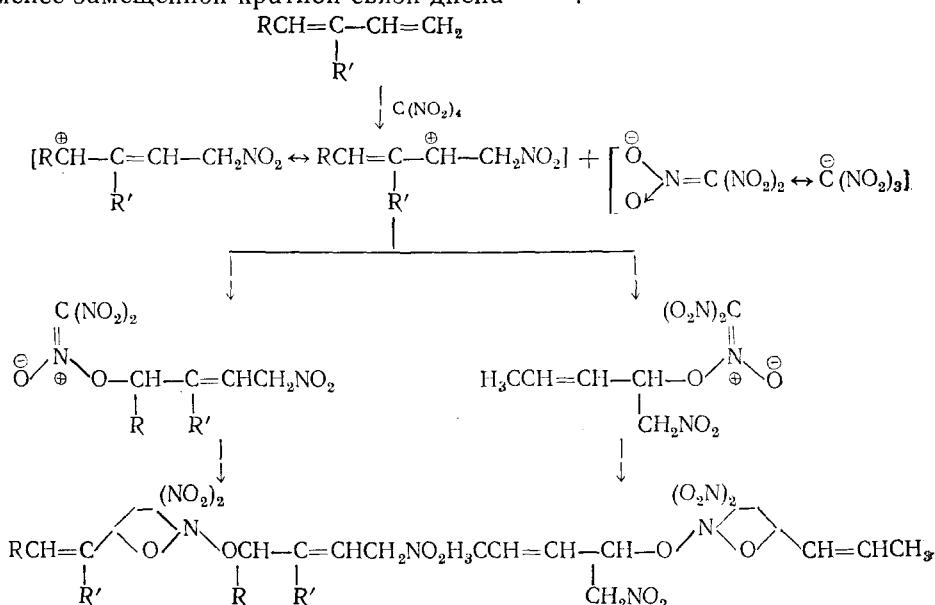
Непременным условием протекания этого процесса является наличие в α -положении нитроалкилового эфира (XVIII) атома водорода. Нестойкий динитроформальдоксим распадается с выделением трехоксиазота, нитро-нитрозирующй исходный алкан (выход 3–22%) и окисляющей часть динитроформальдоксима до тринитрометана. Образование нитрокетонов часто сопровождается более глубокими деструктивными процессами окисления. Так, взаимодействие ТНМ с β,β -диметил-*p*-метоксистиролом²⁵⁶ и с циклогексеном²⁷⁰ в отсутствие растворителя приводит соответственно к анистой и адипиновой кислотам. Карбоновые кислоты также были получены¹⁶⁰ при нагревании ТНМ с элаидиновой кислотой, стильтеном, 2-бутеном: ТНМ гладко окисляет гидрохинон в хинон, диметиланилин в кристаллический фиолетовый^{147, 151}.

Взаимодействие ТНМ с непредельными соединениями, имеющими при кратной связи радикалы меньшего объема, чем фенильный остаток (этилен, его алкилзамещенные независимо от числа и расположения радикалов при кратной связи, а также аллильные и виниловые эфиры), и производными стирола, в β -положении которых отсутствуют заместители, завершается синтезом производных 3,3-динитроизоксазолидина^{231, 255, 257, 261, 273–274}.



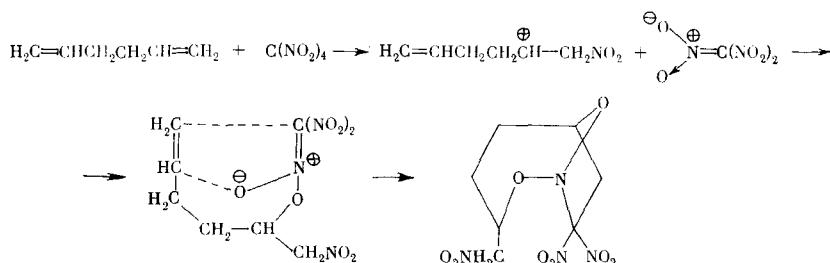
После образования КПЗ и ионной пары нитрокарбокатион нуклеофильно атакуется атомом кислорода тринитрометильного аниона с образованием реакционноспособного эфира аци-тринитрометана. Последний синхронно по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения реагирует со второй молекулой исходного алкена, образуя производное 3,3-дinitроизоксазолидина.

Тетранитрометан с π, π -сопряженными системами образует производные 3,3-дinitроизоксазолидина с кратными связями в боковых цепях в результате присоединения к бутадиену и изопрену в положении 1,4-, а к пиперилену в положение 1,2-; циклоприсоединение протекает лишь по менее замещенной кратной связи диена^{267, 269}:

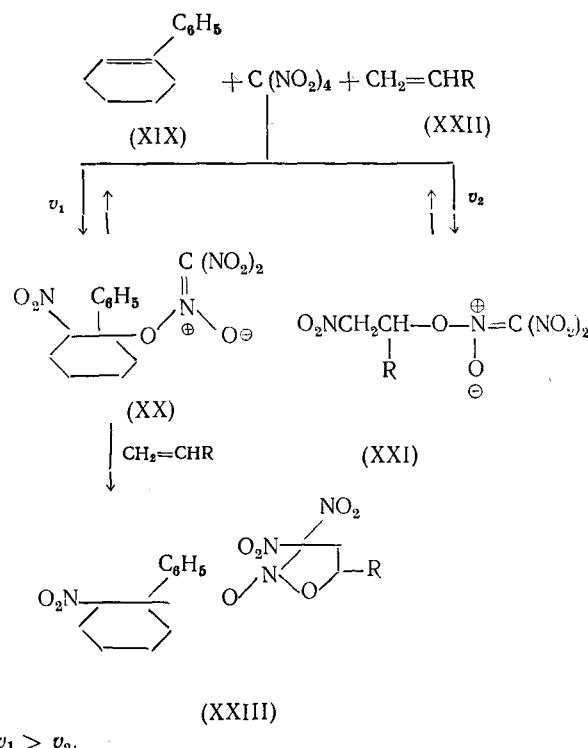


$R, R' = H; R = H, R' = CH_3$

Реакция ТНМ с 1,5-гексадиеном в результате внутримолекулярной циклизации промежуточно возникшего нитронового эфира приводит к образованию бициклического изоксазолидина²⁶⁷:



Факт промежуточного возникновения нитроновых эфиров тринитрометана подтвержден целенаправленным синтезом замещенных 3,3-дinitроизоксазолидинов (смешанного состава), образованных ТНМ и двумя различными алкенами^{259, 275, 276}. Сначала в результате реакции ТНМ с алкеном (XIX), пространственно затрудненным, но более нуклеофильным, возникает нитроновый эфир (XX) со скоростью, большей чем нитроновый эфир (XXI) из алкена (XXII), менее нуклеофильного и одновременно менее пространственно затрудненного. Далее эфир (XX) реагирует с пространственно ненапряженным алкеном (XXII) стабилизируется в замещенный динитроизоксазолидин (XXIII). Реакция алкена (XIX) с нитроновыми эфирами (XX) и (XXI) невозможна вследствие пространственной затрудненности (XIX).



6. Тетранитрометан — акцептор радикалов

Значительное число исследований посвящено изучению гомолитического распада ТНМ при действии на него оснований или УФ- и γ -лучей.

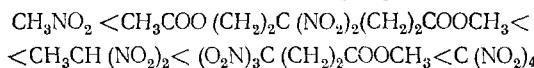
Методом ЭПР было показано, что взаимодействие ТНМ с сильными нуклеофилами (бензидином, N,N,N',N'-тетраметилбензидином²⁷⁷ и 2,4,6-три-*тетр*-бутилфенолятом натрия²⁷⁸) начинается с возникновения КПЗ и завершается образованием соответствующих анион-радикалов, распадающихся на анионы и радикалы, например, 2,4,6-три-*тетр*-бутилфеноксильный радикал и анион тринитрометана. Аналогичные результаты были получены при реакции ТНМ с 1,3-дикарбонильными соединениями в щелочной среде или при УФ-облучении^{279, 280}.

Дианион-радикал тринитрометана обнаружен при электрохимическом восстановлении ТНМ в среде диметилформамида, акрилонитрила и в воде²⁸¹. Фотолиз ТНМ УФ-лучами в воде и метаноле²⁸², в присутствии кетонов, α, β -ненасыщенных эфиров, циклогексена и стирола²⁸³, производных бензола¹⁹⁸ генерирует радикал NO_2^{\cdot} ; тринитрометильный радикал не был обнаружен вследствие его высокой активности и быстрого взаимодействия с растворителем. Масс-спектроскопически изучена фрагментация ТНМ^{284, 286}.

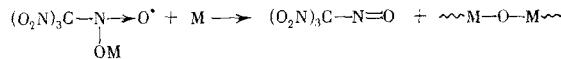
Радиолиз ТНМ γ -лучами при 77° К²⁸⁶ сопровождается его распадом на радикалы NO_2^{\cdot} и $^3\text{C}(\text{NO}_2)_3$; последний в спектре ЭПР характеризуется секстетом с соотношением интенсивностей 1:3:6:63:1. Однако в растворах и в присутствии органических соединений он не регистрируется^{286—288}.

Основными продуктами при радиолизе ТНМ в водном растворе при γ -облучении ^{60}Co являются радикал NO_2^{\cdot} и тринитрометан с выходом $I=3,75/100$ эв, увеличивающимся в присутствии небольших количеств органических веществ (этанол, бензол, уксусноэтиловый эфир и др.)^{289—295}.

ТНМ, являясь акцептором радикалов, эффективно замедляет полимеризацию и сшивание полимеров, инициируемые радиацией^{296, 297} или свободно-радикальными инициаторами^{298—303}. На примере метилметакрилата методом «спиновое эхо» показано, что замедлению полимеризации способствует увеличение количества нитрогрупп в полинитроалкане³⁰¹:



ТНМ ингибирует радикальную полимеризацию метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила вследствие образования малоактивных свободных радикалов, вызывающих обрыв цепи. Одновременно ТНМ ускоряет распад перекиси бензоила³⁰⁴.



М — мономер

При ионной полимеризации ТНМ как сильный акцептор электронов инициирует процесс. Так, окситен полимеризуется по катионному механизму при добавлении 1,1-дифенилэтилена и ТНМ²⁵⁶, что объясняется образованием нитрокарбокатиона, инициирующего полимеризацию. Аналогично протекает полимеризация винилкарбазола^{305—307} в присутствии метилметакрилата (1—10%) и ТНМ. Донорно-акцепторное взаимодействие

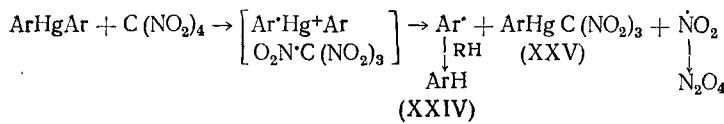
ствие ТНМ и циклических сульфидов³⁰⁸ способствует раскрытию цикла и последующей полимеризации.

Найденные закономерности реакций ТНМ с непредельными соединениями имеют общий характер и могут быть распространены на реакции исследованных алканов с тринитрозамещенными метаном, содержащими иной, четвертый заместитель (хлор-, бром-, иодтринитрометан, тринитроацетонитрил, эфир тринитроуксусной кислоты).

Замена нитрогруппы другим остатком изменяет направление присоединения тринитрометильного аниона к карбокатиону и, следовательно, соотношение продуктов реакции. Так, например, в случае бром- и иодтринитрометана увеличивается склонность промежуточно образующегося аниона тринитрометана к С-алкилированию³⁰⁹⁻³¹¹.

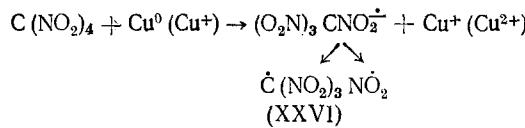
За время, прошедшее с момента поступления статьи в редакцию, были опубликованы интересные сообщения, посвященные химии тетранитрометана. Взаимодействие тетранитрометана с арильными производными ртути, олова³¹² и фенилмагнийхлоридом³¹³, протекает однотипно и приводит в случае арильных производных ртути к образованию соответствующих ароматических углеводородов (XXIV) и арилтринитрометилртути (XXV).

Окислительная реакция включает стадию одноэлектронного переноса с последующим образованием арильного радикала и взаимодействием его с растворителем (RH):



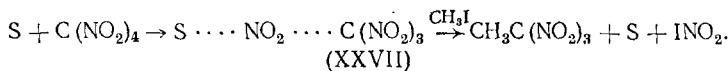
Обнаружение радикалов $\text{N}^* \text{O}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$ и радикалов из нуклеофилов при фотолизе ТНМ и темновая реакция ТНМ с различными нуклеофильными реагентами подтверждает предположение о реализации одноэлектронного механизма в ряде реакций ТНМ с нуклеофилами и дает информацию о возможных направлениях распада образующегося анион-радикала ТНМ в матрице³¹⁴.

Реакция ТНМ с металлической медью, по-видимому, протекает также через стадию одноэлектронного переноса



с образованием анион-радикала (XXVI), распадающегося на радикалы $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ и NO_2^{\cdot} ³¹⁵.

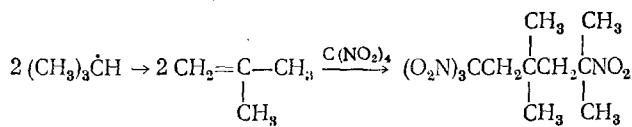
Продолжается дискуссия о механизме образования тринитроэтана из иодистого метила и тетранитрометана³¹⁶. Авторы защищают следующую схему протекания процесса в полярных растворителях:



В образовавшемся комплексе тетранитрометана с растворителем (XXVII), который выделен и исследован физико-химическими методами, поляризация связи C—N облегчает атаку CH_3I и синтез 1,1,1-тринитроэтана.

Образование 1,1,1,5-тетранитро-3,3,5- trimетилгексана в результате термолиза trimетилуксусной кислоты в тетранитрометане авторы объяс-

няют требующим дополнительных доказательств превращением получающегося при термолизе *трет*-бутильного радикала в изобутилен и термодегидратацией последнего с участием тетранитрометана³¹⁷.



ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Шишков, Ann. Chim. Phys., 49, 310 (1857).
2. Л. Н. Шишков, Lieb. Ann., 119, 248 (1861).
3. A. Pictet, R. Genequand, Ber., 36, 2225 (1903).
4. A. Pictet, E. Khotinsky, Там же, 40, 1163 (1907).
5. C. Krauz, J. Stepanek, Chem. Obzor, 10, 137 (1935).
6. R. Schenck, Герм. пат. 211198 (1908); С. А., 18, 2205 (1909).
7. F. Bayer, Англ. пат. 24299 (1909); С. А., 13, 2305 (1911).
8. E. Berger, Compt. rend., 151, 813 (1910).
9. F. D. Chatfaway, Chem. News, 102, 307 (1910).
10. F. D. Chatfaway, J. Chem. Soc., 97, 2099 (1910).
11. A. Wyler, Пат. США 2057076 (1936); С. А., 30, 82479 (1936).
12. P. Liang, Org. Syntheses, 21, 105 (1941).
13. П. Лианг, «Синтезы органических препаратов», ИЛ, 1952, сб. III, стр. 411.
14. K. J. P. Orton, Англ. пат. 125000 (1918); С. А., 13, 17162 (1919).
15. K. J. P. Orton, P. V. McKie, J. Chem. Soc., 117, 283 (1920).
16. P. V. McKie, Там же, 1927, 962.
17. K. F. Hager, Ind. Engng. Chem., 41, 2168 (1949).
18. H. Ficherouille, A. Gey-Lussac, Mem. Poudres, 34, 55 (1952); С. А., 49, 1536B (1955).
19. H. Mager, Франц. пат. 1168541 (1958); С. А., 55, 2484 (1961).
20. Е. С. Минц, Е. Л. Голод, Л. И. Багал, Ж. орг. химии, 5, 1203 (1969).
21. Е. С. Минц, Е. Л. Голод, Л. И. Багал, Там же, 5, 1579 (1969).
22. C. Classen, Герм. пат. 184229 (1905); J. Chem. Soc., 92, i 885 (1907).
23. P. V. McKie, J. Soc. Chem. Ind., 44, 430 (1925).
24. C. K. Ingold, M. S. Smith, J. Chem. Soc., 1938, 905.
25. F. S. Holahan, T. C. Castorina, J. R. Autera, S. Helf, Пат. США 148304 (1960); С. А., 57, 10089 (1962).
26. F. S. Holahan, T. S. Castorina, J. R. Autera, S. Helf, J. Amer. Chem. Soc., 84, 756 (1962).
27. G. Darzens, G. Levy, Compt. rend., 229, 1081 (1949).
28. W. J. Secunde, Chem. and Engng. News, 38, 5 (1960).
29. H. G. Clark, C. W. Plummer, S. A. Hoffmann, Пат. США 3067261 (1962); С. А., 58, 8904 (1962).
30. K. Okon, Biul. Wojskowej Acad. Tech. in. J. Dabrowskiego, 8, 20 (1959); С. А., 54, 22632 (1960).
31. A. Hantzsch, Ber., 39, 2478 (1906).
32. T. Urbanski, Z. Nowak, E. Moray, Bull. Acad. Polon. Sci. ser. Sci. Chim., 11, 77 (1963).
33. К. В. Алтухов, Канд. дис., ЛГПИ им. А. И. Герцена, Л., 1967.
34. C. Krauz, J. Stepanek, Chem. Obzor, 11, 153, 177 (1936).
35. Б. В. Иоффе, Л. С. Лилич, Ж. общей химии, 24, 81 (1954).
36. A. J. Nicholson, J. Chem. Soc., 1949, 1553.
37. G. Edwards, Trans Faraday Soc., 48, 513 (1952).
38. A. W. C. Menzies, J. Amer. Chem. Soc., 41, 1336 (1919).
39. R. de Mallemann, F. Suhner, Compt. rend., 231, 1389 (1950).
40. S. Seki, I. Nitta, J. Chem. Soc. Japan, 62, 907 (1941); С. А., 41, 5353 (1947).
41. M. J. Timmermans, M. Hennaut-Roland, J. Chem. Phys., 52, 223 (1955).
42. P. Walden, Z. Phys. Chem., 54, 129 (1906).
43. В. И. Бурмистров, Труды Казанского химико-технологического института, 26, 67 (1959).
44. E. Lucatu, G. Palade, Acad. Rep. Populare Romane, Bull. Stiint A, 1, 125 (1949); С. А., 46, 3845 (1952).
45. D. L. Hammick, H. F. Wilmut, J. Chem. Soc., 1934, 32.
46. W. Schaafs, Z. Phys. Chem., 194, 28 (1944).
47. P. Walden, Там же, 46, 103 (1904).
48. T. Henderson, E. L. Hirst, A. K. Macbeth, J. Chem. Soc., 1923, 123, 1130.
49. E. C. Franklin, C. A. Krauz, J. Amer. Chem. Soc., 27, 191 (1905).

50. P. Walden, *Z. Phys. Chem.*, **70**, 569 (1910).
51. J. Timmermans, A. M. Piette, R. Philippe, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **64** (1955).
52. G. L. Lewis, C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3067 (1939).
53. R. Philippe, A. M. Piette, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **64**, 600 (1955).
54. Д. К. Добросердов, *ЖРХО*, **43**, 242 (1911).
55. C. G. Le Fevre, R. J. W. Le Fevre, M. R. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 16.
56. I. E. Coop, L. E. Sutton, *Там же*, 1938, 1269.
57. A. Weissberger, R. Sängewald, *Ber.*, **65**, 701 (1932).
58. A. Williams, *Phys. Zeitschr.*, **29**, 27 (1928).
59. F. G. Baddar, S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 308.
60. Y. Yang, *J. Chem. Phys.*, **16**, 865 (1948).
61. P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, **25**, 289 (1912).
62. A. Cotton, H. Mouton, *Там же*, **28**, 209 (1913).
63. B. E. Holden, M. P. Klein, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1956 (1955).
64. M. R. Baker, C. H. Anderson, N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **133**, 1533 (1964).
65. M. Witanowski, T. Urbanski, L. Stefaniak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2569 (1964).
66. M. Witanowski, T. Stefaniak, *J. Chem. Soc.*, **B**, **1967**, 1061.
67. M. Witanowski, H. Januszewski, *Там же*, **B**, **1967**, 1062.
68. M. Witanowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5683 (1968).
69. Л. Т. Еременко, А. А. Борисенко, С. И. Петров, В. Ф. Андронов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 428.
70. Н. Д. Зелинский, Н. А. Розанов, *ЖРХО*, **43**, 1173 (1911).
71. G. Kortüm, *Z. Phys. Chem.*, **B43**, 271 (1939); *C. A.*, **33**, 8115 (1939).
72. A. Hantzsch, K. Voigt, *Там же*, **79**, 592 (1912).
73. R. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2525.
74. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, К. К. Бабиевский, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1709.
75. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, В. И. Гулевская, С. С. Новиков, *Там же*, **1961**, 683.
76. M. C. Corin, *Compt. rend.*, **202**, 747 (1936).
77. J. P. Mathieu, D. Massignon, *Ann. Phys.*, **16**, 5 (1941).
78. P. H. Lindenmeyer, P. M. Harris, *Phys. Rev.*, **82**, 775 (1961).
79. R. N. Jones, R. Lauzon, *Natl. Research. Council. Can. N. R. C. Bull.* № 3, 3 (1953); *C. A.*, **47**, 9154 (1953).
80. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 989.
81. В. А. Шляпочников, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *Там же*, **1962**, 1648.
82. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. И. Словецкий, *Труды конф. по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии*, т. 2, Тарту, 1962, стр. 109.
83. А. В. Иогансен, Г. Д. Литовченко, *Ж. прикл. химии*, **2**, 243 (1965).
84. В. И. Словецкий, *Успехи химии*, **40**, 740 (1971).
85. P. H. Lindenmeyer, P. M. Harris, *J. Chem. Phys.*, **21**, 408 (1953).
86. K. W. F. Kohlrausch, H. Wittek, *Z. Phys. Chem.*, **B**, **49**, 163 (1941).
87. A. J. Stosick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1127 (1939).
88. H. Mark, W. Noetling, *Z. Krystallog. Mineral.*, **65**, 435 (1927).
89. T. Oda, T. Iida, I. Nitta, *J. Chem. Soc. Japan*, **64**, 616 (1943).
90. T. Oda, T. S. Watanabe, *Там же*, **65**, 154 (1944).
91. T. Oda, I. Nitta, *Там же*, **65**, 621 (1944).
92. T. Oda, T. Matsubara, *X — Sen*, **6**, 27 (1950); *C. A.*, **44**, 10433 (1950).
93. T. Oda, T. Matsubara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 273 (1954).
94. P. Krichnamurti, *Indian J. Phys.*, **3**, 507 (1929).
95. V. J. Vaidyanathan, *Там же*, **5**, 501 (1930).
96. A. W. Meyer, *Phys. Rev.*, **38**, 1083 (1931).
97. W. A. Roth, K. J. Secke, *Ber.*, **77B**, 537 (1944).
98. D. M. Gardner, J. C. Grigger, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 73 (1963).
99. D. E. Holcomb, C. L. Dorsey, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2788 (1949).
100. J. A. Young, J. E. Keith, P. Stehle, W. C. Dzombak, H. Hunt, *Ind. Engng. Chem.*, **48**, 1375 (1956).
101. R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, **8**, 496 (1940).
102. D. F. Othmer, D. Züdkewitch, *Ind. Engng. Chem.*, **51**, 791, 1022 (1959).
103. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2631.
104. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, *Там же*, **1968**, 2801.
105. Ю. К. Кнобель, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, *Там же*, **1970**, 485.
106. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, *Там же*, **1968**, 2628.
107. Fischer, *Zentr. Gewerbehyg.*, **1917**, 205.
108. R. H. Gärtner, *Пат. США* 1632959 (1927); *C. A.*, **21**, 2478 (1927).

109. F. Koelsch, Z. angew. Chem., 33, 1 (1920).
110. A. Mayer, L. Plantefol, F. Vles, Compt. rend., 171, 1396 (1920).
111. M. Kiese, Naunyn-Schniedebergs Arch. expil. Pathol. Pharmakol., 206, 556 (1949).
112. H. J. Horn, Arch. Ind. Hyg. Occupational Med., 10, 213 (1954).
113. R. F. Sievers, E. Rusing, H. Gay, A. K. Monako, U. S. Pub. Health Repts., 62, 1048 (1947); C. A., 41, 69816 (1947).
114. А. И. Корбакова, Вопросы промышленной токсикологии, Изд-во ин-та гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, М., 1960, стр. 208.
115. А. И. Корбакова, В. И. Федорова, Токсикология новых промышленных химических веществ, 1962, № 4, 134.
116. А. А. Кацаевская, Там же, 1962, № 4, 167.
117. Amer. Industr. Hyg. Assoc. J., 25, 513 (1964); РЖХим, 1965, 16 и 319.
118. D. J. Glover, S. G. Landsman, Analyst. Chem., 36, 1690 (1964).
119. V. B. Vouk, O. A. Weber, Brit. J. Ind. Med., 9, 32 (1952); C. A., 46, 11508b (1952).
120. С. Д. Замыслова, Санитарно-химический контроль и областная охрана водоснабжения, Изд-во Моск. НИИ гигиены, 1964.
121. I. Sakamaki, H. Ischikawa, R. Nakamura, Bunseki Kagaku, 6, 626 (1957); C. A., 52, 13540 (1958).
122. J. S. Hetman, Chem. Zvesti, 18, 418 (1964).
123. K. Cruse, R. Haul, Z. Electrochem., 53, 115 (1949).
124. N. Q. Trinh, Compt. rend., 218, 718 (1944).
125. P. Christen, J. F. Riordan, Analyst. Chim. Acta, 47, 51 (1971).
126. T. Zsolnai, Biochem. Pharmacol., 5, 387 (1961).
127. O. Dann, E. F. Möller, Ber., 82, 76 (1949).
128. Англ. пат. 862866 (1954), C. A., 55, 15823 (1961).
129. L. Ehrenberry, I. Fischer, N. Löfgren, Svensk. Kem. Tid., 57, 303 (1945); C. A., 40, 3484 (1946).
130. E. Jeney, T. Zsolnai, Zentr. Bakteriol., Parasitenk., Abst. 1, Orig., 193, 535, 543 (1964); C. A., 60, 13174 (1964).
131. T. Astrup, Acta Chem. Scand., 1, 744 (1948).
132. A. Hantsch, Ber., 32, 328 (1899).
133. E. Schmidt, Там же, 32, 400 (1919).
134. E. H. Harper, A. K. Macbeth, J. Chem. Soc., 107, 87 (1915).
135. R. Willstätter, V. Hettenroth, Ber., 37, 1775 (1904).
136. L. Claisen, E. Haase, Там же, 36, 3680 (1903).
137. K. W. Auwers, B. Ottens, Там же, 57, 446 (1924).
138. K. Krauz, J. M. Stepanek, Nature, 138, 807 (1936).
139. K. W. Auwers, L. Harres, Ber., 62, 2287 (1929).
140. J. M. Patterson, J. Org. Chem., 20, 1277 (1955).
141. R. Robinson, Nature, 138, 975 (1936).
142. L. Medard, J. Chim. Phys., 32, 136 (1935).
143. M. Milone, Gazz. Chim. Ital., 63, 453 (1933).
144. J. P. Mathieu, D. Massignon, Compt. rend., 211, 323 (1940).
145. В. А. Шляпчиков, С. Г. Гаевский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1107.
146. M. Batley, L. E. Lyons, Nature, 196, 573 (1962).
147. I. Ostromisslensky, РЖФХО, 41, 731 (1909).
148. I. Ostromisslensky, Ber., 43, 197 (1910).
149. A. Werner, Там же, 42, 4324 (1909).
150. И. И. Островицкий, Труды лаборатории органической химии, Изд-во Московского университета, вып. 4, 1916, стр. 38.
151. I. Ostromisslensky, J. Pract. Chem., 84, 489 (1911).
152. W. Fomin, N. Sochanski, Ber., 46, 244 (1913).
153. R. Pummerer, H. Kranz, Там же, 62, 2626 (1929).
154. E. M. Arnett, J. Org. Chem., 25, 324 (1960).
155. L. Ruzicka, H. W. Hüyser, M. Pfeiffer, C. F. Seidel, Ann., 471, 21 (1929).
156. J. H. Beynon, J. M. Heilbron, F. S. Spring, J. Chem. Soc., 1937, 989.
157. S. B. Laing, P. J. Sykes, J. Chem. Soc., C, 1968, 421.
158. N. J. Leonard, F. H. Owens, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6039 (1958).
159. M. Winter, E. Demole, Helv. Chim. Acta, 44, 471 (1961).
160. H. P. Kaufmann, Bao Wei King, Jan Sun Huang, Ber., B, 75, 1201 (1942).
161. H. P. Kaufmann, P. Kirsch, Fette und Seifen, 50, 314 (1943).
162. I. Ostromisslensky, J. Pract. Chem., 84, 495 (1911).
163. S. Skraup, L. Freundlich, Ann., 431, 243 (1923).
164. M. S. Newman, J. R. Le Brane, H. A. Karnes, G. Axelrad, J. Amer. Chem. Soc., 86, 868 (1964).
165. B. Ekström, Ber., 92, 749 (1959).
166. I. Ostromisslensky, Chemiker-Ztg, 36, 199 (1912).
167. О. Филиппов, РЖФХО, 46, 1199 (1914).
168. A. K. Macbeth, J. Chem. Soc., 107, 1824 (1915).

169. E. M. Harper, A. K. Macbeth, Proc. Chem. Soc., 29, 304 (1913).
 170. H. T. Clarke, A. K. Macbeth, A. W. Stewart, Там же, 29, 161 (1913).
 171. K. Torssell, Arkiv för Kemi, 23, 543 (1965).
 172. H. Graham, A. K. Macbeth, J. Chem. Soc., 119, 1362 (1921).
 173. R. Griot, W. Wagner-Jauregg, Helv. Chim. Acta, 41, 868 (1958).
 174. J. Kawanami, Microchim. Acta, 1964, 106.
 175. Я. М. Слободин, Ж. общей химии, 16, 1968 (1946).
 176. E. Hellbronner, Helv. Chim. Acta, 36, 1121 (1953).
 177. R. W. Maatman, M. T. Rofers, Amer. Chem. Soc., Div. Petroleum Chem., General Papers, 33, 5 (1955); C. A., 50, 12455 (1956).
 178. D. L. Hammick, R. B. M. Yule, J. Chem. Soc., 1940, 1539.
 179. T. T. Davies, D. L. Hammick, J. Chem. Soc., 1938, 763.
 180. D. L. Hammick, R. P. Young, Там же, 1936, 1463.
 181. J. Bulich, Dissert. Über die Reaction Ostromisslensky, Bonn, 1933.
 182. K. Mischer, Helv. Chim. Acta, 29, 743 (1946).
 183. J. N. Chaudhuri, S. Basu, J. Chem. Soc., 1959, 3085.
 184. В. А. Городынский, Канд. дис., ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1967.
 185. В. А. Городынский, В. В. Перекалин, ДАН СССР, 173, 123 (1967).
 186. В. А. Городынский, Теор. и экспер. химия, 4, 138 (1968).
 187. В. А. Городынский, Ж. общ. химии, 36, 2217 (1966).
 188. В. А. Городынский, Там же, 37, 2355 (1967).
 189. В. П. Поздняков, Канд. дис., ЛГПИ им. А. И. Герцена, (1974).
 190. В. П. Поздняков, В. А. Городынский, Ж. физ. химии, 46, 561 (1972).
 191. C. Lagercrantz, Acta Chem. Scand., 18, 382 (1964).
 192. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Успехи химии, 37, 2162 (1968).
 193. Г. Б. Сергеев, Там же, 35, 747 (1966).
 194. С. В. Зенин, Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Кинетика и катализ, 7, 917 (1966).
 195. Г. Б. Сергеев, Современные проблемы физической химии, Изд-во МГУ, 1970, т. 4, стр. 20.
 196. И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, Ж. физ. химии, 44, 1146 (1970).
 197. Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон, Вестник МГУ, 1970, 184.
 198. В. Е. Хомяков, В. А. Городынский, Ж. физ. химии, 46, 63 (1972).
 199. A. Hantzsch, A. Rinckenberger, Ber., 32, 628 (1899).
 200. E. Schmidt, R. Schumacher, H. Kuhlmann, Там же, 54, 1483 (1921).
 201. A. K. Macbeth, W. B. Orr, J. Chem. Soc., 1932, 534.
 202. D. J. Glover, J. C. Dacons, D. V. Sickmann, M. E. Hill, M. E. Kamlet, Пат. США 3125606 (1959); РЖХим., 1965, 17H745.
 203. D. J. Glover, J. Phys. Chem., 72, 1402 (1968).
 204. D. J. Glover, Там же, 74, 21 (1970).
 205. A. K. Macbeth, Ber., 46, 2537 (1913).
 206. A. K. Macbeth, D. D. Pratt, J. Chem. Soc., 119, 1356 (1921).
 207. F. D. Chataway, J. M. Harrison, Там же, 109, 171 (1916).
 208. D. J. Glover, M. E. Kamlet, J. Org. Chem., 26, 4734 (1961).
 209. M. U. Muraour, Bull. Soc. chim. France, 35, 367 (1924).
 210. C. Krauz, J. Stepanek, Chem. Obzor, 12, 81 (1937).
 211. М. Ш. Львова, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 649.
 212. В. И. Словецкий, М. Ш. Львова, А. А. Файнзильберг, Т. И. Чаева, Там же, 1968, 80.
 213. Г. Х. Хисамутдинов, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, М. Ш. Львова, Там же, 1971, 1073.
 214. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. М. Мухаметшин, Ж. орг. химии, 7, 2003 (1971).
 215. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, С. С. Новиков, Там же, 5, 1317 (1969).
 216. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, Т. Н. Ившина, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2617.
 217. О. Ф. Мухаметшин, А. Л. Фридман, А. Д. Николаева, В. Д. Сурков, Ж. орг. химии, 6, 189 (1970).
 218. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. М. Мухаметшин, Там же, 7, 1840 (1971).
 219. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Г. Х. Хисамутдинов, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, Там же, 7, 422 (1971).
 220. E. Schmidt, H. Fischer, Ber., 53, 1537 (1920).
 221. E. Schmidt, R. Schumacher, Там же, 54, 1414 (1921).
 222. E. Schmidt, R. Schumacher, W. Bäjen; A. Wagner, Там же, 55, 1751 (1922).
 223. R. Labriola, I. Dorronsoro, O. Verruno, Anales asoc. quim. argentina, 37, 79 (1949); C. A., 44, 1430 (1950).
 224. S. Chosal, B. Mukherjee, Indian J. Chem., 4, 30 (1966).
 225. S. Goldschmidt, K. Renn, Ber., 55, 644 (1922).
 226. P. O. Матевосян, М. А. Икрин, Ж. общей химии, 33, 3903 (1963).
 227. W. E. Thun, D. W. Moore, W. R. McBride, J. Org. Chem., 31, 923 (1966).
 228. T. F. Spande, A. Fontana, B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc., 91, 6199 (1969).

229. R. W. Brdschaw, *Tetrahedron Letters*, 1966, 5711.
230. K. Torssell, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1392 (1967).
231. B. A. Буевич, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Ж. орг. химии*, 7, 1380 (1971).
232. C. W. Plummer, Пат. США 2991315 (1961); С. А., 56, 2330 (1962).
233. C. W. Plummer, Пат. США 3316311 (1957); С. А., 67, 5365 (1967).
234. E. Schmidt, H. Fischer, *Ber.*, 53, 1529 (1920).
235. D. H. Iles, A. Zedwith, *J. Chem. Soc., D*, 1969, 364.
236. T. C. Bruice, M. J. Gregory, C. L. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1612 (1968).
237. J. F. Riordan, M. Sokolowsky, B. L. Valle, Там же, 88, 4104 (1966).
238. M. Sokolowsky, J. F. Riordan, B. L. Valle, *Biochemistry*, 5, 3582 (1966).
239. J. F. Riordan, M. Sokolowsky, B. L. Valle, Там же, 6, 358 (1967).
240. J. F. Riordan, P. Christen, Там же, 7, 1525 (1968).
241. P. Christen, J. F. Riordan, Там же, 7, 1531 (1968).
242. B. Meloun, I. Frie, F. Sorm, *Europ. J. Biochem.*, 4, 112 (1968).
243. R. J. Doyle, O. A. Roholt, *Life Sci.*, 7, 841 (1968); С. А., 69, 97055 (1968).
244. S. V. Shlyapnikov, B. Meloun, B. Keil, F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 33, 2292 (1968); С. А., 69, 648086 (1968).
245. P. Guatrecasas, S. Fuchs, C. B. Anfinsen, *J. Biol. Chem.*, 243, 4787 (1968); С. А., 69, 64814 (1968).
246. R. J. Doyle, J. Bello, O. A. Roholt, *Biochem. Biophys. Acta*, 160, 274 (1968).
247. G. H. Beaven, W. B. Gratzer, Там же, 160, 456 (1968).
248. R. A. Kenner, K. A. Walsh, H. Neurath, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 33, 353 (1968); С. А., 70, 25929 (1969).
249. W. Treibs, J. Hiebsch, H. J. Neupert, *Ber.*, 92, 606 (1969).
250. K. Hafner, C. Bernhard, *Ann.*, 625, 108 (1959).
251. A. G. Anderson, W. F. Harrison, *Tetrahedron Letters*, 1960, 11.
252. А. Н. Барышникова, А. И. Титов, *ДАН СССР*, 91, 1099 (1953).
253. А. И. Титов, *Успехи химии*, 27, 844 (1958).
254. К. В. Алтухов, Е. В. Рацино, В. В. Перекалин, *Ж. орг. химии*, 5, 2246 (1969).
255. В. А. Буевич, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, Там же, 6, 658 (1970).
256. S. Penczek, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2174 (1968).
257. Е. В. Рацино, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Ж. орг. химии*, 8, 523 (1972).
258. В. А. Городынский, В. В. Перекалин, К. В. Алтухов, *Ж. орг. химии*, 6, 1121 (1970).
256. S. Penczek, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2174 (1968). 1080 (1971).
260. В. А. Буевич, Канд. дис., ЛПГИ им. А. И. Герцена, 1970.
261. Е. В. Рацино, К. В. Алтухов, *Ж. орг. химии*, 8, 2281 (1972).
262. Е. В. Рацино, Канд. дис., ЛПГПИ им. А. И. Герцена, 1972.
263. W. W. Perekalin, K. W. Altuchow, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Pädagogischen Hochschule "Karl Liebknecht", Potsdam, Jahrgang 17/1973, Hefte 1*, 5, 21.
264. К. В. Алтухов, Докт. дис., ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
265. В. В. Перекалин, С. М. Квитко, К. В. Алтухов, Тезисы IV Всесоюзного совещания по химии нитросоединений, «Наука», М., 1971, стр. 61.
266. Е. В. Рацино, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Ж. орг. химии*, 9, 58 (1973).
267. Л. М. Андреева, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, Там же, 1419 (1972).
268. Л. М. Андреева, Канд. дис., ЛПГПИ им. А. И. Герцена, 1972.
269. Л. М. Андреева, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Ж. орг. химии*, 5, 1313 (1969).
270. К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, Там же, 3, 2003 (1967).
271. К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, Там же, 2, 1902 (1966).
272. В. В. Перекалин, В. А. Городынский, К. В. Алтухов, Симпозиум: Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами, «Химия», Л., 1967, стр. 25.
273. К. В. Алтухов, В. А. Тартаковский, В. В. Перекалин, С. С. Новиков, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1967, 197.
274. Л. М. Андреева, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, *Ж. орг. химии*, 5, 220 (1969).
275. В. А. Буевич, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, Там же, 6, 187 (1970).
276. В. А. Буевич, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, Там же, 2248 (1967).
277. H. M. Bick, J. H. Pupinski, L. J. Oösterhoff, *Mol. Phys.*, 1, 196 (1958).
278. Б. И. Шапиро, Л. В. Охлобыстина, В. М. Хуторецкий, А. А. Файнзильберг, Я. К. Сыркин, *ДАН СССР*, 190, 151 (1970).
279. C. Lagercrantz, K. Torssell, *Arkiv för Kemi*, 29, 203 (1968).
280. C. Lagercrantz, K. Torssell, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1935 (1968).
281. А. И. Прокофьев, С. П. Соловьевников, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1967, 428.
282. B. H. J. Bielski, R. B. Timmons, *J. Phys. Chem.*, 68, 447 (1964).
283. C. Lagercrantz, M. Yhland, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1807 (1962).
284. K. Jaeger, A. Henglein, *Z. Naturforsch.*, 22, 700 (1967).
285. J. T. Larkins, F. E. Saalfeld, L. Kaplan, *Org. Mass. Spectrom.*, 2, 213 (1969).
286. C. Chachaty, C. Koslito, *Compt. rend.*, C, 262, 789 (1966).
287. C. Chachaty, *J. Chim. Phys.*, 64, 614 (1967).

288. F. S. Dainton, G. A. Salmon, P. Wardman, U. Zucker, Proc. II Tihany Symp. Radiat. Chem., Tihany Hung., 1966, p. 247; C. A., 67, 59540 (1967).
289. A. Henglein, J. Jaspert, Z. Phys. Chem., 12, 324 (1957).
290. A. Henglein, J. Langhoff, G. Schmidt, J. Phys. Chem., 63, 980 (1959).
291. K. D. Asmus, A. Henglein, Ber., 68, 348 (1964).
292. K. D. Asmus, A. Henglein, M. Ebert, J. P. Kecse, Там же, 68, 657 (1964).
293. J. Rabani, W. A. Mulac, M. S. Matheson, J. Phys. Chem., 69, 53 (1965).
294. K. D. Asmus, A. Henglein, Ber., 68, 348 (1964).
295. A. Henglein, Angew. Chem., Intern. Ed. Engl., 5, 256 (1966).
296. A. Henglein, J. Phys. Chem., 63, 1852 (1959).
297. C. D. Wagner, Trans. Faraday Soc., 1968, 163.
298. J. W. Breitenbach, Z. Electrochem., 60, 286 (1956).
299. N. Inamoto, O. Shimura, J. Org. Chem., 23, 408 (1958).
300. А. И. Косточки, О. И. Князева, П. Г. Тишкова, Р. А. Лазарев, З. В. Брылякова, А. И. Чуйкова, Труды Казанского химико-технологического института, 1967, вып. 36, 570.
301. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестаков, Высокомол. соед., с. 9Б, 517 (1967).
302. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, О. И. Князева, П. Г. Тишков, Там же, 9Б, 379 (1967).
303. H. Hoegl, J. Phys. Chem., 69, 755 (1965).
304. C. D. Hall, Chem. Ind., 1965, 384.
305. Н. Д. Гейлорд, Успехи химии, 41, 1067 (1972).
306. L. P. Ellinger, Англ. пат. 1005116 (1965); C. A., 64, 12798 (1966).
307. L. P. Ellinger, Polymer, 6, 549 (1965).
308. Т. А. Ситникова, Л. Л. Стоцкая, Н. А. Шиманко, Б. А. Кренцель, ДАН СССР, 181, 401 (1968).
309. К. В. Алтухов, Е. В. Рацино, В. В. Перекалин, Ж. орг. химии, 9, 269 (1973).
310. В. А. Тартаковский, Л. А. Никонова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1290.
311. Е. В. Рацино, Л. М. Андреева, К. В. Алтухов, В. В. Перекалин, Ж. орг. химии, 10, 728 (1974).
312. С. А. Шевелев, Р. В. Колесников, И. П. Белецкая, Ж. орг. химии, 7, 1793 (1974).
313. С. А. Шевелев, Р. В. Колесников, А. А. Файнзильберг, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1368.
314. А. В. Охлобыстина, В. А. Тюриков, В. И. Шапиро, Я. К. Сыркин, А. А. Файнзильберг, Там же, 1975, 981.
315. Л. В. Охлобыстина, Т. И. Черкасова, Там же, 1975, 2381.
316. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. А. Габитов, С. И. Гущин, С. А. Петухов, Ф. М. Мухаметшин, Ж. орг. химии, 9, 2003 (1974).
317. В. Л. Меджинский, Е. Л. Голод, Б. В. Гидаспов, Л. И. Багал, Там же, 3, 542 (1976).

Ленинградский государственный
педагогический институт
имени А. И. Герцена