

УДК 547.498; 547.87

ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ $N \equiv C$ -СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В 1,3,5-ТРИАЗИНЫ

Д. Мартин, М. Бауэр, В. А. Панкратов

Рассмотрены работы по циклотримеризации замещенных монофункциональных цианистых соединений $X-C \equiv N$, отличающихся строением заместителей у нитрильной группы ($X=H, R, Ar, >N, HO, RO, ArO, HS, RS, Hal$). Эта реакция широко используется в последние годы как в промышленной органической химии, так и в многотоннажных промышленных производствах благодаря доступности исходных соединений, высоким выходам 1,3,5-триазинов и простоте оформления процесса. Основное внимание уделено новым работам по выяснению влияния заместителей X на реакционную способность $N \equiv C$ -содержащих соединений, обсуждению различных механизмов циклотримеризации, а также действию катализаторов, давления и других факторов на этот процесс. Наряду с гомоциклотримеризацией рассмотрена смешанная циклотримеризация цианистых соединений и влияние условий проведения реакции на структуру образующихся 1,3,5-триазинов.

Библиография — 247 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1814
II. 1,3,5-Триазин из цианистого водорода	1815
III. 2,4,6-Триалкил-1,3,5-триазины из алкилнитрилов	1816
IV. 2,4,6-Триарил-1,3,5-триазины из арилнитрилов	1823
V. 2,4,6-Триамино-1,3,5-триазины из цианамидов	1827
VI. Циануровая кислота из циановой кислоты	1829
VII. 2,4,6-трист-(Аллокси)-1,3,5-триазины из алкилцианатов	1830
VIII. 2,4,6-трист-(Арилокси)-1,3,5-триазины из арилцианатов	1831
IX. 1,3,5-Триазины из тиоциановой кислоты и ее производных	1835
X. 2,4,6-Тригалоген-1,3,5-триазины из галогенцианов	1836
XI. Смешанная циклотримеризация	1838

I. ВВЕДЕНИЕ

1,3,5-Триазины являются важными продуктами современной органической химии. Они широко используются как полупродукты в химии красителей, в бумажной, лакокрасочной, фармацевтической промышленности, в качестве гербицидов, мономеров для синтеза термостойких полимеров и в ряде других отраслей народного хозяйства.

Наиболее перспективным методом синтеза 1,3,5-триазинов, имеющим промышленное значение, является циклотримеризация $N \equiv C$ -содержащих соединений, поскольку эта реакция обычно проходит селективно с высокими выходами конечных продуктов. Методом циклотримеризации в промышленности осуществляется синтез таких соединений, как циануровая кислота, меламин, цианурхлорид и др. Циклотримеризация ряда $N \equiv C$ -содержащих соединений была известна еще в прошлом веке, однако наибольшее количество работ в этой области выполнено в последние годы. При этом основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении механизмов циклотримеризации, синтезе новых производных 1,3,5-триазина, подборе различных катализитических систем и т. п. Кроме того, большой цикл работ связан с синтезом высокотепло- и термостойких полимеров на основе $N \equiv C$ -содержащих мономеров.

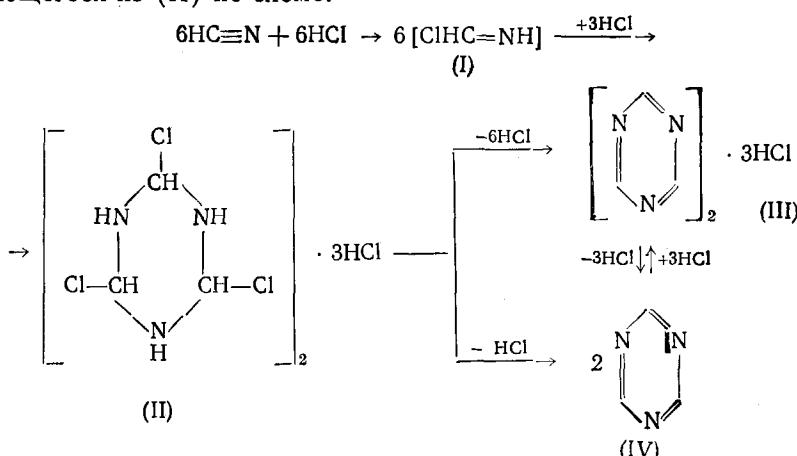
В ряде опубликованных ранее обзоров и монографий¹⁻⁵, содержащих сведения о 1,3,5-триазинах, реакции циклотримеризации удалено мало внимания; большинство этих обзоров опубликовано 15—20 лет назад и не отражает достижений последних лет.

В настоящем обзоре рассмотрены имеющиеся в литературе данные о циклотримеризации цианистых соединений, N≡C-группы которых связаны с различными атомами и радикалами (H, R, RO, RS, R₂N, Hal). Сведения, касающиеся условий проведения реакций циклотримеризации того или иного класса соединений, обобщены в таблицах. Основное внимание удалено работам, выполненным в последние годы по изучению механизмов этой реакции, влиянию природы заместителей у N≡C-групп на их электрофильность и склонность к циклотримеризации. Циклотримеризация соединений с двумя и более функциональными группами, приводящая к получению полимеров, подробно освещена в ряде недавних обзоров⁶⁻⁸ и поэтому здесь не рассматривается.

II. 1,3,5-ТРИАЗИН ИЗ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Поскольку 1,3,5-триазин в отличие от большинства его производных обладает высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофилам, его удалось идентифицировать только в 1954 г.^{9, 10}. Это соединение было получено Нефом¹¹ более полувека назад, однако в то время ему была приписана структура димера цианистого водорода.

Механизм образования 1,3,5-триазина из цианистого водорода при действии на него хлористого водорода исследовали Грундман и Кройцбергер¹². Авторы предположили, что вначале происходит присоединение 1 моля HCl к 1 молю HCN с образованием аддукта(I)*, который затем спонтанно тримеризуется до бис-(2,4,6-трихлоргексагидро-1,3,5-триазин)тригидрохлорида(II). 1,3,5-Триазин(IV) выделяли путем дегидрохлорирования продукта(II), или промежуточного соединения(III), образующегося из (II) по схеме:



Выход 1,3,5-триазина при тримеризации HCN в присутствии HCl составляет 55—60%^{9, 12, 13}.

Кроме этого способа в литературе^{10, 14} описано получение 1,3,5-триазина путем термической или катализируемой основаниями (см. табл. 1) циклоконденсации соединений (V) по схеме:

* Кройцбергер в более поздней работе⁴ приписывает аддукту (I) структуру [HC≡NH]⁺Cl⁻.

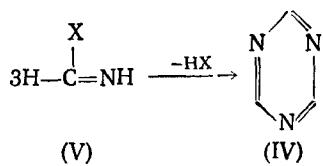


ТАБЛИЦА 1

Синтез 1, 3, 5-триазина циклоконденсацией соединений (V)

X	Условия реакции			Выход, вес. %	Ссылки
	катализатор	T, °C	p, atm		
C ₂ H ₅ O	NaOH	—	—	10	11
HS	—	80	вакуум	20	15
H ₂ N	R ₃ N (C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂)	150—250 80	0,02 0,01	3—72 50	12, 16, 17 18
C ₆ H ₅ CH ₂ —O					

III. 2,4,6-ТРИАЛКИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНЫ ИЗ АЛКИЛНИТРИЛОВ

1. 2,4,6-Триалкил-1,3,5-триазины из незамещенных алкилнитрилов

Попытки синтеза триалкилтриазинов путем циклотримеризации алкилнитрилов ($\text{R}-\text{CN}$) предпринимались неоднократно^{19—29}, однако число работ, в которых удалось успешно осуществить эту реакцию, невелико. Так, в случае действия сильных оснований на алкилнитрилы происходит депротонирование α -CH-связи и затем присоединение следующих молекул нитрила с образованием аминопиримидиновых циклов^{19—29}.

1,3,5-Триазины из алифатических нитрилов удалось получить при проведении реакции в растворе первичных спиртов под высоким давлением^{30—33} (см. табл. 2). Реакция протекает через промежуточную стадию

ТАБЛИЦА 2

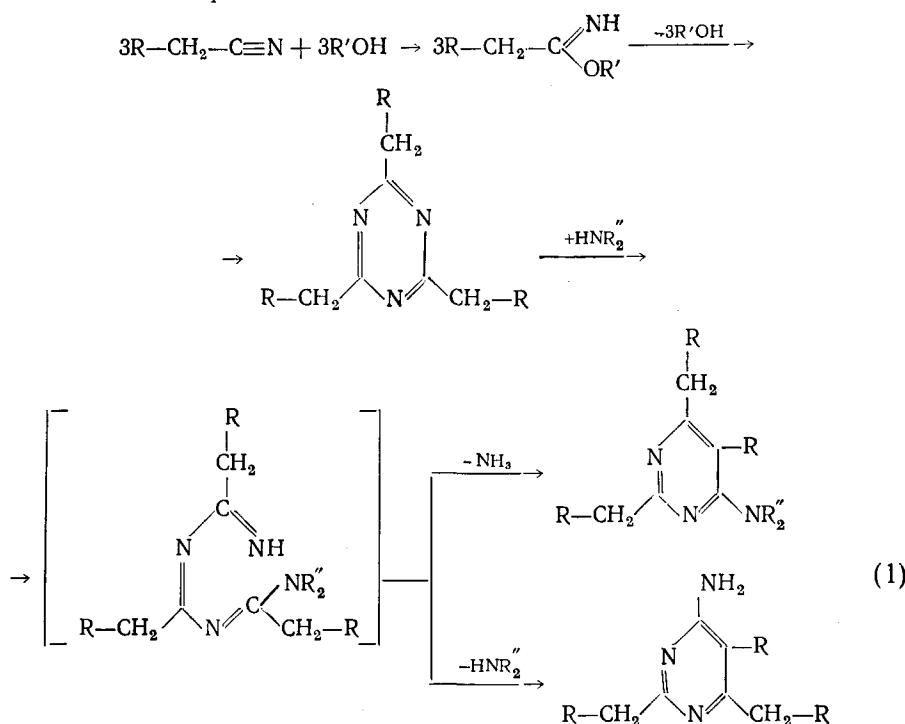
2, 4, 6-Триалкил-1, 3, 5-триазины из незамещенных алкилнитрилов ($\text{R}-\text{CN}$)

R	Условия реакции				Выход, вес. %	Ссылки
	p·10 ³ , atm	T, °C	растворитель	время реакции, час		
CH ₃	7,9	120	метанол	10	29	32
	7,9	120	этанол	10	6	32
	7,9	120	этанол	24	11	32
C ₂ H ₅	7,9	120	этанол	24	7	32
	7—8	70	метанол	65	36	30, 31
C ₃ H ₇ <i>n</i> —C ₄ H ₉	7,9	120	этанол	24	1	32
	7—8	150	метанол	18	35	30, 31
	7—8	100	метанол	18	7	30, 31
<i>tert</i> -C ₄ H ₉ *	10,5	130	тетраметиленсульфон	8	50	33
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	9	160	тетраметиленсульфон	6	90	33
	8—9	200—210	этанол	10—15	90	33
	8—9	200—210	<i>n</i> -пропанол	10—15	70	33

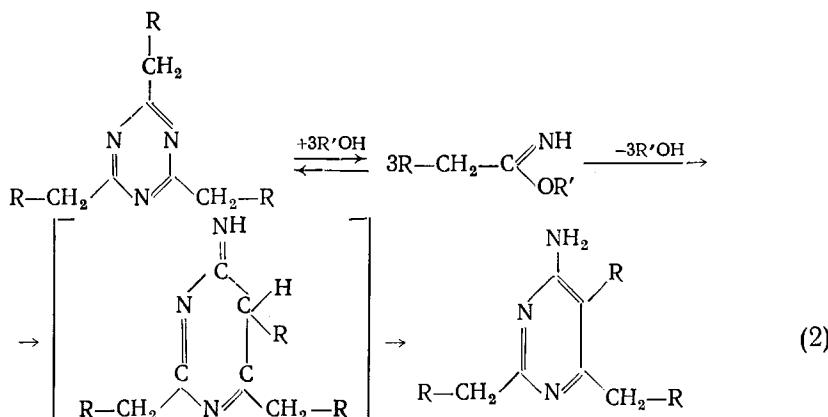
* В качестве катализатора был использован метанол.

образования иминоэфиров. При введении в реакционную смесь вторичных аминов образуется преимущественно 4-аминопиримидин в резуль-

тате перегруппировки 1,3,5-триазина³⁰. В работе³² предложен следующий механизм этой реакции:



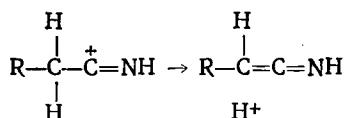
Перегруппировка 1,3,5-триазинов в соответствующие 4-аминопиримидины наблюдалась³³ и в отсутствие аминов при 9000 *атм* и 200°. Авторы объясняли эту реакцию следующей схемой:



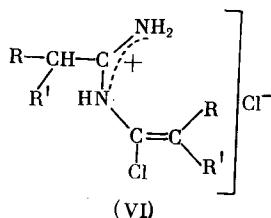
В качестве доказательства образования промежуточного иминоэфира авторы³³ выделили 2-замещенные бензимидазолы при добавлении в реакционную смесь *o*-фенилендиамина.

Здесь следует заметить, что образование 4-аминопиримидинов может происходить как через промежуточную стадию из 1,3,5-триазинов (согласно схемам (1) и (2)), так и непосредственно из исходных соединений. В случае кислого катализа синтеза 1,3,5-триазинов из иминоэфиров образования 4-аминопиримидинов не наблюдалось³⁴.

Опубликован ряд работ, посвященных попыткам синтеза 1,3,5-триазинов циклотримеризацией незамещенных алкилнитрилов в присутствии кислот. Однако осуществить таким путем синтез 1,3,5-триазинов пока не удалось. Руске³⁵ объясняет это гиперконъюгационным эффектом алкильного радикала, снижающим электрофильность углеродного атома нитрильной группы и вследствие этого затрудняющим присоединение следующей молекулы нитрила:



Взаимодействие алкилнитрилов с HCl исследовали также Янагида с сотр.³⁶. Авторы показали, что в результате этой реакции образуются стабильные гидрохлориды N-замещенных амидинов (VI).



Использование кислот Льюиса в качестве катализаторов циклотримеризации ацетонитрила также не привело к получению соответствующего 1,3,5-триазина, а был выделен 2,6-диметил-4-аминопirimидин³⁷.

2. 2,4,6-Триалкил-1,3,5-триазины из замещенных алкилнитрилов

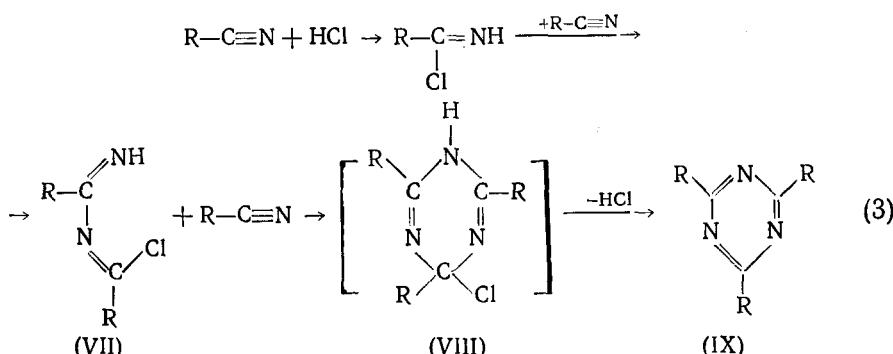
1,3,5-Триазины образуются из α -галогензамещенных алкилнитрилов при кислотном катализе этой реакции, поскольку гиперконъюгационному эффекту α -CH-связи противодействует эффект соответствующего заместителя. Так, если моногалогенацетонитрилы обычно не тримеризуются*, а дигалогенацетонитрилы тримеризуются с незначительными выходами**, то из тригалогенацетонитрилов легко получаются соответствующие 2,4,6-трис- (тригалогенметил)-1,3,5-триазины.

Каталитический процесс в присутствии HCl приводит к образованию первичного аддукта^{38, 39} типа $2\text{RCN}\cdot 3\text{HCl}$; электрофильность димеров моногалогенацетонитрилов по сравнению с мономером при этом ослабляется, и присоединение еще одного моля нитрила становится невозможным⁴⁰.

В⁴⁰ впервые предложен механизм катализируемой HCl циклотримеризации α -ди- и тригалогеналкилнитрилов в соответствующие 1,3,5-триазины через образование первичного аддукта (VII):

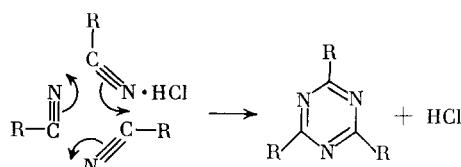
* Янагида и др.³⁶ получили 2,4,6-трис-(хлорметил)-1,3,5-триазин из аддукта $2\text{ClCH}_2-\text{CN}\cdot 2\text{HCl}$.

** В ранних работах предполагалось, что при этом образуются димеры⁴³⁻⁴⁶.



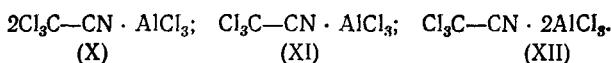
Затем, по мнению авторов⁴⁰, происходит циклоприсоединение 1 моля нитрила к аддукту (VII) с образованием 4-хлор-1,4-дигидро-2,4,6-триалкил-1,3,5-триазина (VIII), который спонтанно дегидрогалогенируется до 1,3,5-триазина (IX) (см. схему (3)). Однако обработка $2CCl_3CN \cdot HCl$ ацетонитрилом не дает ожидаемого 1,3,5-триазина, несмотря на то, что совместная циклотримеризация трихлорацетонитрила с ацетонитрилом в присутствии HCl приводит к образованию соответствующего бис-(трихлорметил)метил-1,3,5-триазина⁴¹.

Зильберман^{41, 42} предложил иной механизм образования 1,3,5-триазинов. Он считает, что причиной сравнительно легкого образования 1,3,5-триазинов в этом случае является то, что циклизация сопровождается большим выигрышем энергии и реакция может протекать путем циклического электронного переноса:



По этой схеме в реакции образования триазинов участвуют как свободные нитрилы, так и их комплексы с галогенводородами.

В качестве кислотных катализаторов были использованы также серная кислота⁴⁷, кислоты Льюиса^{47–49} и комплексы кислот Льюиса с галогенводородами^{50–53}, причем последние являются лучшими катализаторами циклотримеризации. Зильберман и др.⁴⁸ описали синтез 2,4,6-трис-(трихлорметил)-1,3,5-триазина при 100° из комплексов (X)–(XII) (см. табл. 3):

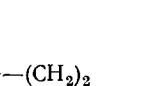


Авторы⁴⁸ показали, что повышение температуры до 140–150° приводит к образованию полимеров, гексахлорэтана и дициана в различных соотношениях. Из дихлорацетонитрила также образуются полимерные продукты⁴⁹ при 100° в присутствии $AlCl_3$.

Описано большое число возможных катализаторов циклотримеризации фторсодержащих нитрилов в 1,3,5-триазины; к ним относятся: окислы металлов^{54, 55} (Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CaO , Ag_2O , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , HgO , PbO_2 , Cu_2O , BaO , Sb_2O_3 , TiO_2 , V_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO , Mn_2O_3 , Tl_2O_3); соли серебра и фториды⁵⁶ ($AgCl$, $AgBr$, AgI , $AgClO_3$, $AgNO_3$, $AgSO_3$, Ag_2SO_4 , $AgClO_4$, $AgBF_4$ и SnF_2 , CdF_2 , ThF_2 , AgF , CoF_2 , CoF_3 , FeF_2 , FeF_3 , CrF_3 , VF_5 , CuF_2 , ZnF_2 , NaF , KF , NH_4F , NH_4BF_4 , SnF_4 , LiF , NiF_2); металлоорганические соединения⁵⁷ (например, $(n-C_8H_9)_3SbO$, $(CH_3)_3Sb(OH)_2$), а также ами-

ТАБЛИЦА 3

2,4,6-Триалкил-1,3,5-триазины из замещенных алкилнитрилов ($R-CN$)

R	Условия реакции						Выход, вес. %	Ссылки
	катализатор	p, атм	T, °C	растворитель	время реакции, час			
HO(CH ₂) _n (n = 3, 4, 5)	галогениды Cu, Zn, Fe	—	0—50	—	—	—	—	69
HO(CH ₂) _n (n = 3, 4, 5)	—	500	0—50	—	—	—	—	69
HO(CH ₂) _n (n = 3, 4, 5)	hν	—	0—50	—	—	—	—	69
HO(CH ₂) _n (n = 3, 4, 5)	HCl	—	0	этанол	8	73	70	
(CH ₃) ₃ C HO-  -(CH ₂) ₂	CH ₃ COOH	—	—	—	72	73	70	
(CH ₃) ₃ C C ₂ H ₅ -O-CO ^a Cl ₂ HC ⁶ Cl ₂ HC F ₃ C CF ₃ CF ₃ -CF ₂ CF ₃ -(CF ₂) ₂ CF ₂ Cl-CFCl CF ₂ Cl-CFCl CF ₃ H-CF ₂ -O-(CF ₂) ₂ -O-(CF ₂) ₂ HCFCl-CF ₂ -O-(CF ₂) ₂ CF ₂ -CF ₂ O N--(CF ₂) ₂ CF ₂ -CF ₂ CH ₃ -CCl ₂	HCl HCl; HBr AlCl ₃ HCl — — — — — — — — — — NH ₃ NH ₃ NH ₃	— — — — 0—0,5 42—70 117—139 — — 165—175 — — — — — — 25	— — 50—70 — 300 300 350—400 22—60 100 165—175 150 150	— — — — — — — — — — — — — — — — —	2—4 недели 6 18—20 16 120 130 20 16 20 19 14 — — — несколько месяцев	~96 — 20 — 31 48 8 ~50 25 88 80 88 — — — —	71 — 49 — 72 62 62 62 74 74 61 61 61 61 61	

Л. Марин, М. Баярбеков, Б. А. Панкратов

$\text{CH}_3\text{—CCl}_2$	—	7000—8000	400	метанол	18	74	30,31
$\text{CH}_3\text{—CCl}_2$	—	7000—8000	125	бутанол-1	18	8	30,31
CCl_3	HCl ^r	—	—10—25	—	12	2	50
CCl_3	HCl	56	—	—	100	96	76
CCl_3	HBr ^A	—	—10—25	—	12	34	50
CCl_3	H_2SO_4	—	150 ^e	—	4	—	47
CCl_3	AlCl_3	—	100	—	12	60	48
CCl_3	AlF_3/HCl	—	—10—25	—	12	~67	50
CCl_3	AlCl_3/HCl	—	—10—25	—	12	~36	50
CCl_3	AlCl_3/HCl	—	75	—	5	~93	51
CCl_3	$\text{AlCl}_3/\text{HCl}; \text{AlBr}_3/\text{HCl}$	—	—40—20	—	3—20	80—93	52
CCl_3	AlBr_3/HCl или HBr	—	—10—25	—	12	~95	50
CCl_3	AlBr_3/HCl	—	25—65	—	~4	95	51
CCl_3	эфират BF_3/HCl	—	—10—25	—	12	94	50
CCl_3	PCl_5/HCl	—	100—105	—	240	82	53
CCl_3	FeCl_3/HCl	—	—10—25	—	12	~44	50
CCl_3	ZnCl_2/HCl	—	—10—25	—	12	~42	50
CCl_3	SnCl_4/HCl	—	—10—25	—	12	~52	50
CCl_3	SnCl_3/HCl	—	—10—25	—	12	~47	50
CCl_3	TiCl_4/HCl	—	—10—25	—	12	~41	50
CCl_3	TiBr_4/HCl	—	—10—25	—	12	~62	50
CBr_3	HCl	—	—	—	несколько дней	76,77,80	

^a См. также^{40, 73.}

б Повышение температуры до 100—130°, а также высокая концентрация AlCl_3 способствуют образованию полимеров.

^b Реакция проводилась в автоклаве.

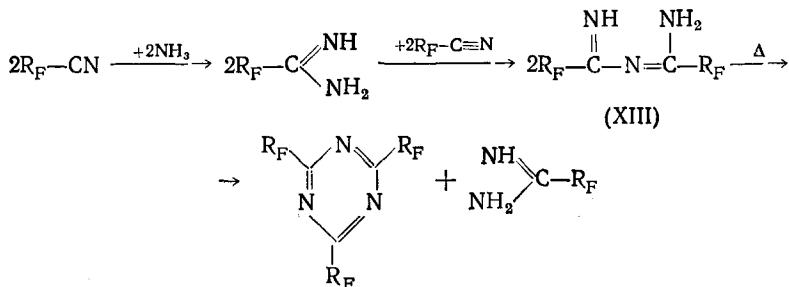
⁷³ См. также ^{77, 78.}

д См. также 43, 77, 79.

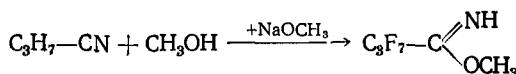
е При температуре ни

При температуре ниже 80 °С основным продуктом реакции является $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{SO}_2$.

нооксиды⁵⁸. Катализатором циклотримеризации фторсодержащих нитрилов (R_F-CN) * является также аммиак, который катализирует эту реакцию как при повышенном⁵⁹, так и при нормальном давлении⁵⁹⁻⁶². Предполагается, что при нормальном давлении реакция протекает через образование имидоиламидинов (XIII)^{59, 60}.

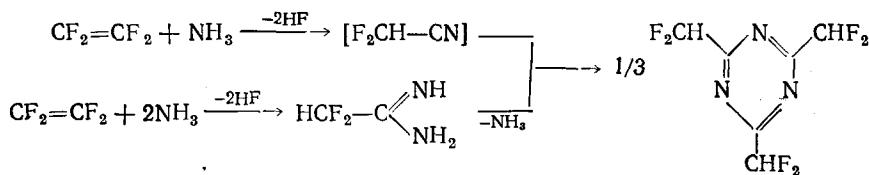


Образование 1,3,5-триазинов из фторированных алкилнитрилов⁶³, а также из 1,1-дихлорпропионитрила³⁶, при повышенном давлении в присутствии спиртов может проходить через стадию иминоэфиров:



При давлении 70—140 атм фторированные алкилнитрилы тримеризуются и без катализаторов⁶². В работе⁶² описана циклотримеризация гексафторпропионитрила при нормальном давлении и в отсутствие катализаторов, что является еще одним свидетельством высокой электрофильности нитрильной группы перфторированных алкилнитрилов.

Имеются также сообщения⁶³⁻⁶⁷ о синтезе 1,3,5-триазинов, в которых галогенированные нитрилы являются, по-видимому, промежуточными продуктами. Так, при действии на ацетонитрил и пропионитрил хлора образуются 2,4,6-*трис*-(трихлорметил)-1,3,5-триазин и 2,4,6-*трис*-(дихлорэтил)-1,3,5-триазин соответственно⁶⁵⁻⁶⁷. Описана⁶⁴ реакция образования фторированного триазина через промежуточную стадию образования амидина:



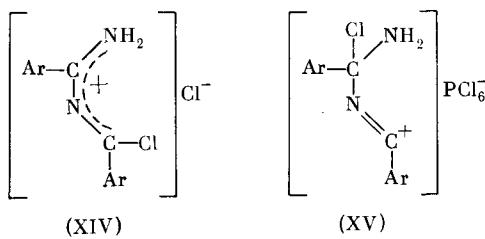
При действии хлора или брома на 1,2,2,2-тетрафторпропионитрил получены 2,4,6-трис-[1-хлор(или бром)-тетрафторэтил]-1,3,5-триазины⁶⁸.

$$* R_F = R'_F O - \left[\begin{array}{c} CF_3 & F \\ | & | \\ -C & -C - O - \end{array} \right] - C - ; R'_F = CF_3 - , \text{ Hal}(CF_2)_m, H(CF_2)_m - , \text{ где}$$

$m = 1-8$, $n = 1-20$; $T = 300-350^\circ$; $p = 49-63 \text{ atm.}$

IV. 2,4,6-ТРИАРИЛ-1,3,5-ТРИАЗИНЫ ИЗ АРИЛНИТРИЛОВ

2,4,6-Трифенил-1,3,5-триазин (киафенин) впервые был выделен⁸¹ при реакции хлористого бензоила с цианистым калием. Циклотримеризацией бензонитрила в присутствии металлического натрия это соединение впервые было получено⁸² в 1868 г. Позднее в 1878 г.⁸³ был разработан способ синтеза 2,4,6-триарил-1,3,5-триазинов путем кислотного катализа циклотримеризации ароматических нитрилов, и этот способ широко использовался в дальнейшем. 2,4,6-Трифенил-1,3,5-триазины образуются с хорошим выходом при использовании в качестве катализатора HSO_3Cl ⁸⁴ при мольном соотношении $\text{HSO}_3\text{Cl} : \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, равном 3:1, и температуре 0°. Увеличение этого соотношения, а также понижение температуры уменьшает выход трифенилтриазина. Повышение температуры реакции на 10° также снижает выход тримера вследствие сульфирования бензонитрила. Хлористый водород является слабым катализатором циклотримеризации, так как образует стабильный аддукт 2:2 с бензонитрилом⁸⁵, однако при совместном действии на нитрилы HCl с кислотами Льюиса триарилтриазины образуются с высокими выходами^{83, 85}. Авторы работы⁸³ предположили, что механизм образования трифенилтриазина в этом случае заключается в ослаблении нуклеофильности иона хлора в аддукте (XIV) за счет образования комплекса (XV) с кислотой Льюиса (PCl_5) по схеме:



Гексахлорfosfonat (XV) реагирует далее со следующей молекулой арилнитрила, или с аддуктом нитрил — PCl_5 (1:1) с образованием 1,3,5-триазина, который, кроме того, может образоваться⁸⁶ при пиролизе (XIV).

В ряде работ^{50, 53, 86–91} в качестве катализаторов циклотримеризации арилнитрилов использовались кислоты Льюиса (AlCl_3 , BF_3 , PCl_5 , ZnCl_2 , TiCl_4). При этом отмечена значительно более низкая катализическая активность этих соединений, чем соответствующих смесей кислот Льюиса с различными промоторами — протонсодержащими веществами (минеральными кислотами, водой, амидами, органическими кислотами) и органическими соединениями с подвижными галогенами, например, хлористым бензоилом и т. п.^{87–89}. Такое различие в каталитической активности объясняется изменением структуры комплексов* арилнитрилов с кислотами Льюиса^{6, 92–94}.

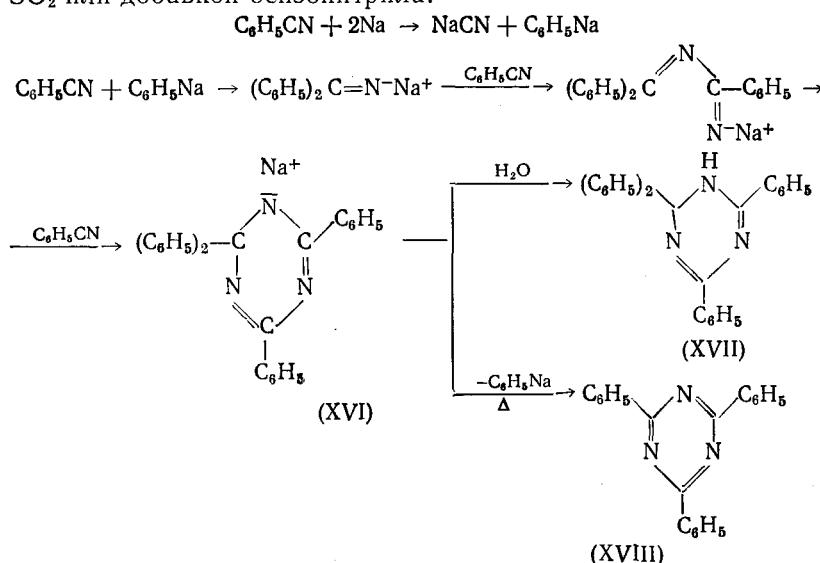
В работах^{87–89, 92, 95} показано, что при нагревании комплексов бензонитрила с кислотами Льюиса, в зависимости от выбранных условий (температуры, природы комплексов, добавок промоторов и т. п.), могут быть получены трифенилтриазин или линейный полимер азометиновой структуры.

В работе⁵⁰ указано, что чистые кислоты Льюиса практически не катализируют реакцию циклотримеризации нитрилов, и только добавки

* О строении комплексов нитрилов с кислотами Льюиса см. также⁹⁶, стр. 571, 583

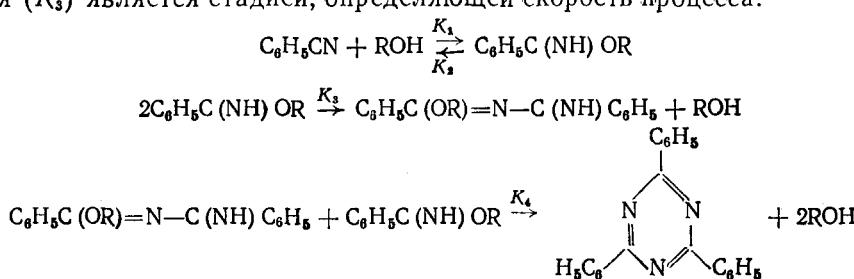
сокатализаторов (H_2O , HCl и др.) резко увеличивают активность кислот Льюиса (см. ниже).

Подробно изучены реакции, протекающие при тримеризации бензонитрила под действием оснований⁹⁷⁻¹⁰⁰. Вначале при действии натрия на бензонитрил образуется натрийфенил*, к которому затем присоединяются последовательно три молекулы бензонитрила с образованием Na -соли 2,2,4,6-тетрафенил-1,2-дигидро-1,3,5-триазина (XVI). При гидролизе (XVI) образуется с 85%-ным выходом дигидро-1,3,5-триазин (XVII)¹⁰⁰. При нагревании (XVI) в высококипящих растворителях (ксилол или нитробензол)⁹⁹ выделен 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин (XVIII). Отщепление натрийфенила ускоряется пропусканием через реакционную смесь CO_2 , SO_2 или добавкой бензонитрила:



Циклотримеризация арилнитрилов^{30, 31, 33, 43} и гетероциклических нитрилов³³, катализируемая аминами и спиртами под высоким давлением, протекает аналогично циклотримеризации алкилнитрилов, описанной выше.

Установлено¹⁰¹, что при тримеризации бензонитрила в присутствии спиртов при 2—10 кбар и 100—120° вначале образуется иминоэфир бензойной кислоты. Повышение давления сдвигает равновесие реакции в сторону образования тримера, в то время как увеличение длины цепи и α -разветвленность спиртового радикала затрудняют эту реакцию: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \approx \text{n-C}_3\text{H}_9\text{OH} \approx \text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \approx \text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Реакция имеет второй порядок по иминоэфиру, т. е. димеризация (K_3) является стадией, определяющей скорость процесса:



* С органическими соединениями щелочных металлов типа $\text{R}-\text{CH}_2\text{Na}$ образуется (с отщеплением аммиака) 2,4,6-трифенилпиримидин⁹⁸.

ТАБЛИЦА 4

2,4,6-Триарил-1,3,5-триазины из арилнитрилов ($R-CN$)

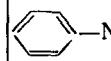
R	Условия реакции					Выход, вес. %	Ссылки
	катализатор	$p \cdot 10^{-3}$, атм	$T, ^\circ C$	растворитель	время реакции, час		
							
$R'=H$	HCl	—	100—105	—	—	следы	53
H	HCl	—	—	этанол	24—48	—	106
H	H_2SO_4	—	—	—	24	—	83
H	H_2SO_3Cl	—	0	—	12	40	107
H	HSO_3Cl	—	0—5	—	12—24	~88	84
H	$AlCl_3$	—	140—160	—	6	—	86
H	PCl_5	—	~100	—	240	40	53
H	PCl_5/HCl ; PBr_5/HCl ; $SbCl_5/HCl$	—	400	—	24	98	85
H	PCl_5/HCl	—	100—105	—	24	98	53
H	$SbCl_5/HCl$ *	—	100—105	—	24	62	53
H	PBr_5/HCl	—	100—105	—	24	20	53
H	$AlCl_3/HCl$	—	100—105	—	24	18	53
H	$SnCl_4/HCl$	—	100—105	—	24	21	53
H	$FeCl_3/HCl$; $ZnCl_2/HCl$	—	100—105	—	24	13	53
H	Na **, CO_2 или SO_2	—	80	бензол, кси- лол	27	~23	100
H	NaH	—	70—85	бензол, нитробензол, кси- лол	—	14	99
H	NaH	—	70—200	бензол, нитробензол	~6	14	99
H		—	35—190	эфир	2	12	99
H		—	142	κ -бутиловый эфир	12	~21	99
H	—	—	285	пирролидон-2	8	41	108
H	—	—	325	пирролидон-2	8	44	108
H	—	7,5	100	метанол	18	76	30,31
H	—	7,5	125	метанол	18	82	30,31
H	—	7,5	100	этанол	18	24	30,31
H	—	7,5	150	пропанол-2	18	46	30,31
H	—	7,5	125	этилгексанол	18	22	30,31
H	—	8—10	200	метанол	—	95	33
H	—	50	430	—	6***	~100	105
H	—	35	400	—	18***	~100	105
H	—	15,8	360	—	14	2,5	105
H	—	7,5	125	—	18	6	30,31
H	$Fe(CO)_5$; $Fe_2(CO)_9$	—	~190	—	несколь- ко часов	—	103
$4-CH_3O$	Ni, CH_3COOH	—	~190	—	48	3	53
$2-CH_3$	PCl_5/HCl	—	~100	нитробензол	120	8	53
$2-CH_3$	HSO_3Cl	—	0	—	48	—	107
$2-CH_3$	H_3PO_4	37,5	350	—	16***	100	105
$2-CH_3$	—	50	480	—	6***	50	105
$3-CH_3$	HSO_4Cl	—	0	—	12	—	105
$3-CH_3$	PCl_5/HCl *	—	~100	—	120	63	53
$3-CH_3$	—	50	545	—	7***	100	105
$4-CH_3$	HSO_3Cl	—	0	—	12	—	107
$4-CH_3$	PCl_5/HCl	—	100—105	—	90	60	105
$4-CH_3$	—	50	500	—	6***	~100	105

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

R	Условия реакции					Выход, вес. %	Ссылки
	катализатор	p·10 ⁻³ , атм.	T, °C	растворитель	время реакции, час		
4-CH ₃	—	38,5	350	—	16***	30	105
4-Cl	HSO ₃ Cl	—	0	—	12	—	107
2-CN	кислота	—	235	—	20	45	109
3-CN	ZnCl ₂	—	360	—	25***	100	91
3-CN	ZnCl ₂	—	420	—	2	89	91
3-CN	ZnCl ₂	—	275	—	4	38	90
3-CN	PCl ₅	—	250	—	9	—	90
3-CN	P ₂ O ₅	—	250	—	5	52	90
3-CN	—	—	285	пирролидон-2	24	46	108
4-CN	AlCl ₃ /HCl	—	100—105	нитробензол	120	26	53
4-CN	PCl ₅ /HCl	—	100—105	нитробензол	120	34	53
4-CN	ZnCl ₂	—	270	—	5	64	90
4-CN	—	—	285	пирролидон-2	24	50	108
4-NO ₂	AlCl ₃ /HCl	—	100—105	нитробензол	120	16	53
4-NO ₂	PCl ₅ /HCl	—	100—105	нитробензол	120	62	53
R'							
R''							
R'=H, Cl, Br; R''=H	—	—	160—180	—	2—3	—	110
R'=H, R''=CN;	—	—	153	N, N-диметиланилин	1	—	111
R'=CN, R''=H	—	—	расплав	—	—	—	112
R'=NO ₂ , R''=H	—	—	расплав	—	—	—	112
R', R''=Br	—	—	—	—	—	—	—
	PCl ₅ /HCl *	—	100—105	нитробензол	120	22	53
	—	8—10	200	пиперидин	—	90	33
To же	—	8—10	200	тетраметиленсульфон	—	50	33
»	—	8	180	метанол	5	90	33
	—	8,2	100	метанол	5	60	33
	NaOH	—	—	—	30***	—	113
	NaOH	—	—	—	30***	25	113
	NaOH	—	—	—	30***	25	113
To же	SnCl ₄ NaOC ₂ H ₅	1,3·10 ⁻⁶ ****	320 220	этанол	— 22	15 90	114 114

* В качестве побочных продуктов образуются хлорированные 1,3,5-триазины.

** Натрийфенил является активным катализатором, он был использован для циклотримеризации бензонитрила также в работах^{71, 80, 81}.

*** Указана продолжительность реакции в минутах.

**** Реакция проводилась в автоклаве.

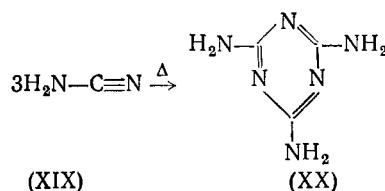
Полярные растворители ускоряют реакцию и увеличивают выход тримера. Введение кислых катализаторов полностью подавляет реакцию; основания практически не влияют на этот процесс. Влияние кислых и основных катализаторов на процесс циклотримеризации принципиально различно при повышенном и нормальном давлении. В последнем случае эта реакция протекает в присутствии сильных кислот или оснований. Никель Ренея¹⁰² и карбонилы железа¹⁰³ являются малоактивными катализаторами тримеризации арилнитрилов.

Тримеризацию арилнитрилов^{30, 31, 104}, а также гетероциклических нитрилов³³ удается осуществить под высоким давлением и без катализаторов. Можно предположить, что при этом образуется полярная промежуточная форма R— $\overset{+}{\text{C}}=\bar{\text{N}}^-$, так как в диполярных апротонных растворителях¹⁰⁴, например в тетраметиленсульфоне, тримеризация проходит в более мягких условиях, чем без растворителя¹⁰⁵.

Стерические эффекты оказывают также сильное влияние на циклотримеризацию. Для проведения циклотримеризации *o*-замещенных арилнитрилов в отличие от *m*- и *n*-замещенных требуются жесткие условия, и 1,3,5-триазины из них образуются с более низкими выходами. 9-Цианофенантрен, 9-цианоантрацен и 1-адамантанкарбонитрил не тримеризуются³³ даже при 8000—17000 atm и 150—240° (см. табл. 4).

V. 2,4,6-ТРИАМИНО-1,3,5-ТРИАЗИНЫ (МЕЛАМИНЫ) ИЗ ЦИАНАМИДОВ

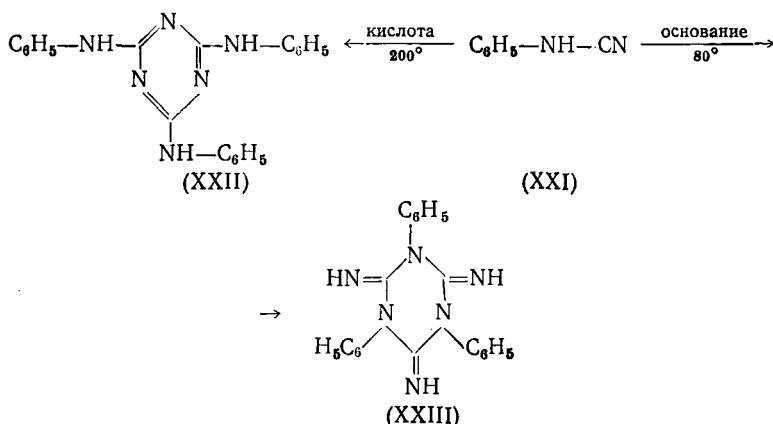
В литературе имеются немногочисленные данные о циклотримеризации цианамида (XIX) с образованием 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина (XX):



Этот синтез осуществляется или в расплаве цианамида при температуре $>150^\circ$ (см.¹, стр. 309), или при нагревании в высококипящихих растворителях¹¹⁵.

О циклотримеризации замещенных цианамидов сообщалось неоднократно (см.¹, стр. 349), но до последнего времени литературные данные носили противоречивый характер^{116—122}. В одних случаях продуктами циклотримеризации были производные изомеламина^{116, 117, 120}, в то время как в других — замещенные меламины нормальной структуры^{118, 119, 121, 122}. Из этих литературных данных можно заключить, что 2,4,6-триамино-1,3,5-триазины образуются легче, если замещающие группы создают стерические препятствия для атаки NH-группы, как в случае третичных алкилов^{118, 119, 121}, 1-адамантила¹¹⁹, *o*-замещенных арилов¹²².

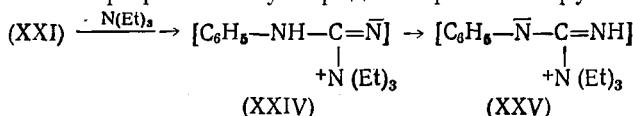
Недавно опубликован ряд работ^{123—128}, в которых исследована циклотримеризация фенилцианамида (XXI). Оказалось, что в зависимости от условий циклотримеризации (XXI) возможно образование нормального трифенилмеламина (XXII) и трифенилизомеламина (XXIII):



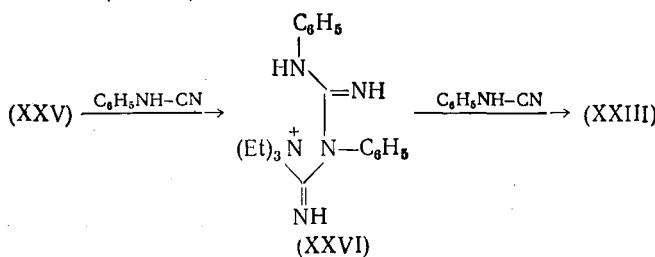
Так, при циклотримеризации (XXI) в расплаве в мягких условиях (20—80°) получается (XXIII), в то время как при 200° в основном образуется нормальный продукт (XXII).¹²³ Строение конечного продукта циклотримеризации (XXI) определяется также природой катализатора. В присутствии кислот Льюиса (SnCl_2 , ZnCl_2 , TiCl_4 и др.) образуется (XXII), а при действии основных катализаторов (триэтиламин, пиридин, трифенилfosфин и др.) — изоформа (XXIII).

Как и при катализитической циклотримеризации нитрилов, кислоты Льюиса, вероятно, образуют с (XXI) аддукты с различной степенью смещения электронной пары π -связи: от молекулярных соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\overset{+}{\text{C}}=\overset{-}{\text{N}}\cdot\text{MX}$ до ионных структур $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\overset{+}{\text{C}}=\overset{-}{\text{N}}-\overset{+}{\text{M}}\text{X}^-$. Увеличение поляризации $\text{N}\equiv\text{C}$ -групп способствует ускорению циклотримеризации (XXI) с образованием (XXII).

Катализитическое воздействие триэтиламина на реакцию циклотримеризации (XXI) приводит, по-видимому, к образованию комплекса (XXI) с $(Et)_3N$ в результате нуклеофильной атаки атомом азота третичного амина электрофильного углерода нитрильной группы:

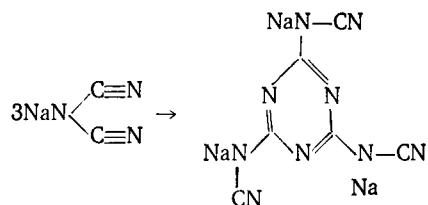


Из двух таутомерных структур (XXIV) и (XXV) последняя, вероятно, является более устойчивой. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии, так как по мере прибавления триэтиламина к раствору (XXI) в толуоле в спектре смеси уменьшается полоса поглощения при 2230 см^{-1} , характерная для колебаний $\text{N}\equiv\text{C}$ -связи цианамидов¹²⁹, и появляется полоса 2130 см^{-1} , относящаяся к колебаниям карбодиимидной группы¹²⁹. Далее, по-видимому, комплекс (XXV) присоединяет еще две молекулы (XXI), образуя через переходное состояние (XXVI) трифенилизомеламин (XXIII)¹²⁵:



Впервые тримеризацию дизамещенных цианамидов описал Вейт¹³⁰ при получении гексафенилмеламина реакцией дифениламина с хлорцианом, которая должна протекать через промежуточную стадию образования дифенилицианамида. Действием хлорциана на пиррол был получен также 2,4,6-три-(пирролил-1)-1,3,5-триазин¹³¹.

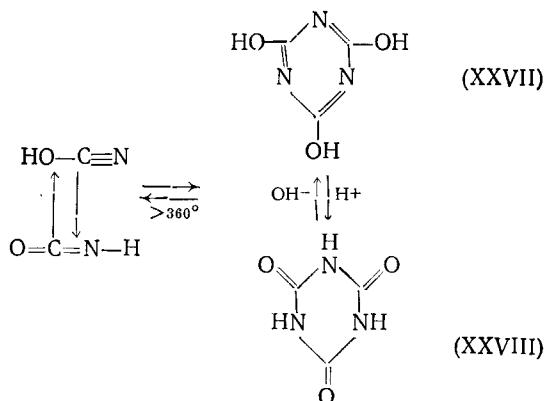
Нагреванием натриевой соли дициандиамида получена тринатриевая соль 2,4,6-трис-(цианамидо)-1,3,5-триазина¹³²:



Изучены кинетические закономерности циклотримеризации N-этилфенилицианамида¹²⁶ и показано, что наличие алифатического заместителя в α -положении к нитрильной группе уменьшает реакционную способность цианамидной группы, вследствие чего циклотримеризация этого соединения протекает только в присутствии катионных катализаторов типа кислот Льюиса и приводит к образованию 2,4,6-трис(N-этилфениламино)-1,3,5-триазина. Присутствия изомеламиновой структуры в продуктах реакции не обнаружено¹²⁶.

VI. ЦИАНУРОВАЯ КИСЛОТА ИЗ ЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

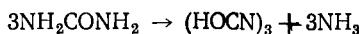
Циановая кислота находится в тautомерном равновесии с изоциановой кислотой, чем определяется возможность существования двух форм ее тримеров: енольной (XXVII) и кето-формы (XXVIII):



При полимеризации циановой кислоты кроме циануревой кислоты образуется также циамелид¹³³⁻¹³⁵ — полимер (или тример) циановой кислоты при раскрытии ее O=C-связи. Циамелид представляет собой аморфный белый порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях и легко (особенно в присутствии кислот) деполимеризующийся при нагревании. При полимеризации паров циановой кислоты при $T > 150^\circ$ преимущественно образуется циамелид, а при $T < 150^\circ$ — в основном циануровая кислота¹³⁵, которая деполимеризуется при температуре около 360°.

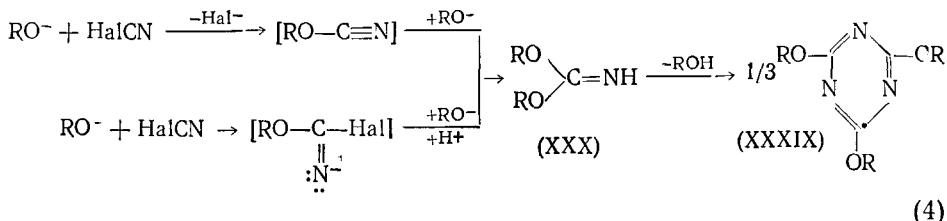
Исследование спектров комбинационного рассеяния циануровой кислоты в твердом состоянии показало, что она находится в кето-форме¹³⁶. Это подтверждено также многочисленными исследованиями ИК-спектров^{137—140}. В растворах содержание той или иной формы циануровой кислоты определяется величиной pH среды. Так, в насыщенном водном растворе¹⁴¹ содержание енольной формы при 20° составляет 5,6%, в сильнощелочной среде тример находится в енольной форме, а в кислой среде (pH<6) преобладает кето-форма^{142—144}. Преобладание кето-формы циануровой кислоты в нейтральных растворах и твердом состоянии может быть объяснено тем, что потеря π — π -сопряжения в значительной степени компенсируется сильным n — π -сопряжением, что делает кето-форму энергетически более выгодной структурой.

В литературе^{1, 135} описан ряд других способов синтеза циануровой кислоты кроме циклопримеризации циановой кислоты (см.², стр. 26). Основной, используемый в промышленных масштабах, способ основан на пиролизе мочевины:

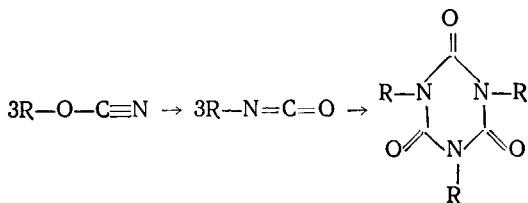


VII. 2,4,6-*триис-(АЛКОКСИ)-1,3,5-ТРИАЗИНЫ (ТРИАЛКИЛЦИАНУРАТЫ) из АЛКИЛЦИАНАТОВ*

Триалкиловые эфиры циануровой кислоты (XXXIX) впервые получили при попытках синтеза алкилцианатов из алкоголятов и галогенцианов¹⁴⁵⁻¹⁴⁸. Промежуточным продуктом является иминоэфир угольной кислоты (XXX), который по предположению Нефа¹⁴⁹ образуется непосредственно из аниона иминоэфира хлоругольной кислоты. По мнению авторов работы¹⁵⁰, вначале образуется алкилцианат:



Препятствием для непосредственной тримеризации алкилцианатов является лабильность связи алкил-О, которая приводит к побочным реакциям. Так, происходит алкилирование применяемых для тримеризации нуклеофильных катализаторов и анионов кислот Брэнстэда^{151, 152}, а кислоты Льюиса и облучение светом с длиной волны $\leq 250 \text{ нм}$ способствуют изомеризации их в алкилизоцианаты¹⁵³. Уже при попытке перегонки при нормальном давлении или при нагревании в растворителях алкилцианаты изомеризуются в изоцианаты^{154–157}, которые в свою очередь частично тримеризуются с образованием изоциануратов:



Скорость этой изомеризации зависит от полярности растворителя и способности его сольватировать катионы. Растворители, исследованные

для данной реакции, по своей склонности к изомеризации алкилцианатов располагаются в следующий ряд: толуол < нитробензол ≈ ацетонитрил < ДМФА << ДМСО¹⁵⁸. Стерические препятствия или сильные электроноакцепторные заместители повышают стабильность алкилцианатов^{7, 158–164}. Так, удалось с количественным выходом циклотримеризовать 2,2,3,3-тетрафторпропиленцианат в соответствующий цианурат^{159, 160}. Получены устойчивые к изомеризации карборансодержащие циановые эфиры^{7, 161–163} — $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2\text{—O—C}\equiv\text{N}$, которые также селективно тримеризуются с образованием соответствующих циануратных структур^{7, 162, 164}.

VIII. 2,4,6-*трис*(АРИЛОКСИ)-1,3,5-ТРИАЗИНЫ (ТРИАРИЛЦИАНУРАТЫ) ИЗ АРИЛЦИАНАТОВ

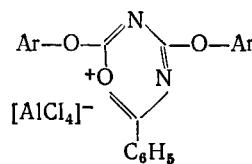
Арилцианаты легко тримеризуются в присутствии катализаторов до 2,4,6-*трис*(арилокси)-1,3,5-триазинов (см. табл. 5):



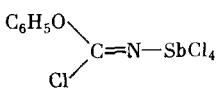
В отличие от алкилцианатов арилцианаты не изомеризуются в изоцианаты. Атом кислорода NCO-группы находится в резонансном взаимодействии с ароматическим ядром¹⁶⁵ ($\sigma_{\text{R}}^{\circ} = -0,27$), что стабилизирует C—O-связь.

Активными катализаторами тримеризации арилцианатов являются протонные и аprotонные кислоты^{7, 158, 166–180} и основания^{157, 166–168, 173, 175–181}, их смеси¹⁷⁶, комплексы переходных металлов^{176–178, 182–190} и др.¹⁷⁶. Некоторые предположения о механизме катализа этой реакции кислотами Льюиса (SbCl_5 , SnCl_4 , эфиром BF_3 , AlCl_3) сделаны Мартином и Вайзе¹⁷² при ИК-спектроскопическом исследовании комплексов арилцианатов с кислотами Льюиса. Так, если эфир BF_3 не вызывает изменений в структуре фенилцианата, то SbCl_5 образует в растворе хлористого метиlena комплексное соединение структуры (XXXI). На основании смещения полосы поглощения NCO-группы в ИК-спектре и появления нескольких новых полос в области 1700–700 cm^{-1} было сделано предположение о возможности образования структур типа (XXXII)–(XXXVI). Для комплекса ArOCN—SnCl_4 предложена структура (XXXVII). Характер участия комплексов (XXXII)–(XXXVII) в тримеризации пока не выяснен¹⁷².

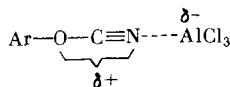
Комплекс AlCl_3 — бензоилхлорид¹⁷⁴ вызывает особенно быструю тримеризацию арилцианатов, протекающую, вероятно, с образованием в качестве промежуточного соединения 2-фенил-4,6-бис-(арилокси)-3,5-диаза-пирилиумтетрахлоралюмината¹⁹¹:



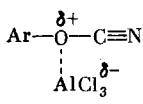
Это промежуточное соединение может быть выделено при замене AlCl_3 на SbCl_5 .



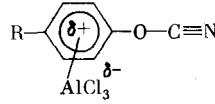
(XII)



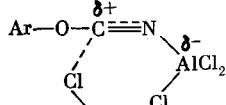
(XXXII)



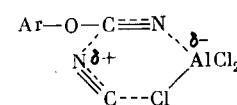
(XXXIII)



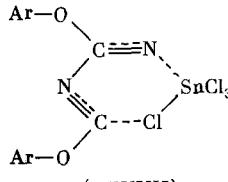
(XXXIV)



(XXXV)

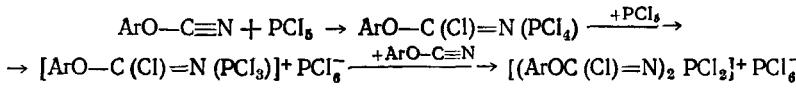


(XXXVI)

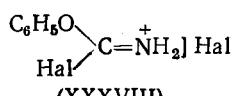


(XXXVII)

Шевченко и др.¹⁷⁰ тримеризовали арилцианаты в присутствии PCl_5 и показали, что при температуре $-20 \div -40^\circ$ протекают следующие реакции:



Газообразный хлористый водород является очень хорошим катализатором тримеризации арилцианатов^{158, 173-175}. В инертных растворителях при охлаждении фенилцианат образует с избытком безводного хлористого или бромистого водорода комплекс (XXXVIII), который выпадает из раствора (выход почти количественный). Комплекс (XXXVIIIa) более стабилен, чем (XXXVIIIb) и сравним по устойчивости с комплексом цианамид — 2HCl ¹⁹², в то время как соответствующие комплексы ацетонитрила¹⁷³ и роданидов¹⁹³ при комнатной температуре* разлагаются.



(XXXVIII)

a : Hal=Cl

b : Hal=Br

Очевидно, мезомерное взаимодействие арилоксигруппы с атомом C_{sp^2} повышает активность атома азота в иминогруппе.

В литературе¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ имеются указания на то, что при каталитической циклотримеризации арилцианатов кислотами Льюиса добавление в систему воды заметно увеличивает скорость этой реакции.

* Фенилроданид даже при -78° не образует в эфире комплексов с HCl ¹⁹⁴.

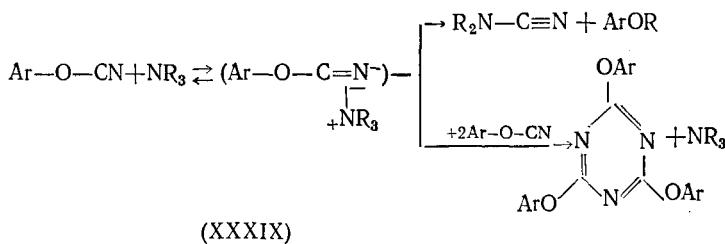
ТАБЛИЦА 5
2,4,6-*трис*-(Арилокси)-1,3,5-триазины из арилцианатов (ArOCN)

Ar	Условия реакции				Выход, вес. %	Ссылки
	катализатор	T, °C	растворитель	время реакции, час		
R=H	NaOC ₂ H ₅ ; ZnCl ₂	200	—	2—5*	85	157
H	PCl ₅	20	CCl ₄	~2	95	165
2-CH ₃	PCl ₅	20	CCl ₄	~2	95	165
3-CH ₃	PCl ₅	20	CCl ₄	~2	15	165
4-CH ₃	NaOC ₂ H ₅ ; ZnCl ₂	200	—	2—5*	84	157
4-CH ₃	AlCl ₃	50—60	—	~5*	100	158
4-CH ₃	HCl (газ)	—	Эфир	—	100	158
4-CH ₃ O	NaOC ₂ H ₅ ; ZnCl ₂	200	—	2—5*	98	157
4-Cl	NaOC ₂ H ₅ ; ZnCl ₂	200	—	2—5*	80	157
4-Cl	PCl ₅	20	CCl ₄	~2	35	165
2-Br; 4-Br	PCl ₅	20	CCl ₄	~2	30	165
	AlCl ₃	150	—	—	80	159
	PCl ₅	20	CCl ₄	~2	65	165
	PCl ₅	20	CCl ₄	~2	95	165
	AlCl ₃	—	—	—	—	166
R=H, NO ₂ , R'=H; R=H, NO ₂ , R'=CO ₂ C ₂ H ₅						

В качестве катализаторов тримеризации ароматических циановых эфиров исследованы такжеmono- и дифенолы различной кислотности. Показано, что скорость реакции возрастает пропорционально уменьшению pK_a фенолов и выведены соответствующие корреляционные зависимости^{176, 177}.

Высокие выходы арилциануратов получены при проведении тримеризации в присутствии оснований. В качестве катализаторов кроме приведенных в табл. 5 использовались алкоголяты^{166—168}, алифатические и гетероциклические третичные амины^{166, 175—178, 180} и гидроокись натрия^{166, 175}. Некоторые предположения о механизме тримеризации, катализируемой третичными аминами, приведены в работах^{166, 173, 178, 177, 181}. Так, предполагается¹⁸¹ образование комплекса (XXXIX), который далее участвует в реакции тримеризации, или может разлагаться на цианамид и эфир по реакции Брауна. При этом, как показали Панкратов и др.¹⁹⁵, замещенный цианамид не является активным катализатором циклотримеризации арилцианатов.

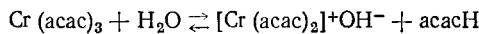
Найдено^{176, 177}, что в случае катализа третичными аминами типа $N(R)_3$ снижение основности амина вызывает некоторое уменьшение ск



ности циклизации. Однако пиридин и изохинолин, несмотря на низкую основность, обладают катализической активностью, в несколько раз превышающей активность значительно более основных алифатических третичных аминов. Это явление объясняется^{176, 177} большей стерической доступностью азота у гетероциклических аминов. Заслуживает внимания тот факт, что при применении в качестве катализаторов смесей тригексиламина как с дифенилолпропаном, так и с двуххлористым оловом, обнаружен синергический эффект^{176, 177}.

В качестве катализаторов тримеризации использовались также комплексы переходных металлов^{176-178, 182-190}. С помощью двойного калориметра исследована кинетика и тепловой эффект циклотримеризации различных арилцианатов в присутствии ацетилацетоната хрома (3+)¹⁸²⁻¹⁸⁹. Показано, что тепловой эффект, скорость и эффективная энергия активации циклотримеризации в значительной мере определяются природой растворителя, в котором проводится реакция, обсуждена роль специфической сольватации различными растворителями¹⁸⁶. Большое влияние на тепловой эффект и кинетические параметры реакции оказывает также природа заместителей в ядре фенилцианатов. При исследовании замещенных фенилцианатов $\text{X}_6\text{H}_4\text{OCN}$ найдено, что электронодонорные заместители уменьшают, а электроноакцепторные увеличивают скорость циклотримеризации, хорошо коррелирующуюся с σ_R^0 -константами заместителей¹⁸⁷.

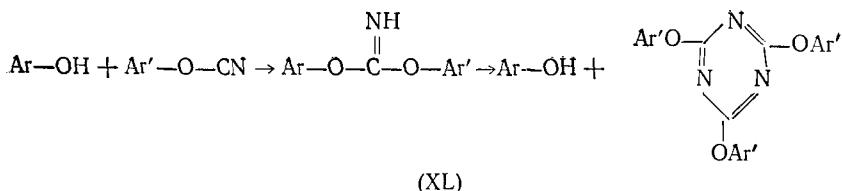
Реакция тримеризации арилцианатов ацетилацетонатом Cr (III) носит автокатализитический характер. В работе¹⁸⁵, посвященной выяснению природы активного центра в этой реакции, показано, что присутствие воды в системе ускоряет, а введение ацетилацетона значительно замедляет реакцию циклотримеризации. Авторы предположили, что активная форма катализатора образуется при участии воды и находится в равновесии с основной формой катализатора:



Оценена также энергия стабилизации *s*-триазинового цикла и отмечено, что этот цикл стабилизируется как за счет делокализации электронов с образованием системы, подобной π-системе бензольного кольца, так и за счет частичной поляризации азот-углеродной связи в цикле^{182, 196}. Для оценки величины энергии стабилизации *s*-триазинового цикла было проведено сопоставление экспериментально определенного теплового эффекта реакции циклотримеризации фенилцианата (ФЦ) в трифенилцианурат (ТФЦ) ($\Delta H = -84,3 \pm 1,0$ ккал/моль) и величины теплоты этой реакции в газообразном состоянии ($\Delta H = -58,2$ ккал/моль). Последняя величина рассчитывалась из аддитивно вычисленных по инкрементам соответствующих групп теплот образование ФЦ и ТФЦ ($\Delta H_f^o = 29,7$ ккал/моль и $\Delta H_f^o = 30,9$ ккал/моль). Разность значений ΔH (экспериментально определенного и теоретически рассчитанного), равная 26 ккал/моль, рассматривается как энергия стабилизации *s*-триази-

нового цикла (энергия стабилизации молекулы бензола ~ 36 ккал/моль)^{182, 196}.

В присутствии оснований фенолы легко присоединяются к арилцианатам¹⁷⁵. Образующиеся иминоэфиры угольной кислоты (XL) разлагаются при нагревании с выделением более кислого фенола ($pK_{\text{ArOH}} < pK_{\text{Ar}'\text{OH}}$) и соответствующего 2,4,6-трист-(арилокси)-1,3,5-триазина¹⁷⁵:



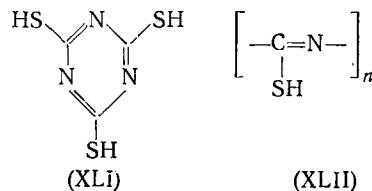
Образование в качестве промежуточных продуктов иминоэфиров угольной кислоты наблюдалось также при катализе тримеризации арилцианатов алкоголятами^{197–201}.

Имеются также данные об образовании 2,4,6-трист-(арилокси)-1,3,5-триазинов из ариловых эфиров тиокарбаминовой кислоты путем отщепления H_2S и последующей быстрой тримеризацией образующихся арилцианатов^{169, 199}.

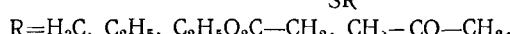
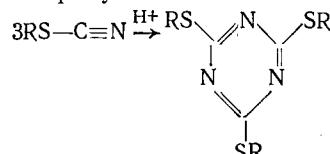
Образование 2,4,6-трист-(фенокси)-1,3,5-триазина из хлорциана и фенолята натрия^{148, 150, 202} происходит, по-видимому, аналогично описанному (см. схему (4)).

IX. 1,3,5-ТРИАЗИНЫ ИЗ ТИОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Тиоциановая кислота находится в тautомерном равновесии с изотиоциановой кислотой. В водных растворах равновесие сильно сдвинуто в сторону тиоциановой кислоты²⁰³, которая может тримеризоваться до 2,4,6-тримеркапто-1,3,5-триазина (XLI). До сих пор известен только один случай²⁰⁴, когда образующаяся в ходе реакции тиоциановая кислота превращалась на 23% в (XLI) и на 77% в линейный полимер (XLII):

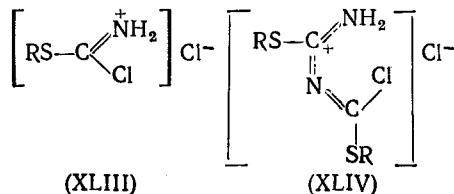


В отличие от алкилцианатов алкилтиоцианаты тримеризуются в присутствии кислых катализаторов до 2,4,6-трист-(алкилтио)-1,3,5-триазинов (см.¹, стр. 111), причем тиосоединений, аналогичных изоциануратам (см. гл. VII), при этом не образуется^{205–207}:



При нагревании без катализатора чистый метилцианат не тримеризуется, а изомеризуется в метилизотиоцианат²⁰⁵.

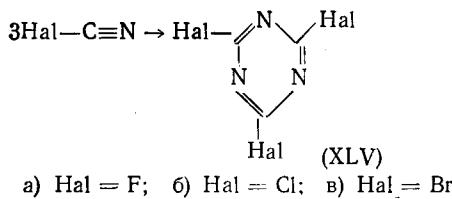
В ряде работ^{39, 194} содержатся сведения об аддуктах алкилтиоцианатов с галогенводородами. Так, установлено¹⁹⁴, что аддукты алкилтиоцианатов с 2 молями галогенводородов (XLIII), подобно соответствующим аддуктам ацетонитрила¹⁹³, неустойчивы при комнатной температуре. Позднее³⁹ при введении HCl в алкилтиоцианаты ($R-S-CN$, где $R=H_3C, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_8H_{17}, C_6H_5CH_2$) получены аддукты структуры (XLIV), которые при нагревании превращались в соответствующие 1,3,5-триазины:



Тримеризация арилтиоцианатов в литературе не описана: они были использованы исключительно только как «диенофилы» в смешанной тримеризации (см. гл. XI).

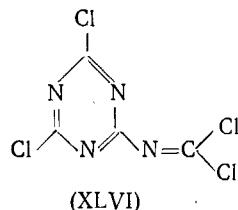
X. 2,4,6-ТРИГАЛОГЕН-1,3,5-ТРИАЗИНЫ (ЦИАНУРГАЛОГЕНИДЫ) ИЗ ГАЛОГЕНЦИАНОВ

Тримеризации галогенцианов до 2,4,6-тригалоген-1,3,5-триазинов (XLV) посвящено большое число работ.



Чем выше реакционная способность галогенцианов, тем легче они тримеризуются и полимеризуются. В то время как жидкий FCN уже при комнатной температуре быстро превращается в (XLVa) и полимер²⁰⁸, тримеризация ClCN²⁰⁹⁻²³¹ и BrCN²³²⁻²³⁴ требует присутствия катализаторов (кислот, окислов или сульфидов металлов, активированного угля, цеолитов и др.). Тримеризация ICN в литературе не описана.

Наряду с тримером (XLVб) были выделены также тетрамеры (XLVI) и полимеры²⁰⁹⁻²¹².



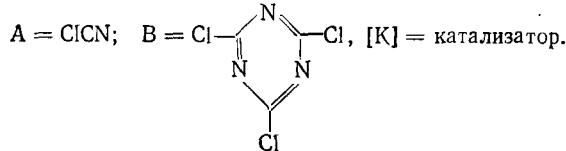
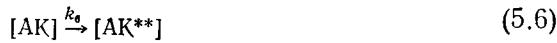
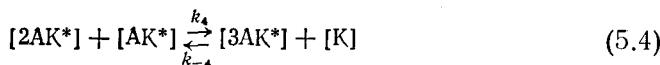
В некоторых случаях^{209, 211} соединение (XLVI) является основным продуктом реакции. Оно может быть превращено в (XLV) при нагревании до 400—450° с активированным углем²¹³.

Большая часть исследований тримеризации галогенцианов проведена с CICN. Механизм реакции тримеризации CICN, катализируемой HCl и кислотами Льюиса (AlCl_3 , BF_3 , SnF_4 , PF_5)^{209–211, 214–219, 231, 234}, исследо-

вался только в немногих работах. При катализе HCl вначале образуется аддукт HCl/ClCN*, который затем превращается в димер. Димер реагирует далее со следующей молекулой ClCN с выделением тримера (XLVб) или с другой молекулой димера с образованием тетрамера (XLVI)^{209, 210}.

Хорошие выходы (XLVб) получены при применении в качестве катализаторов сульфидов и окислов металлов^{212, 220–222}, активированного угля^{220–228}, а также цеолитов^{229, 230}. Отравление катализатора, которое происходит при использовании активированных углей, может быть уменьшено путем введения в них добавок фарфора, графита или кварца²²⁴.

Малинин и др.^{218, 218, 223} при исследовании кинетики тримеризации ClCN в газовой фазе ** на активированном угле при температурах 280–540° установили, что выше 430° происходит обратная реакция. Авторы^{218, 223} предложили следующую кинетическую модель процесса для области 440–540°, учитывающую обратную реакцию, понижение активности катализатора со временем, а также экспериментально найденные скорости реакций:



На первой стадии (уравнение (5.1)) 1 моль ClCN сорбируется активированным углем, происходит активация молекулы [AK*] (уравнение (5.2)) и затем присоединение следующих молекул ClCN (уравнение (5.3), (5.4)). Далее тример В десорбируется и активный катализатор [K] возвращается в реакцию (уравнение (5.5)). Уравнение (5.6) описывает случай, когда ClCN не тримеризуется, а образует полимеры (ClCN)_n, где $n > 3$. Тримеризация хлорциана на высокоактивных углях, по-видимому, связана с наличием в них графитовой фазы, на которой может происходить пространственное ориентирование молекул хлорциана²²⁹.

* При реакции HF с галогенианами в отсутствие влаги при 200–450° образуется бис-(трифторметил)амин, $(F_3C)_2NH$ ²³⁵.

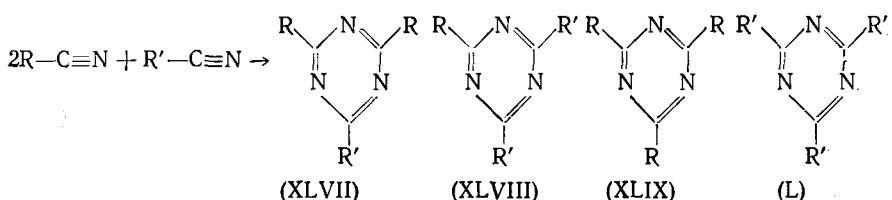
** Хэмфири и Николосон²³⁶ рассчитали теплоту реакции образования (XLVб) (72,9 ккал/моль) по схеме $3ClCN$ (г.) \rightarrow $(ClCN)_3$ (ж.).

Вольф и Ренгер^{229, 230} исследовали влияние добавок кристаллических молекулярных сит на тримеризацию хлорциана. Они показали, что координация молекул хлорциана на атомах кислорода катализатора облегчает их последующее взаимодействие с образованием *s*-триазинового цикла. Тримеризация ClCN описывается²²⁹ реакцией первого порядка с энергией активации 15,2 ккал/моль.

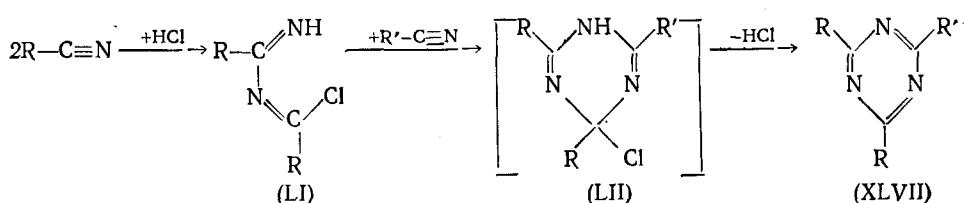
Кроме получения цианургалогенидов из галогенцианов, имеется большое число работ, описывающих получение (XLV) непосредственно из галогенов и цианистого водорода без промежуточного выделения галогенцианов^{214, 215, 217, 232, 234}.

XI. СМЕШАННАЯ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ

Теоретически при смешанной тримеризации двух или трех N≡C-содержащих соединений возможно образование четырех или соответственно десяти различных 1,3,5-триазинов. Пока экспериментально исследован только первый случай (см. табл. 6):



Каталитическая активность кислот Брэнстэда и Льюиса для данной реакции увеличивается в ряду: HCl (газ)^{40, 50, 237–243} < HCl + кислота Льюиса < HCl + AlBr₃^{50, 244}. Вообще AlBr₃ является малоактивным катализатором⁵⁰. Грундман⁴⁰ показал, что при катализе HCl протекает селективная смешанная тримеризация путем диенофильного присоединения RCN к аддукту (LI) с образованием тримера (XLVII). При этом промежуточный комплекс (LII) спонтанно выделяет HCl и образуется (XLVII).



Успешное протекание селективной смешанной тримеризации до (XLVII) зависит от способности циановых соединений образовывать «диены» (LI) и от соотношения «диенофильных» активностей RCN и R'CN. Когда RCN образует «диен», то можно ожидать получения продуктов (XLVII) и (XLIX). Если скорость присоединения R'CN к «диену» много больше, чем RCN, то селективно образуется (XLVII). Этот случай имеет место при катализируемом HCl взаимодействии трихлорацетонитрила с ацетонитрилом^{40, 50}, арилнитрилами^{40, 242} и тиоцианатами^{50*} (см. табл. 6, №№ 2, 4, 5). Установили⁵⁰, что при катализируемом HCl взаимодействии 2 молей трихлорацетонитрила с 1 молем ацетонитрила реакция готового «диена» (LI) ($R=CCl_3C$) с 1 молем аддукта

* Хотя тиоцианаты в кислой среде легко изомеризуются в изотиоцианаты²⁴⁵, образования последних при смешанной циклотримеризации не наблюдалось^{243, 244}.

ТАБЛИЦА 6

Смешанная циклотримеризация $N\equiv C$ -содержащих соединений ($R-C\equiv N$ и $R'-C\equiv N$)

№ № п.п.	R	R'	1,3,5-триазины *				Реакционная способность цианистых соединений		Ссылки
			(XLVII)	(XLVIII)	(XLIX)	(L)	способность к диено-образованию	диенофильность	
1	Cl	H	+		(+)	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN > RCN$	237
2	Cl ₃ C	CH ₃ ; C ₂ H ₅	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	40, 50, 238—240
3	Cl ₃ C	алкил	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	50**, 240
4	Cl ₃ C	RS	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	243***, 244
5	Cl ₃ C	Ar	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	40, 50, 241***, 242
6	Cl ₃ C	C ₂ H ₅ O ₂ C	+	+	+	+	$RCN \sim R'CN$	$RCN \sim R'CN$	40
7	Cl ₂ HC	CH ₃	+	—	+	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN > RCN$	243
8	C ₂ H ₅ O ₂ C; Cl	CH ₃	+	—	+	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN > RCN$	40
9	C ₆ H ₅ O	HO	+	(+)	—	—	$RCN > R'CN$	$R'CN > RCN$	246***
10	HS	Ar	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	246****

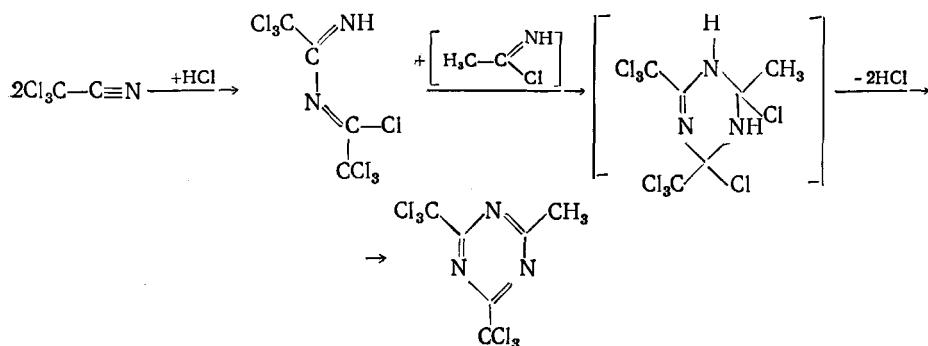
* Обозначения: + — выделен соответствующий тример; (+) — найдены следы тримера; — данное соединение не образуется.

** Смешанная тримеризация проходила лучше, если после введения HCl реакционную смесь нагревали до 150—200°. Во всех остальных случаях реакции проводились в интервале температур от —40° до 25°.

*** Реакция проводилась под давлением.

**** Циклотримеризация осуществлялась без катализатора.

ацетонитрил — HCl (1 : 1) протекает быстрее, чем в случае использования «свободного» ацетонитрила:



Соединение (XLVII) образуется только в случае^{67, 238, 239}, когда молярное соотношение $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} : \text{R}'-\text{C}\equiv\text{N} \leqslant 2$.

В работе²³⁷ было показано, что при взаимодействии 2 молей $\text{CICN}(\text{RCN})$ с 1 молем $\text{HCN}(\text{R}'\text{CN})$ кроме основного продукта (XLVII) образуются также следы 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина (XLIX), свидетельствующие о конкурирующем присоединении хлорциана (RCN) к (LI). Однако при взаимодействии 2 молей этилового эфира цианмуравьиной кислоты или хлорциана с 1 молем ацетонитрила⁴⁰ протекает предпочтительно присоединение ацетонитрила ($\text{R}'\text{CN}$) к (LI) (см. табл. 6, № 8).

Если оба цианистых соединения способны образовывать «диены», то гипотетически возможны три варианта реакции. Первый — когда скорости реакций образования «диена» (LI) и последующего присоединения к нему «своего» нитрила с выделением (XLIX) выше, чем скорости соответствующих реакций другого нитрила. При этом должны образовываться исключительно продукты гомотримеризации (XLIX) и (L). Второй вариант — оба образовавшихся «диена» предпочитают взаимодействовать исключительно с «чужим» нитрилом. В таком случае должны образовываться только продукты смешанной тримеризации (XLVII) и (XLVIII). Оба эти варианта пока еще не встречались на практике.

Третий вариант — когда образуются все четыре структуры (XLVII) — (L) — реализуется при взаимодействии 2 молей трихлорацетонитрила с 1 молем этилового эфира цианмуравьиной кислоты (табл. 6, № 6). Соотношение образующихся продуктов (XLVII) — (L) ($\text{R}=\text{Cl}_3\text{C}$, $\text{R}'=\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) легко можно регулировать, изменяя условия проведения реакции⁴⁰. Так, если вначале обработать трихлорацетонитрил HCl , чтобы образовался «диен», и затем ввести $\text{NCOO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, то основным продуктом реакции является (XLVII). При введении же HCl в смесь обеих нитрилов основным продуктом будет (XLVIII), т. е. скорость образования «диена» из $\text{NCOO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ выше, чем из CCl_3CN ⁴⁰.

Что касается некатализируемой смешанной циклотримеризации, то имеются только качественные данные²⁴⁶. По полученному балансу продуктов сделано предположение²⁴⁶, что «диенофильность» $\text{RCN} \ll \text{R}'\text{CN}$ и способность к диенообразованию $\text{RCN} \gg \text{R}'\text{CN}$ (см. табл. 6, №№ 9, 10). Описаны также немногочисленные случаи смешанной циклотримеризации, когда нитрилы, по-видимому, образуются как промежуточные продукты в ходе реакции^{67, 240, 241, 247}.

* * *

В заключение необходимо отметить большое теоретическое и практическое значение исследований, посвященных циклотримеризации соединений с N≡C-группами.

Благодаря многочисленным работам, выполненным в этой области, особенно в последние годы, удалось выяснить влияние химического строения исходных цианистых соединений, катализаторов реакций, а также ряда других факторов на процесс циклотримеризации. Это в свою очередь позволило осуществить направленный синтез 1,3,5-триазинов с ценным комплексом свойств. Так, например, синтезированы 1,3,5-триазины с перфторированными заместителями. Эти соединения устойчивы до $\sim 500^\circ$ и могут быть использованы в качестве термостойких теплоносителей и смазок.

Следует отметить необходимость дальнейшей углубленной разработки вопросов, касающихся механизма данной реакции. Большие перспективы, на наш взгляд, имеет смешанная циклотримеризация различных N≡C-содержащих соединений, которая позволит значительно расширить синтетические возможности этой реакции.

В настоящее время ряд цианистых соединений, такие как синильная кислота, хлорциан, цианамид, акрилонитрил и др., являются многотоннажными промышленными продуктами. В больших масштабах осуществляется выпуск промышленностью и некоторых 1,3,5-триазинов (хлористого цианура, меламина, циануровой кислоты и их производных).

Учитывая простоту и технологичность реакции циклотримеризации соединений с N≡C-группами, можно ожидать в ближайшем будущем освоения промышленностью многих новых ценных мономерных и полимерных продуктов, содержащих 1,3,5-триазиновые циклы.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Smolin, L. Rapoport, *s-Triasines and Derivative*, Intersci. Publ., N.-Y., 1959.
2. V. Migrdichian, *The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds*, Reinhold Publ. Corp., N.-Y., 1947, p. 349.
3. E. J. Modest, *Heterocyclic Compounds*, Elderfield, London, 1961, p. 627.
4. A. Kreutzberger, *Fortschr. chem. Forsch.*, 4, 273 (1963).
5. Е. Н. Зильberman, Реакции нитрилов, «Химия», М., 1972.
6. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Успехи химии, 41, 117 (1972).
7. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Там же, 46, 530 (1977).
8. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, в сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 10 (Итоги науки и техн.). Изд. ВИНИТИ М., 1977, стр. 50.
9. C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 632, (1954).
10. J. Gobea, E. L. Jahn, A. Kreutzberger, C. Grundmann, *J. Phys. Chem.*, 58, 1078 (1954).
11. J. U. Nef, Lieb. Ann. Chem., 287, 265 (1895).
12. C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5646 (1954).
13. L. E. Hinkel, T. I. Watkins, *J. Chem. Soc.*, 1944, 647.
14. E. Muller, *Neuere Anschauungen der organischen Chemie*, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1957, p. 439.
15. R. Willstätter, T. Wirth, *Ber.*, 42, 1915 (1909).
16. C. Grundmann, W. Ruske, *Chem. Ber.*, 87, 1865 (1954).
17. F. C. Schaefer, I. Hechenbleikner, G. A. Peters, V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1466 (1959).
18. F. Cramer, K. Pawelzik, J. Kupper, *Angew. Chem.*, 68, 649 (1956).
19. A. G. Bayer, *Ber.*, 2, 319 (1869).
20. E. V. Meyer, *J. prakt. Chem.*, 22, 261, 364 (1880).
21. E. V. Meyer, Там же, 26, 337 (1882).
22. E. V. Meyer, Там же, 27, 152 (1883).
23. C. Riess, E. V. Meyer, Там же, 31, 112 (1885).
24. E. V. Meyer, J. Tröger, Там же, 37, 396, 411 (1888).
25. E. V. Meyer, Там же, 38, 336, 584 (1888).

26. E. V. Meyer, Там же, 39, 156, 188, 262 (1889).
27. R. Wache, Там же, 39, 425 (1889).
28. R. Schwarze, Там же, 42, 1 (1890).
29. E. Frankland, H. Kolbe, Lieb. Ann. Chem., 65, 287 (1848).
30. T. L. Cairns, A. W. Larchar, B. C. McKusic, J. Am. Chem. Soc., 74, 5633 (1952).
31. Пат. США 2503999 (1950); С. А., 44, 6445 (1950).
32. K. Yanagiya, M. Yasumoto, M. Kurabayashi, Bull. Chem. Joc. Japan, 46, 2804 (1973).
33. W. Jarre, D. Bieneck, F. Korte, Tetrahedron, 31, 619 (1975).
34. F. C. Schaefer, G. A. Peters, J. Org. Chem., 26, 2778 (1961).
35. W. Ruske, Rev. roum. Chim., 7, 1245 (1962).
36. S. Yanagida, T. Fujita, M. Ohoka, I. Katagiri, S. Komori, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 292 (1973).
37. E. Oikawa, K. Mori, G. Saito, Там же, 39, 1182 (1966).
38. E. H. Зильберман, см. ⁵, стр. 37.
39. S. Yanagida, T. Fujita, M. Oboka, I. Katagiri, M. Miyake, S. Komori, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 303 (1973).
40. C. Grundmann, G. Weisse, S. Seide, Lieb. Ann. Chem., 577, 77 (1952).
41. E. H. Зильберман, Успехи химии, 31, 1309 (1962).
42. E. H. Зильберман, см. ⁵, стр. 376.
43. N. Tscherwen-Iwanoff, J. prakt. Chem., 46, 176 (1892).
44. J. Tröger, Там же, 46, 353 (1892).
45. A. Weddige, M. Körner, Там же, 31, 178 (1885).
46. J. Troger, O. Lüning, Там же, 69, 347 (1904).
47. A. A. Мичурин, Е. А. Сивенков, Е. Н. Зильберман, Изв. ВУЗов СССР, химия и хим. технология, 12, 1534 (1969).
48. Е. Н. Зильберман, Е. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, А. А. Мичурин, Ж. орг. химии, 5, 2143 (1969).
49. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Е. Г. Померанцева, Высокомол. соед., Б13, 179 (1971).
50. K. Wakabayashi, M. Tsunoda, Y. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969).
51. T. R. Norton, J. Am. Chem. Soc., 72, 3527 (1950).
52. Пат. США 2525714 (1950); С. А., 45, 1629 (1951).
53. S. Yanagida, M. Yokoe, I. Ohoka, I. Katagiri, S. Komori, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 306 (1973).
54. Пат. США 3523118 (1975); Chem. Zbl., 100, 10 (1976).
55. Франц. пат. 1554658 (1975); Chem. Zbl., 100, 10 (1976).
56. Франц. пат. 1566876 (1975); Chem. Zbl., 100, 10 (1976).
57. Пат. США 3470176 (1969); С. А., 71, 124513 (1969).
58. Бельг. пат. 714465 (1975); Chem. Zbl., 100, 10 (1976).
59. Англ. пат. 1350806 (1974); С. А., 81, 52126 (1974).
60. H. C. Brown, P. D. Shuman, J. Turnbull, J. Org. Chem., 32, 231 (1967).
61. T. S. Croft, C. E. Snyder, J. Heterocycl. Chem., 10, 943 (1973).
62. W. L. Reilly, H. C. Brown, J. Org. Chem., 10, 943 (1973).
63. Е. Л. Заццева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, Г. И. Браз, Л. Г. Петрова, В. П. Базов, Ж. общ. химии, 34, 2916 (1964).
64. D. D. Coffman, M. S. Raasch, G. W. Rigby, P. C. Barrick, W. Hanford, J. Org. Chem., 14, 747 (1949).
65. R. Otto, Lieb. Ann. Chem., 132, 181 (1864).
66. R. Otto, Ber., 23, 836 (1890).
67. K. Wakabayashi, M. Tsunoda, Y. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 148 (1971).
68. Авт. свид. СССР № 466234 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 13, 55.
69. Заявка Японии 7432867 (1974); С. А., 83, 10157 (1975).
70. Англ. пат. 1399354 (1975); С. А., 83, 147508 (1975).
71. E. Ott, Ber., 52, 661 (1919).
72. E. R. Bissell, R. E. Sprenger, J. Org. Chem., 24, 1147 (1959).
73. A. Weddige, J. prakt. Chem., 33, 76 (1886).
74. O. Paleta, Z. Prochazkova, Coll. Czech. Chem. Commun., 35, 3453 (1970).
75. H. Beckurts, R. Otto, Ber., 10, 263, 2040 (1877).
76. E. T. McBee, O. R. Pierce, R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem., 39, 391 (1947).
77. C. Broche, A. Weddige, J. prakt. Chem., 50, 97 (1894).
78. Герм. пат. 699493 (1940); С. А., 35, 6984 (1941).
79. N. Tscherwen-Iwanoff, J. prakt. Chem., 44, 160 (1891).
80. C. Broche, Там же, 47, 304 (1893).
81. S. Cloez, Lieb. Ann. Chem., 115, 23 (1860).
82. A. W. Hofmann, Ber., 1, 198 (1868).
83. A. Pinner, F. Klein, Там же, 11, 764 (1878).
84. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев, В. Г. Самсонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2105.

85. Заявка Японии 7334890 (1973); С. А., 79, 32111 (1973).
86. R. Scholl, W. Nörr, Ber., 33, 1052 (1900).
87. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН СССР, 139, 605 (1961).
88. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, в сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», М., 1964, стр. 147.
89. V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Kargin, J. Polymer sci., C4, 1009 (1963).
90. Пат. США 3809693 (1973); С. А., 81, 49704 (1974).
91. Пат. США 3839331 (1974); С. А., 82, 16867 (1975).
92. В. П. Зубов, И. Я. Реченская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 8, 795 (1966).
93. Е. Н. Зильберман, Успехи химии, 29, 709 (1960).
94. Д. С. Быстров, Б. К. Назаров, ДАН СССР, 148, 1335 (1963).
95. О. П. Комарова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., A9, 336 (1967).
96. G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, v. 1, Intersci. Publ., N. Y.—London, 1963.
97. A. Lottermoser, J. prakt. Chem., 54, 113 (1896).
98. R. M. Anker, A. H. Cook, J. Chem. Soc., 1941, 323.
99. F. W. Swamer, G. A. Reynolds, C. R. Hauser, J. Org. Chem., 16, 43 (1951).
100. J. J. Ritter, R. D. Anderson, Там же, 24, 208 (1959).
101. M. Kurabayashi, K. Yanagiya, M. Yasumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3413 (1971).
102. W. Z. Heldt, J. Organometall. Chem., 6, 292 (1966).
103. S. F. A. Kettle, L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 1959, 307.
104. S. D. Hamann, Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
105. J. S. Bengelsdorf, J. Am. Chem. Soc., 80, 1442 (1958).
106. A. Pinner, Ber., 22, 1610 (1889).
107. A. H. Cook, D. G. Jones, J. Chem. Soc., 1941, 278.
108. Пат. США 3678049 (1971); С. А., 77, 115074 (1972).
109. S. Ross, M. Finemann, J. Am. Chem. Soc., 72, 3302 (1950).
110. Англ. пат. 1294322 (1972); С. А., 78, 45195 (1973).
111. R. B. Chapas, R. D. Knudsen, R. F. Nystrom, R. H. Snyder, J. Org. Chem., 40, 3746 (1975).
112. H. Lindemann, H. Thiele, Lieb. Ann. Chem., 449, 63 (1926).
113. Заявка Японии 7332892 (1973); С. А., 79, 115634 (1973).
114. M. G. Biedermann, K. Wichmann, Z. Naturforsch., 29b, 360 (1974).
115. Англ. пат. 654656 (1951); С. А., 46, 8682 (1952).
116. F. Kurtzer, J. Chem. Soc., 1949, 3033.
117. H. King, A. Tonkin, Там же, 1946, 1063.
118. Пат. США 2691021 (1954); С. А., 49, 14817 (1955).
119. Пат. США 3706741 (1972); С. А., 78, 72219 (1973).
120. R. Kitawaki, K. Sugino, J. Org. Chem., 25, 1043 (1960).
121. S. Takenaka, T. Sekine, Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, 36, 863 (1968); С. А., 70, 92611 (1969).
122. R. McKee, J. prakt. Chem., 84, 825 (1911).
123. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, Н. П. Анциферова, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1408.
124. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, Н. П. Анциферова, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., B12, 156 (1974).
125. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, Н. П. Анциферова, С. В. Виноградова, ЖВХО им. Менделеева, 19, 472 (1974).
126. Н. П. Анциферова, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1974.
127. В. А. Панкратов, Н. П. Анциферова, Д. Ф. Кутепов, XVIII Конф. по высокомолекулярным соединениям, Тезисы-программа, «Наука», М., 1973, стр. 175.
128. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Научн. конф. по химии и физике полимеров, Тезисы докл., Нальчик, 1973, стр. 10.
129. F. Kuzer, K. Dauraghi-Zadek, Chem. Rev., 67, 107 (1967).
130. W. Weith, Ber., 7, 848 (1874).
131. G. Cimmician, M. Dennstedt, Там же, 16, 64 (1883).
132. W. Madelung, E. Kern, Lieb. Ann. Chem., 427, 26 (1922).
133. N. Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, Oxford Univ. Press, Oxford, 1945, p. 323.
134. N. Groving, A. Holm, Acta Chem. Scand., 19, 1768 (1965).
135. X. Kitanoto, Ф. Танимото, Караку-но Рёки, 25, 58 (1971); РЖХим., 1971, 17Ж353.
136. L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, Z. Phys. Chem., 194, 188 (1944).
137. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Померанцев, Ж. физ. химии, 30, 79 (1956).
138. A. И. Финкельштейн, Опт. и спектроскоп., 5, 264 (1958).

139. W. M. Padgett, J. M. Talbert, W. F. Hamner, *J. Chem. Phys.*, **26**, 959 (1957).
140. A. И. Финкельштейн, Е. Н. Бойцов, Успехи химии, **31**, 1496 (1962).
141. E. Agallidis, H. Fromherz, A. Hartmann, *Ber.*, **71**, 1391 (1938).
142. M. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 339 (1953).
143. Е. Н. Бойцов, А. И. Финкельштейн, Опт. и спектроскоп., **7**, 482 (1959).
144. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Померанцев, Ж. физ. химии, **33**, 1819 (1959).
145. S. Cloez, Lieb. Ann. Chem., **102**, 354 (1857).
146. E. Mulder, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **1**, 62, 191 (1882).
147. J. Pononareff, *Ber.*, **15**, 513 (1882).
148. A. W. Hofmann, I. Olshausen, Там же, **3**, 269 (1870).
149. J. U. Nef, Lieb. Ann. Chem., **287**, 310 (1895).
150. A. Hantzsch, L. Mai, *Ber.*, **28**, 2466 (1895).
151. K. A. Jensen, M. Due, A. Holm, C. Wentrup, *Acta Chem. scand.*, **20**, 2091 (1966).
152. D. Martin, A. Weise, H.-J. Niclas, S. Rackow, *Chem. Ber.*, **100**, 3756 (1967).
153. M. Hara, Y. Odaira, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1641.
154. D. Martin, W. Mucke, *Chem. Ber.*, **98**, 2059 (1965).
155. K. A. Jensen, A. Holm, *Acta Chem. scand.*, **18**, 826 (1964).
156. K. A. Jensen, M. Due, R. Holm, Там же, **19**, 438 (1965).
157. D. Martin, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2829.
158. D. Martin, H.-J. Niclas, D. Habisch, Lieb. Ann. Chem., **727**, 10 (1969).
159. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. Л. Кнуниянц, В. А. Панкратов, М. П. Красуская, ЖВХО им. Менделеева, **16**, 479 (1971).
160. Авт. свид. СССР № 360344 (1970); Бюлл. изобр., **1972**, № 36, 66.
161. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 890.
162. Авт. свид. СССР № 393287 (1971); Бюлл. изобр., **1973**, № 33, 93.
163. Авт. свид. СССР № 481618 (1973); Бюлл. изобр., **1975**, № 31, 83.
164. Авт. свид. СССР № 444790 (1973); Бюлл. изобр., **1974**, № 36, 62.
165. D. Martin, W. M. Brause, *Chem. Ber.*, **102**, 2508 (1969).
166. D. Martin, Z. Chem., **7**, 123 (1967).
167. D. Martin, *Chem. Ber.*, **97**, 2689 (1964).
168. E. Grigat, R. Pütter, Там же, **97**, 3013 (1964).
169. M. Hedayatullah, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 422.
170. В. И. Шевченко, Н. К. Кулибаба, А. В. Кирсанов, Ж. общ. химии, **39**, 1689 (1969).
171. M. Hedayatullah, A. Nunes, *Compt. rend.*, **265**, 1125 (1967).
172. D. Martin, A. Weise, *Chem. Ber.*, **100**, 3747 (1967).
173. E. Grigat, R. Pütter, *Angew. Chem.*, **79**, 219 (1967).
174. D. Martin, A. Weise, *Chem. Ber.*, **100**, 3736 (1967).
175. E. Grigat, R. Pütter, Там же, **97**, 3012 (1964).
176. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Деп. ВИНИТИ № 6457-73 (1973); РЖХим., **1974**, 1C157.
177. А. Г. Пучин, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1974.
178. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. Г. Пучин, XVIII Конф. по высокомолекулярным соединениям, Тезисы-программа, «Наука», М., 1973, стр. 175.
179. Пат. ФРГ 1190184 (1965); С. А., **63**, 5849 (1965).
180. Пат. ФРГ 1183507 (1964); С. А., **62**, 14705 (1965).
181. D. Martin, A. Weise, *Chem. Ber.*, **99**, 3367 (1966).
182. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ДАН СССР, **212**, 1353 (1973).
183. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, VI Всесоюзн. конф. по калориметрии, 1973, Расшир. тезисы докл. «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 128.
184. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. В. Коршак, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., **B17**, 282 (1975).
185. В. В. Коршак, А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1976**, 433.
186. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **A19**, 1042 (1977).
187. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Д. Мартин, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, VII Всесоюзн. конф. по калориметрии, Расшир. тезисы докл., ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1977, стр. 133.
188. Z. M. Frenkel, V. V. Korschak, A. K. Boneckaja, V. A. Pankratov, S. V. Vinogradova, M. A. Kravtschenko, J. prakt. chem., **318**, 923 (1976).
189. Z. M. Frenkel, V. V. Korschak, A. K. Boneckaja, V. A. Pankratov, S. V. Winogradova, M. A. Kravtschenko, II Internationales mikrosymposium «Fortschritte auf dem Gebiet der ionischen Polimerisation», Reinhardtsbrunn, 1975, с. 11.
190. Пат. США 3694410 (1972); РЖХим., **1973**, 16C378.
191. R. R. Schmidt, *Chem. Ber.*, **98**, 334 (1965).

192. M. Kuhn, R. Mecke, Там же, 94, 3016 (1961).
193. E. Allenstein, A. Schmidt, Spectrochim. Acta, 20, 1451 (1964).
194. E. Allenstein, P. Quis, Chem. Ber., 97, 3162 (1964).
195. В. А. Панкратов, Ц. М. Френкель, С. В. Виноградова, Л. И. Комарова, В. Б. Бондарев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим. 1974, 1414.
196. Б. В. Лебедев, Б. М. Арон, Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 2694 (1975).
197. M. Hedayatullah, L. Denivelle, Compt. rend., 256, 4029 (1963).
198. M. Hedayatullah, L. Denivelle, Там же, 258, 606 (1964).
199. M. Hedayatullah, L. Denivelle, Там же, 260, 2839 (1965).
200. M. Hedayatullah, L. Denivelle, Там же, 260, 3985 (1965).
201. Пат. ФРГ 1178421 (1964); С. А., 62, 2739 (1965).
202. J. U. Nef, Lieb. Ann. Chem., 287, 265 (1896).
203. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, IV Aufl., Bd. 9. George — Thieme — Verlag, Stuttgart, 1955, S. 807.
204. N. Ahmad, N. A. Warsi, Pakistan J. sci. and ind. Res., 15, 157 (1972).
205. A. Hofmann, Ber., 18, 2196 (1885).
206. J. Obermeyer, Там же, 20, 2918 (1887).
207. A. Hantzsch, H. Schwaneberg, Там же, 61, 1776 (1928).
208. T. S. Wavcett, R. D. Lipscomb, J. Am. Chern. Soc., 86, 2576 (1964).
209. Y. Kodama, T. Sekiba, T. Ito, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 22, 567 (1964); С. А., 61, 9160 (1964).
210. Y. Kodama, Там же, 21, 525 (1963); С. А., 59, 8748 (1963).
211. Англ. пат. 942545 (1963); С. А., 60, 10700 (1964).
212. Пат. ФРГ 1109697 (1961); С. А., 56, 8730 (1962).
213. Швейц. пат. 396020 (1965); С. А., 64, 15901 (1966).
214. E. M. Smolin, L. Rapoport, См.¹, p. 50.
215. В. И. Мур, Успехи химии, 33, 182 (1964).
216. М. А. Ландau, Н. К. Малинин, Ж. физ. химии, 39, 779 (1965).
217. Заявка ФРГ 2449647 (1975); С. А., 83, 97389 (1975).
218. Н. К. Малинин, Ю. Ш. Матрос, Г. Ф. Витнов, М. Г. Слинко, В. И. Тимошенко, В. Г. Горский, Хим. пром-сть, 47, 488 (1971).
219. A. A. Woolf, J. Inorg. Nucl. Chim., 3, 285 (1956).
220. Пат. ФРГ 1190000 (1964); С. А., 62, 14220 (1965).
221. Пат. ФРГ 1179213 (1964); С. А., 62, 1675 (1965).
222. Пат. ФРГ 1193955 (1965); С. А., 63, 18125 (1965).
223. Н. К. Малинин, М. Г. Слинко, Ю. Ш. Матрос, В. Г. Горский, ДАН СССР, 199, 146 (1971).
224. Пат. США 3789021 (1974); С. А., 80, 149317 (1974).
225. Пат. США 3867382 (1975); С. А., 83, 58887 (1975).
226. Пат. США 3654447 (1972); С. А., 77, 75220 (1972).
227. Швейц. пат. 529148 (1973); С. А., 78, 72218 (1973).
228. Заявка Японии 7332893 (1973); С. А., 79, 32110 (1973).
229. F. Wolf, P. Renger, Z. Chern., 12, 293 (1972).
230. F. Wolf, P. Renger, Там же, 13, 31 (1973).
231. Пат. США 3257399 (1966); С. А., 65, 13739 (1966).
232. E. M. Smolin, L. Rapoport, См.¹, p. 62.
233. Пат. США 2541053 (1951); С. А., 45, 5887 (1951).
234. Пат. США 3763157 (1974); С. А., 80, 27305 (1974).
235. Пат. США 3077499 (1962); С. А., 59, 5022 (1963).
236. A. R. Humphries, G. R. Nicholson, J. Chem. Soc., 1957, 2429.
237. J. Hechenbleikner, J. Am. Chern. Soc., 76, 3032 (1954).
238. C. Grundmann, Chem. Ber., 97, 3262 (1964).
239. Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович, В. П. Базов, К. И. Сакодынский, Ж. общ. химии, 33, 1939 (1963).
240. С. Н. Пазенко, Т. Н. Лебедева, Укр. хим. ж., 29, 1192 (1963).
241. Герм. пат. 682391 (1939); Chem. Zbl., 110, 4355 (1939).
242. H. R. Nyquist, B. Wolfe, J. Org. Chern., 39, 2591 (1974).
243. Пат. ФРГ 1211215 (1966); С. А., 64, 160341 (1966).
244. K. Wakabayashi, M. Tsunoda, Y. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2931 (1969).
245. A. Fava, The Chemistry of Organic Sulfur Compounds, ed. N. Kharasch, Pergamon Press, 1966, p. 2, 73.
246. E. Grigat, R. Putter, Chem. Ber., 99, 958 (1966).
247. Заявка Японии 7229381 (1973); С. А., 78, 16231 (1973).