

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 ( $X=H, R, Ar, >N, NO, RO, ArO, HS, RS, Hal$ ). Эта реакция широко используется в последние годы как в препаративной 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-трис-(Алкокси)-1,3,5-триазины из алкилцианатов	1830
VIII. 2,4,6-трис-(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, меламина, 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 каталитических систем и т. п. Кроме того, большой цикл работ связан с синтезом высокотепло- и термостойких полимеров на основе  $N\equiv C$ -содержащих мономеров.

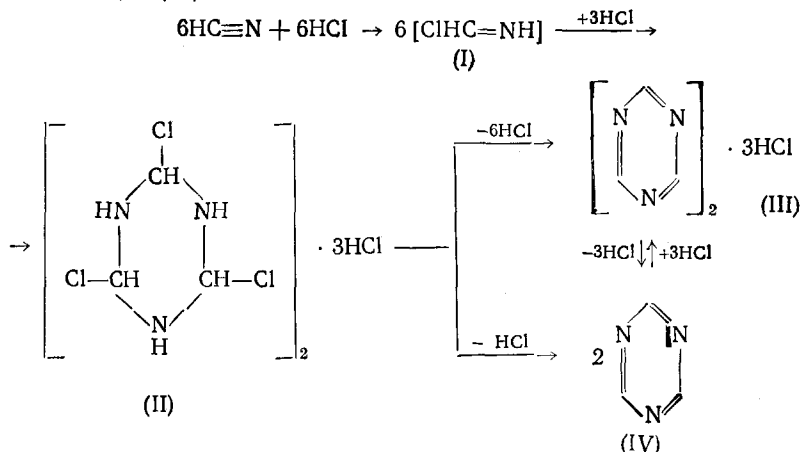
В ряде опубликованных ранее обзоров и монографий<sup>1-5</sup>, содержащих сведения о 1,3,5-триазинах, реакции циклотримеризации уделено мало внимания; большинство этих обзоров опубликовано 15—20 лет назад и не отражает достижений последних лет.

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, R<sub>2</sub>N, Hal). Сведения, касающиеся условий проведения реакций циклотримеризации того или иного класса соединений, обобщены в таблицах. Основное внимание уделено 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 обзоров<sup>6-8</sup> 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.<sup>9, 10</sup>. Это соединение было получено Нефом<sup>11</sup> 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 Грудман и Кройтцбергер<sup>12</sup>. 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%<sup>9, 12, 13</sup>.

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

\* Кройтцбергер в более поздней работе<sup>4</sup> приписывает аддукту (I) структуру  $[\text{HC}\equiv\text{NH}]^+\text{Cl}^-$ .

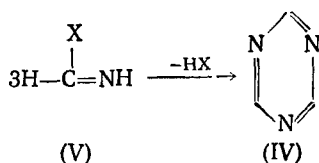


ТАБЛИЦА 1

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

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

## 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 (R—CN) предпринимались неоднократно<sup>19—29</sup>, однако число работ, в которых удалось успешно осуществить эту реакцию, невелико. Так, в случае действия сильных оснований на алкилнитрилы происходит депротонирование α-СН-связи и затем присоединение следующих молекул нитрила с образованием аминоксипримидиновых циклов<sup>19—29</sup>.

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

ТАБЛИЦА 2

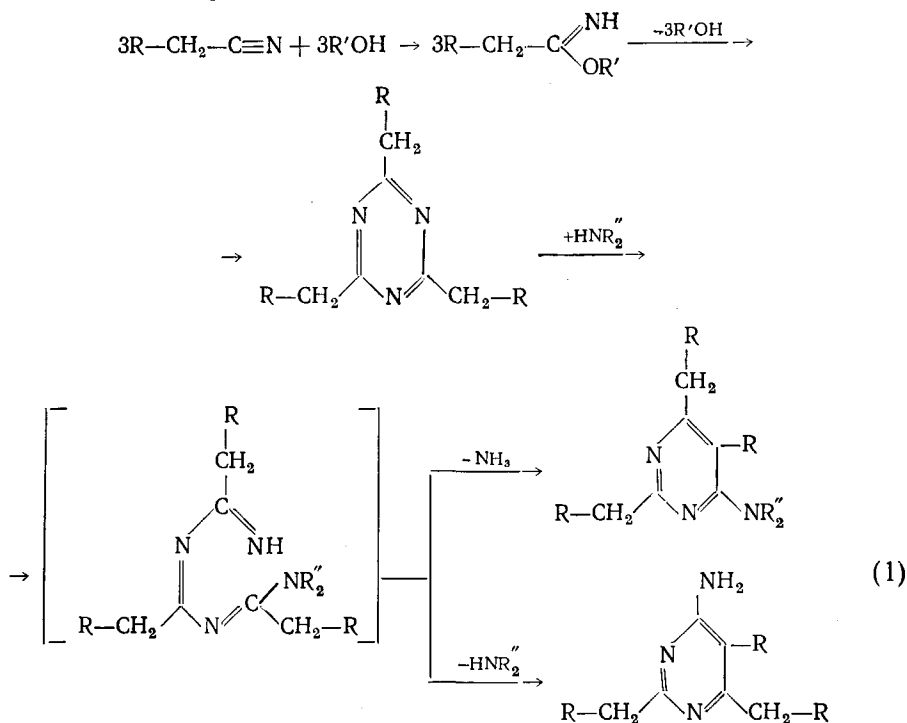
## 2, 4, 6-Триалкил-1, 3, 5-триазины из незамещенных алкилнитрилов (R—CN)

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

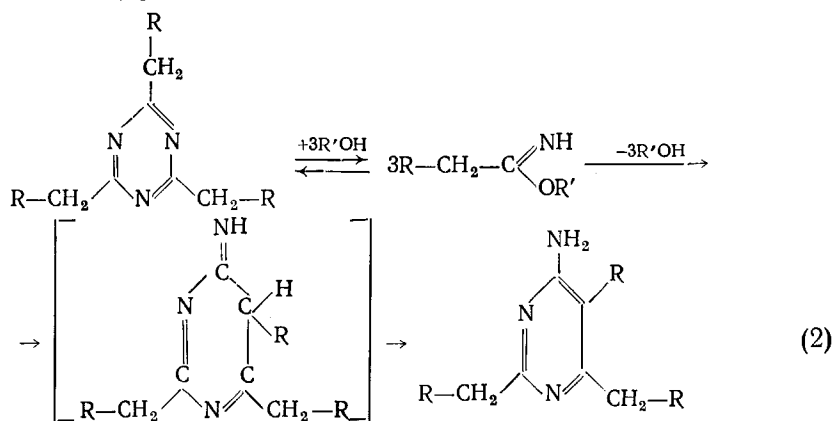
\* В качестве катализатора был использован метанол.

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

тате перегруппировки 1,3,5-триазина<sup>30</sup>. В работе<sup>32</sup> предложен следующий механизм этой реакции:



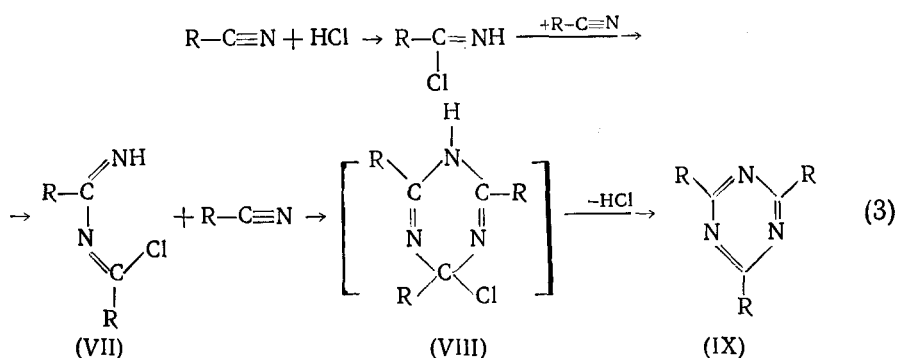
Перегруппировка 1,3,5-триазинов в соответствующие 4-аминопиримидины наблюдалась<sup>33</sup> и в отсутствие аминов при 9000 атм и 200°. Авторы объясняли эту реакцию следующей схемой:



В качестве доказательства образования промежуточного иминоэфира авторы<sup>33</sup> выделили 2-замещенные бензимидазолы при добавлении в реакционную смесь *o*-фенилендиамин.

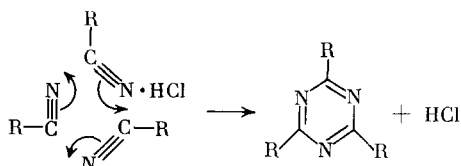
Здесь следует заметить, что образование 4-аминопиримидинов может происходить как через промежуточную стадию из 1,3,5-триазинов (согласно схемам (1) и (2)), так и непосредственно из исходных соединений. В случае кислого катализа синтеза 1,3,5-триазинов из иминоэфиров образования 4-аминопиримидинов не наблюдалось<sup>34</sup>.





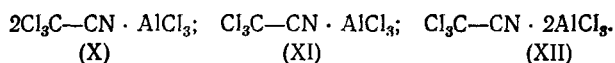
Затем, по мнению авторов<sup>40</sup>, происходит циклоприсоединение 1 моля нитрила к аддукту (VII) с образованием 4-хлор-1,4-дигидро-2,4,6-триалкил-1,3,5-триазина (VIII), который спонтанно дегидрогалогенируется до 1,3,5-триазина (IX) (см. схему (3)). Однако обработка  $2\text{CCl}_3\text{CN} \cdot \text{HCl}$  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-триазина<sup>40</sup>.

Зильберман<sup>41, 42</sup> 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 кислота<sup>47</sup>, кислоты Льюиса<sup>47-49</sup> и комплексы кислот Льюиса с галогенводородами<sup>50-53</sup>, причем последние являются лучшими катализаторами циклотримеризации. Зильберман и др.<sup>48</sup> описали синтез 2,4,6-трис-(трихлорметил)-1,3,5-триазина при 100° из комплексов (X) — (XII) (см. табл. 3):



Авторы<sup>48</sup> показали, что повышение температуры до 140—150° приводит к образованию полимеров, гексахлорэтана и дициана в различных соотношениях. Из дихлорацетонитрила также образуются полимерные продукты<sup>49</sup> при 100° в присутствии  $\text{AlCl}_3$ .

Описано большое число возможных катализаторов циклотримеризации фторсодержащих нитрилов в 1,3,5-триазины; к ним относятся: окислы металлов<sup>54, 55</sup> ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ); соли серебра и фториды<sup>56</sup> ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgClO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgSO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgBF}_4$  и  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{ThF}_2$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{VF}_5$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NiF}_2$ ); металлоорганические соединения<sup>57</sup> (например,  $(n\text{-C}_8\text{H}_9)_3\text{SbO}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ ), а также ами-

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

R	Условия реакции					Выход, вес. %	Ссылки
	катализатор	<i>p</i> , атм	<i>T</i> , °C	растворитель	время реакции, час		
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> ( <i>n</i> = 3, 4, 5)	галогениды Cu, Zn, Fe	—	0—50	—	—	—	69
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> ( <i>n</i> = 3, 4, 5)	—	500	0—50	—	—	—	69
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> ( <i>n</i> = 3, 4, 5)	<i>hν</i>	—	0—50	—	—	—	69
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub><i>n</i></sub> ( <i>n</i> = 3, 4, 5)	HCl	—	0	этанол	8	73	70
$  \begin{array}{c}  (\text{CH}_3)_3\text{C} \\    \\  \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2  \end{array}  $	CH <sub>3</sub> COOH	—	—	—	72	73	70
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	HCl	—	—	—	2—4 недели	~96	71
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CO <sup>a</sup>	HCl; HBr	—	—	—	—	—	43, 45, 46
Cl <sub>2</sub> HC	AlCl <sub>3</sub>	—	50—70	—	6	20	49
Cl <sub>2</sub> HC	HCl	0—0,5	—	—	18—20	—	72
F <sub>3</sub> C	—	42—70	300	—	16	31	62
CF <sub>3</sub>	—	—	300	—	120	48	62
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub>	—	117—139	350—400	—	130	8	62
CF <sub>3</sub> -(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub> /HCl	—	22—60	—	20	~50	74
CF <sub>2</sub> Cl-CFCl	AlCl <sub>3</sub> /HCl	в	100	—	16	25	74
CF <sub>2</sub> Cl-CFCl	NH <sub>3</sub>	—	165—175	—	20	88	61
CF <sub>2</sub> H-CF <sub>2</sub> -O-(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	—	150	—	19	80	61
HCFCl-CF <sub>2</sub> -O-(CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
$  \begin{array}{c}  \text{CF}_2-\text{CF}_2 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{O} \quad \quad \text{N}-(\text{CF}_2)_2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CF}_2-\text{CF}_2  \end{array}  $	NH <sub>3</sub>	—	150	—	14	88	61
CH <sub>3</sub> -CCl <sub>2</sub>	HCl	—	25	—	несколько месяцев	—	75

$CH_3-CCl_2$	—	7000—8000	100	метанол	18	74	30,31
$CH_3-CCl_2$	—	7000—8000	125	бутанол-1	18	8	30,31
$CCl_3$	$HCl^a$	—	—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 <sup>e</sup>	—	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
$CCl_3$	$AlCl_3/HCl; AlBr_3/HCl$	—	—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

<sup>a</sup> См. также<sup>40,73</sup>.

<sup>б</sup> Повышение температуры до 100—130°, а также высокая концентрация  $AlCl_3$  способствуют образованию полимеров.

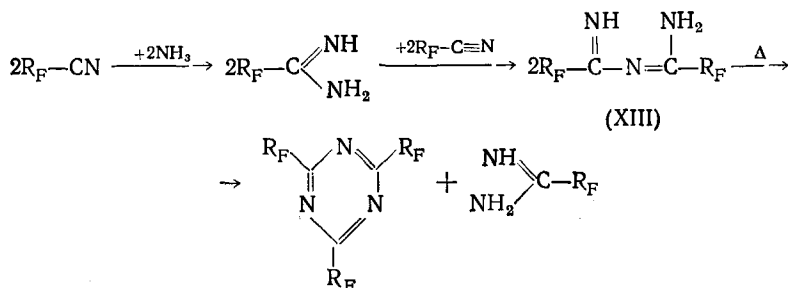
<sup>в</sup> Реакция проводилась в автоклаве.

<sup>г</sup> См. также<sup>73,77,78</sup>.

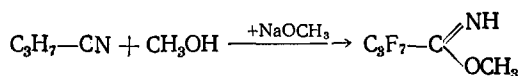
<sup>д</sup> См. также<sup>43,77,79</sup>.

<sup>е</sup> При температуре ниже 80° основным продуктом реакции является  $(CCl_3CONH_2)_2SO_2$ .

нооксиды<sup>58</sup>. Катализатором циклотримеризации фторсодержащих нитрилов ( $R_F-CN$ ) \* является также аммиак, который катализирует эту реакцию как при повышенном<sup>59</sup>, так и при нормальном давлении<sup>59-62</sup>. Предполагается, что при нормальном давлении реакция протекает через образование имидоиламидинов (XIII)<sup>59, 60</sup>:

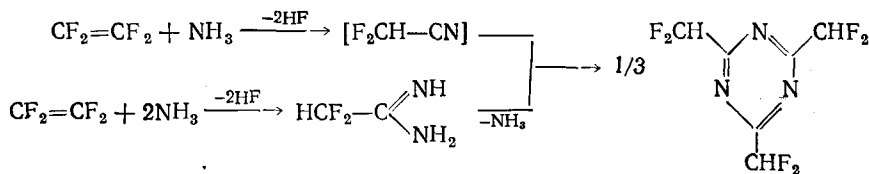


Образование 1,3,5-триазинов из фторированных алкилнитрилов<sup>63</sup>, а также из 1,1-дихлорпропионитрила<sup>30</sup>, при повышенном давлении в присутствии спиртов может проходить через стадию иминоэфиров:



При давлении 70—140 атм фторированные алкилнитрилы тримеризуются и без катализаторов<sup>62</sup>. В работе<sup>62</sup> описана циклотримеризация гексафторпропионитрила при нормальном давлении и в отсутствие катализаторов, что является еще одним свидетельством высокой электрофильности нитрильной группы перфторированных алкилнитрилов.

Имеются также сообщения<sup>63-67</sup> 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 соответственно<sup>65-67</sup>. Описана<sup>64</sup> реакция образования фторированного триазина через промежуточную стадию образования амидаина:

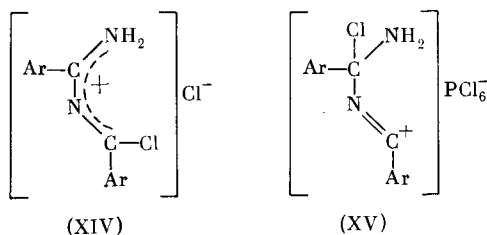


При действии хлора или брома на 1,2,2,2-тетрафторпропионитрил получены 2,4,6-трис-[1-хлор (или бром)-тетрафторэтил]-1,3,5-триазины<sup>68</sup>.

\*  $R_F = R'_F O - \left[ \begin{array}{cc} CF_3 & F \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ F & F \end{array} O - \right] - \begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ C- \\ | \\ F \end{array}$ ;  $R'_F = CF_3-$ ,  $Hal (CF_2)_m$ ,  $H (CF_2)_m-$ , где  $m = 1-8$ ,  $n = 1-20$ ;  $T = 300-350^\circ$ ;  $p = 49-63$  атм.

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

2,4,6-Трифенил-1,3,5-триазин (киафенин) впервые был выделен<sup>81</sup> при реакции хлористого бензоила с цианистым калием. Циклотримеризацией бензонитрила в присутствии металлического натрия это соединение впервые было получено<sup>82</sup> в 1868 г. Позднее в 1878 г.<sup>83</sup> 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  $HSO_3Cl$ <sup>84</sup> при мольном соотношении  $HSO_3Cl : C_6H_5CN$ , 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 бензонитрилом<sup>39</sup>, однако при совместном действии на нитрилы  $HCl$  с кислотами Льюиса триарилтриазины образуются с высокими выходами<sup>53, 85</sup>. Авторы работы<sup>53</sup> 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:



Гексахлорфосфонат (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 образоваться<sup>39</sup> при пиролизе (XIV).

В ряде работ<sup>50, 53, 86-91</sup> в качестве катализаторов циклотримеризации арилнитрилов использовались кислоты Льюиса ( $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $PCl_5$ ,  $ZnCl_2$ ,  $TiCl_4$ ). При этом отмечена значительно более низкая каталитическая 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.<sup>87-89</sup>. Такое различие в каталитической активности объясняется изменением структуры комплексов\* арилнитрилов с кислотами Льюиса<sup>6, 92-94</sup>.

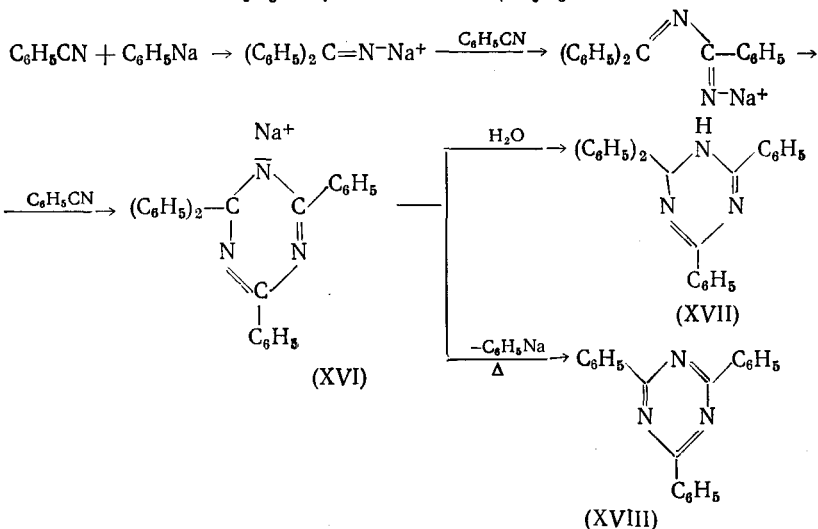
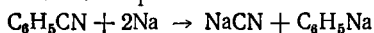
В работах<sup>87-89, 92, 95</sup> показано, что при нагревании комплексов бензонитрила с кислотами Льюиса, в зависимости от выбранных условий (температуры, природы комплексов, добавок промоторов и т. п.), могут быть получены трифенилтриазин или линейный полимер азометиновой структуры.

В работе<sup>50</sup> указано, что чистые кислоты Льюиса практически не катализируют реакцию циклотримеризации нитрилов, и только добавки

\* О строении комплексов нитрилов с кислотами Льюиса см. также<sup>96</sup>, стр. 571, 583

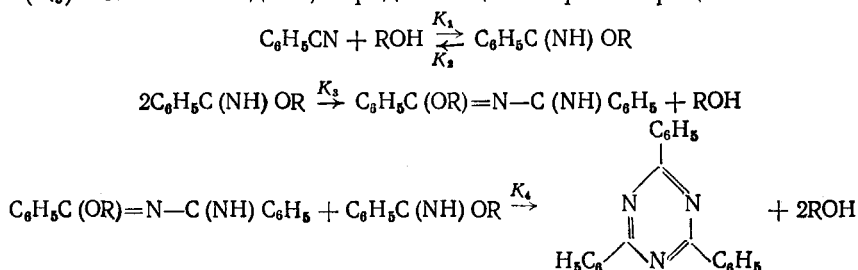
сокатализаторов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  и др.) резко увеличивают активность кислот Льюиса (см. ниже).

Подробно изучены реакции, протекающие при тримеризации бензонитрила под действием оснований<sup>97-100</sup>. 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)<sup>100</sup>. При нагревании (XVI) в высококипящих растворителях (ксилол или нитробензол)<sup>99</sup> выделен 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазин (XVIII). Отщепление натрийфенила ускоряется пропусканием через реакционную смесь  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  или добавкой бензонитрила:



Циклотримеризация арилнитрилов<sup>30, 31, 33, 43</sup> и гетероциклических нитрилов<sup>33</sup>, катализируемая аминами и спиртами под высоким давлением, протекает аналогично циклотримеризации алкилнитрилов, описанной выше.

Установлено<sup>101</sup>, 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  $\alpha$ -разветвленность спиртового радикала затрудняют эту реакцию:  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \approx n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \approx n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} \approx \text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ . 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-трифенилпиримидин<sup>98</sup>.

ТАБЛИЦА 4

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

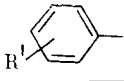
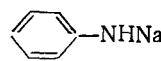
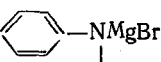
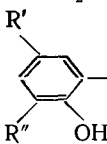
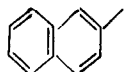

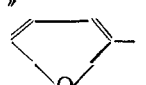
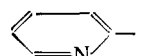
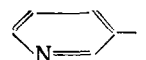

R	Условия реакции					Выход, вес. %	Ссылки
	катализатор	p-10 <sup>-3</sup> , атм	T, °C	растворитель	время реакции, час		
							
R' = H	HCl	—	100—105	—	—	следы	53
H	HCl	—	—	этанол	24—48	—	106
H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	24	—	83
H	HSO <sub>3</sub> Cl	—	0	—	12	40	107
H	HSO <sub>3</sub> Cl	—	0—5	—	12—24	~88	84
H	AlCl <sub>3</sub>	—	140—160	—	6	—	86
H	PCl <sub>5</sub>	—	~100	—	240	40	53
H	PCl <sub>5</sub> /HCl; PBr <sub>5</sub> /HCl; SbCl <sub>5</sub> /HCl	—	100	—	24	98	85
H	PCl <sub>5</sub> /HCl	—	100—105	—	24	98	53
H	SbCl <sub>5</sub> /HCl *	—	100—105	—	24	62	53
H	PBr <sub>5</sub> /HCl	—	100—105	—	24	20	53
H	AlCl <sub>3</sub> /HCl	—	100—105	—	24	18	53
H	SnCl <sub>4</sub> /HCl	—	100—105	—	24	21	53
H	FeCl <sub>3</sub> /HCl; ZnCl <sub>2</sub> /HCl	—	100—105	—	24	13	53
H	Na **, CO <sub>2</sub> или SO <sub>2</sub>	—	80	бензол, ксилол	27	~23	100
H	NaN	—	70—85	бензол, нитробензол, ксилол	—	14	99
H	NaN	—	70—200	бензол, нитробензол	~6	14	99
H	 -NHNa	—	35—190	эфир	2	12	99
H	 -NMgBr	—	142	n-бутиловый эфир	12	~21	99
H	CH <sub>3</sub>	—	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) <sub>5</sub> ; Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	—	~190	—	не-сколь-ко часов	—	103
H	Ni, CH <sub>3</sub> COOH	—	~190	—	48	3	
4-CH <sub>3</sub> O	PCl <sub>5</sub> /HCl	—	~100	нитробензол	120	8	53
2-CH <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> Cl	—	0	—	48	—	107
2-CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	37,5	350	—	16***	100	105
2-CH <sub>3</sub>	—	50	480	—	6***	50	105
3-CH <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> Cl	—	0	—	12	—	105
3-CH <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub> /HCl *	—	~100	—	120	63	53
3-CH <sub>3</sub>	—	50	545	—	7***	100	105
4-CH <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> Cl	—	0	—	12	—	107
4-CH <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub> /HCl	—	100—105	—	90	60	105
4-CH <sub>3</sub>	—	50	500	—	6***	~100	105

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

R	Условия реакции					Выход, вес. %	Ссыл- ки
	катализатор	$p \cdot 10^{-3}$ , атм	T, °C	растворитель	время реак- ции, час		
4-CH <sub>3</sub>	—	38,5	350	—	16***	30	105
4-Cl	HSO <sub>3</sub> Cl	—	0	—	12	—	107
2-CN	кислота	—	235	—	20	45	109
3-CN	ZnCl <sub>2</sub>	—	360	—	25***	100	91
3-CN	ZnCl <sub>2</sub>	—	420	—	2	89	91
3-CN	ZnCl <sub>2</sub>	—	275	—	4	38	90
3-CN	PCl <sub>5</sub>	—	250	—	9	—	90
3-CN	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	250	—	5	52	90
3-CN	—	—	285	пирролидон-2	24	46	108
4-CN	AlCl <sub>3</sub> /HCl	—	100—105	нитробензол	120	26	53
4-CN	PCl <sub>5</sub> /HCl	—	100—105	нитробензол	120	34	53
4-CN	ZnCl <sub>2</sub>	—	270	—	5	64	90
4-CN	—	—	285	пирролидон-2	24	50	108
4-NO <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub> /HCl	—	100—105	нитробензол	120	16	53
4-NO <sub>2</sub>	PCl <sub>5</sub> /HCl	—	100—105	нитробензол	120	62	53
							
R' = H, Cl, Br; R'' = H	—	—	160—180	—	2—3	—	110
R' = H, R'' = CN; R' = CN, R'' = H	—	—	153	N, N-дими- тиланилин	1	—	111
R' = NO <sub>2</sub> , R'' = H	—	—	расплав	—	—	—	112
R', R'' = Br	—	—	расплав	—	—	—	112
	PCl <sub>5</sub> /HCl *	—	100—105	нитробензол	120	22	53
	—	8—10	200	пиперидин	—	90	33
То же	—	8—10	200	тетрамети- ленсульфон	—	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
То же	SnCl <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-6}$	320	—	—	15	114
»	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	****	220	этанол	22	90	114

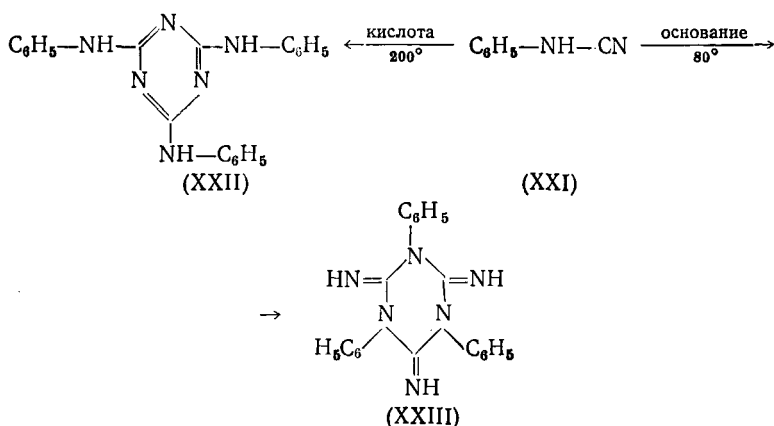
\* В качестве побочных продуктов образуются хлорированные 1,3,5-триазины.

\*\* Натрийфенил является активным катализатором, он был использован для циклотримеризации бензонитрила также в работах<sup>71,80,81</sup>.

\*\*\* Указана продолжительность реакции в минутах.

\*\*\*\* Реакция проводилась в автоклаве.

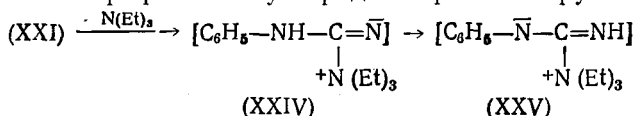




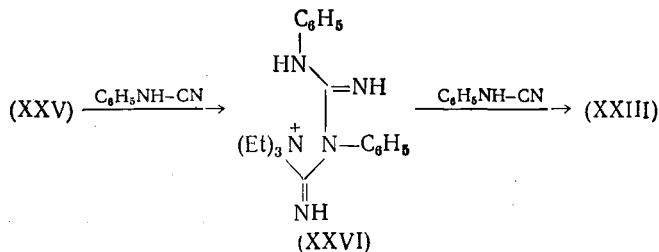
Так, при циклотримеризации (XXI) в расплаве в мягких условиях (20—80°) получается (XXIII), в то время как при 200° в основном образуется нормальный продукт (XXII)<sup>123</sup>. Строение конечного продукта циклотримеризации (XXI) определяется также природой катализатора. В присутствии кислот Льюиса ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  и др.) образуется (XXII), а при действии основных катализаторов (триэтиламин, пиридин, трифенилфосфин и др.) — изоформа (XXIII).

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

Каталитическое воздействие триэтиламина на реакцию циклотримеризации (XXI) приводит, по-видимому, к образованию комплекса (XXI) с  $(\text{Et})_3\text{N}$  в результате нуклеофильной атаки атомом азота третичного амина электрофильного углерода нитрильной группы:

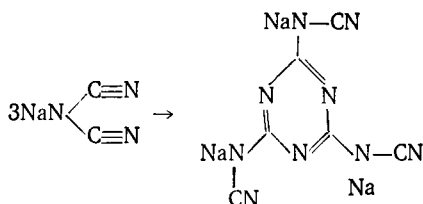


Из двух таутомерных структур (XXIV) и (XXV) последняя, вероятно, является более устойчивой. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии, так как по мере прибавления триэтиламина к раствору (XXI) в толуоле в спектре смеси уменьшается полоса поглощения при  $2230\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний  $\text{N}\equiv\text{C}$ -связи цианамидов<sup>129</sup>, и появляется полоса  $2130\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям карбодимидной группы<sup>129</sup>. Далее, по-видимому, комплекс (XXV) присоединяет еще две молекулы (XXI), образуя через переходное состояние (XXVI) трифенилизомеламин (XXIII)<sup>125</sup>:



Впервые тримеризацию дизамещенных цианамидов описал Вейт<sup>130</sup> при получении гексафенилмеламина реакцией дифениламина с хлорцианом, которая должна протекать через промежуточную стадию образования дифенилцианамидов. Действием хлорциана на пиррол был получен также 2,4,6-три-(пирролил-1)-1,3,5-триазин<sup>131</sup>.

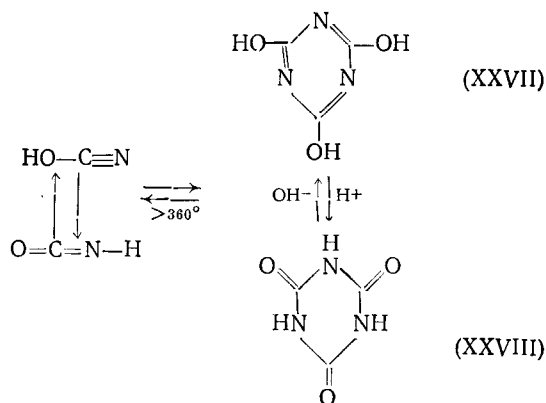
Нагреванием натриевой соли дигидроцианамидов получена тринатриевая соль 2,4,6-трис-(цианамидо)-1,3,5-триазина<sup>132</sup>:



Изучены кинетические закономерности циклотримеризации N-этилфенилцианамидов<sup>126</sup> 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 обнаружено<sup>126</sup>.

## VI. ЦИАНУРОВАЯ КИСЛОТА ИЗ ЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

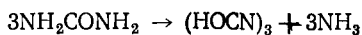
Циановая кислота находится в таутомерном равновесии с изоциановой кислотой, чем определяется возможность существования двух форм ее тримеров: енольной (XXVII) и кето-формы (XXVIII):



При полимеризации циановой кислоты кроме циануровой кислоты образуется также циамелид<sup>133-135</sup> — 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 кислота<sup>135</sup>, которая деполимеризуется при температуре около  $360^\circ$ .

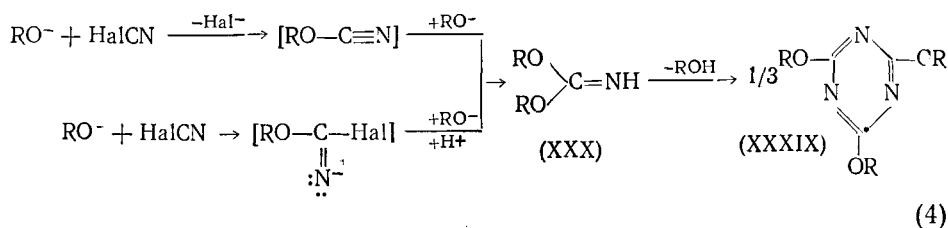
Исследование спектров комбинационного рассеяния циануровой кислоты в твердом состоянии показало, что она находится в кето-форме<sup>136</sup>. Это подтверждено также многочисленными исследованиями ИК-спектров<sup>137-140</sup>. В растворах содержание той или иной формы циануровой кислоты определяется величиной рН среды. Так, в насыщенном водном растворе<sup>141</sup> содержание енольной формы при 20° составляет 5,6%, в сильно щелочной среде тример находится в енольной форме, а в кислой среде (рН < 6) преобладает кето-форма<sup>142-144</sup>. Преобладание кето-формы циануровой кислоты в нейтральных растворах и твердом состоянии может быть объяснено тем, что потеря  $\pi$  —  $\pi$ -сопряжения в значительной степени компенсируется сильным  $n$  —  $\pi$ -сопряжением, что делает кето-форму энергетически более выгодной структурой.

В литературе<sup>1, 135</sup> описан ряд других способов синтеза циануровой кислоты кроме циклотримеризации циановой кислоты (см.<sup>2</sup>, стр. 26). Основной, используемый в промышленных масштабах, способ основан на пиролизе мочевины:

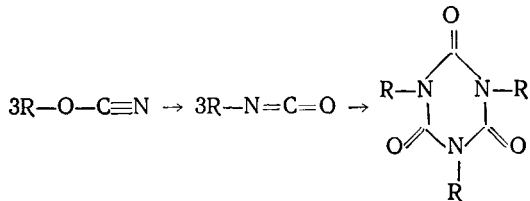


#### VII. 2,4,6-трис-(АЛКОКСИ)-1,3,5-ТРИАЗИНЫ (ТРИАЛКИЛЦИАНУРАТЫ) ИЗ АЛКИЛЦИАНАТОВ

Триалкиловые эфиры циануровой кислоты (XXXIX) впервые получили при попытках синтеза алкилцианатов из алкоколятов и галогенцианов<sup>145-148</sup>. Промежуточным продуктом является иминоэфир угольной кислоты (XXX), который по предположению Нефа<sup>149</sup> образуется непосредственно из аниона иминоэфира хлоругольной кислоты. По мнению авторов работы<sup>150</sup>, 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<sup>151, 152</sup>, а кислоты Льюиса и облучение светом с длиной волны  $\leq 250$  нм способствуют изомеризации их в алкилизотиоцианаты<sup>153</sup>. Уже при попытке перегонки при нормальном давлении или при нагревании в растворителях алкилцианаты изомеризуются в изоцианаты<sup>154-157</sup>, которые в свою очередь частично тримеризуются с образованием изоциануратов:

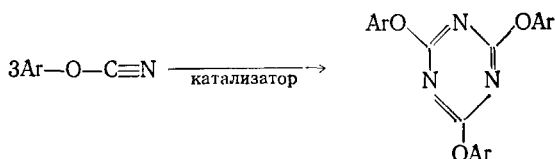


Скорость этой изомеризации зависит от полярности растворителя и способности его сольватировать катионы. Растворители, исследованные

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

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

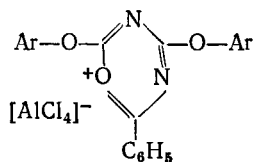
Арилцианаты легко тримеризуются в присутствии катализаторов до 2,4,6-трис(арилокси)-1,3,5-триазинов (см. табл. 5):



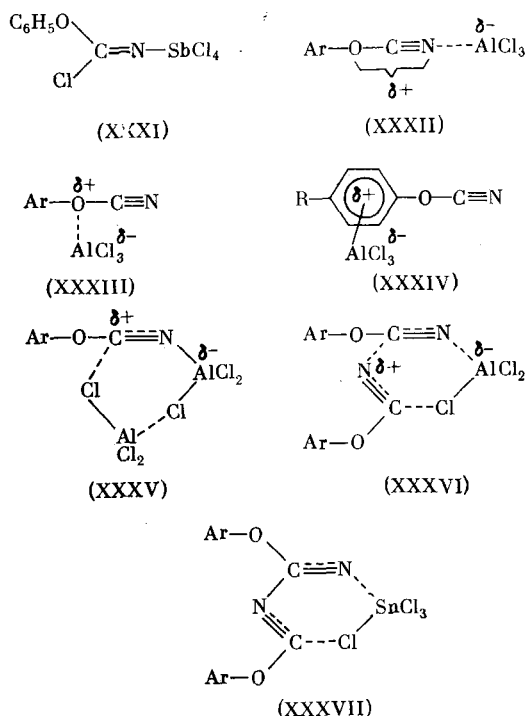
В отличие от алкилцианатов арилцианаты не изомеризуются в изоцианаты. Атом кислорода NCO-группы находится в резонансном взаимодействии с ароматическим ядром<sup>165</sup> ( $\sigma_{\text{R}}^{\text{O}} = -0,27$ ), что стабилизирует C—O-связь.

Активными катализаторами тримеризации арилцианатов являются протонные и апротонные кислоты<sup>7, 158, 166–180</sup> и основания<sup>157, 166–168, 173, 175–181</sup>, их смеси<sup>176</sup>, комплексы переходных металлов<sup>176–178, 182–190</sup> и др.<sup>176</sup>. Некоторые предположения о механизме катализа этой реакции кислотами Льюиса ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ , эфиром  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) сделаны Мартиным и Вайзе<sup>172</sup> при ИК-спектроскопическом исследовании комплексов арилцианатов с кислотами Льюиса. Так, если эфират  $\text{BF}_3$  не вызывает изменений в структуре фенолцианата, то  $\text{SbCl}_5$  образует в растворе хлористого метилена комплексное соединение структуры (XXXI). На основании смещения полосы поглощения NCO-группы в ИК-спектре и появления нескольких новых полос в области  $1700\text{—}700\text{ см}^{-1}$  было сделано предположение о возможности образования структур типа (XXXII)—(XXXVI). Для комплекса  $\text{ArOCN—SnCl}_4$  предложена структура (XXXVII). Характер участия комплексов (XXXII)—(XXXVII) в тримеризации пока не выяснен<sup>172</sup>.

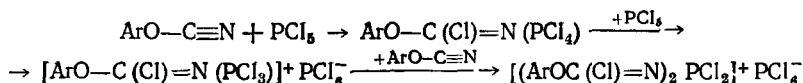
Комплекс  $\text{AlCl}_3$  — бензоилхлорид<sup>174</sup> вызывает особенно быструю тримеризацию арилцианатов, протекающую, вероятно, с образованием в качестве промежуточного соединения 2-фенил-4,6-бис-(арилокси)-3,5-диаза-пирилюмтетрахлоралюмината<sup>191</sup>:



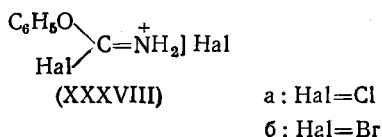
Это промежуточное соединение может быть выделено при замене  $\text{AlCl}_3$  на  $\text{SbCl}_5$ .



Шевченко и др.<sup>170</sup> тримеризовали арилцианаты в присутствии  $\text{PCl}_5$  и показали, что при температуре  $-20 \div -40^\circ$  протекают следующие реакции:



Газообразный хлористый водород является очень хорошим катализатором тримеризации арилцианатов<sup>158, 173-175</sup>. 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 (XXXVIIIб) и сравним по устойчивости с комплексом цианамид —  $2\text{HCl}$ <sup>192</sup>, в то время как соответствующие комплексы ацетонитрила<sup>173</sup> и роданидов<sup>193</sup> при комнатной температуре\* разлагаются.



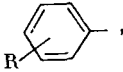
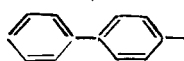
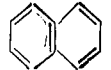
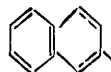
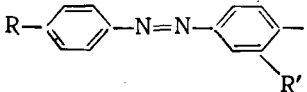
Очевидно, мезомерное взаимодействие арилоксигруппы с атомом  $\text{C}_{sp^2}$  повышает активность атома азота в иминогруппе.

В литературе<sup>176-178</sup> имеются указания на то, что при каталитической циклотримеризации арилцианатов кислотами Льюиса добавление в систему воды заметно увеличивает скорость этой реакции.

\* Фенилроданид даже при  $-78^\circ$  не образует в эфире комплексов с  $\text{HCl}$ <sup>194</sup>.

ТАБЛИЦА 5

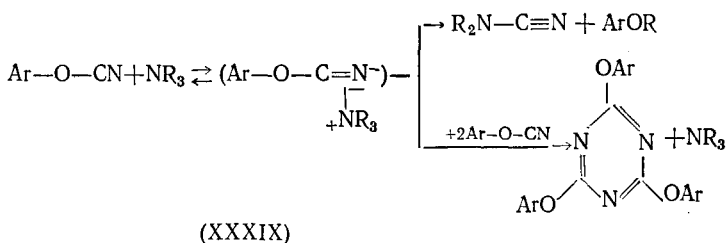
## 2,4,6-трис-(Арилокси)-1,3,5-триазины из арилцианатов (ArOCN)

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

В качестве катализаторов тримеризации ароматических циановых эфиров исследованы также моно- и дифенолы различной кислотности. Показано, что скорость реакции возрастает пропорционально уменьшению  $pK_a$  фенолов и выведены соответствующие корреляционные зависимости<sup>176, 177</sup>.

Высокие выходы арилциануратов получены при проведении тримеризации в присутствии оснований. В качестве катализаторов кроме приведенных в табл. 5 использовались алкоголяты<sup>166—168</sup>, алифатические и гетероциклические третичные амины<sup>166, 175—178, 180</sup> и гидроокись натрия<sup>166, 175</sup>. Некоторые предположения о механизме тримеризации, катализируемой третичными аминами, приведены в работах<sup>166, 173, 176, 177, 181</sup>. Так, предполагается<sup>181</sup> 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.<sup>195</sup>, замещенный цианамид не является активным катализатором циклотримеризации арилцианатов.

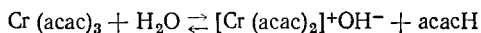
Найдено<sup>176, 177</sup>, что в случае катализа третичными аминами типа N(R)<sub>3</sub> снижение основности амина вызывает некоторое уменьшение ско-



рости циклизации. Однако пиридин и изохинолин, несмотря на низкую основность, обладают каталитической активностью, в несколько раз превышающей активность значительно более основных алифатических третичных аминов. Это явление объясняется<sup>176, 177</sup> 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<sup>176, 177</sup>.

В качестве катализаторов тримеризации использовались также комплексы переходных металлов<sup>176–178, 182–190</sup>. С помощью двойного калориметра исследована кинетика и тепловой эффект циклотримеризации различных арилцианатов в присутствии ацетилацетоната хрома (3+)<sup>182–189</sup>. 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 растворителями<sup>186</sup>. Большое влияние на тепловой эффект и кинетические параметры реакции оказывает также природа заместителей в ядре фенилцианатов. При исследовании замещенных фенилцианатов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OCN}$  найдено, что электронодонорные заместители уменьшают, а электроноакцепторные увеличивают скорость циклотримеризации, хорошо коррелирующуюся с  $\sigma_{\text{R}}^0$ -константами заместителей<sup>187</sup>.

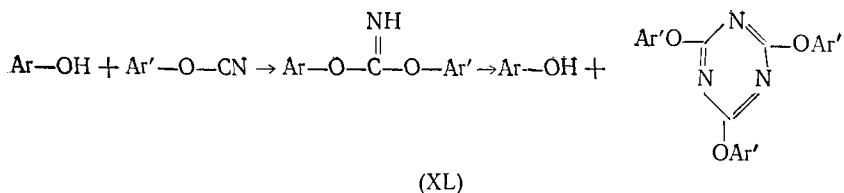
Реакция тримеризации арилцианатов ацетилацетонатом Cr (III) носит автокаталитический характер. В работе<sup>185</sup>, посвященной выяснению природы активного центра в этой реакции, показано, что присутствие воды в системе ускоряет, а введение ацетилаcetона значительно замедляет реакцию циклотримеризации. 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  $\pi$ -системе бензольного кольца, так и за счет частичной поляризации азот-углеродной связи в цикле<sup>182, 196</sup>. 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 образования ФЦ и ТФЦ ( $\Delta H_f^0 = 29,7$  ккал/моль и  $\Delta H_f^0 = 30,9$  ккал/моль). Разность значений  $\Delta H$  (экспериментально определенного и теоретически рассчитанного), равная 26 ккал/моль, рассматривается как энергия стабилизации s-триази-

нового цикла (энергия стабилизации молекулы бензола  $\sim 36$  ккал/моль)<sup>182, 196</sup>.

В присутствии оснований фенолы легко присоединяются к арилцианатам<sup>175</sup>. Образующиеся иминоэфиры угольной кислоты (XL) разлагаются при нагревании с выделением более кислого фенола ( $pK_{ArOH} < pK_{Ar'OH}$ ) и соответствующего 2,4,6-трис-(арилокси)-1,3,5-триазина<sup>175</sup>:



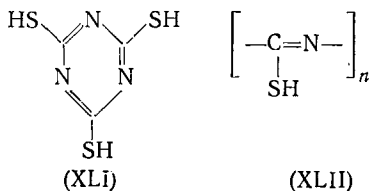
Образование в качестве промежуточных продуктов иминоэфиров угольной кислоты наблюдалось также при катализе тримеризации арилцианатов алкоголями<sup>197-201</sup>.

Имеются также данные об образовании 2,4,6-трис-(арилокси)-1,3,5-триазинов из ариловых эфиров тиокарбаминовой кислоты путем отщепления  $H_2S$  и последующей быстрой тримеризацией образующихся арилцианатов<sup>169, 199</sup>.

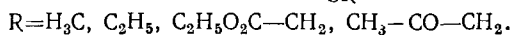
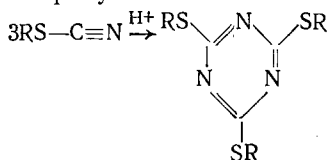
Образование 2,4,6-трис-(фенокси)-1,3,5-триазина из хлорциана и фенолята натрия<sup>148, 150, 202</sup> происходит, по-видимому, аналогично описанному (см. схему (4)).

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

Тиоциановая кислота находится в таутомерном равновесии с изотиоциановой кислотой. В водных растворах равновесие сильно смещено в сторону тиоциановой кислоты<sup>203</sup>, которая может тримеризоваться до 2,4,6-тримеркапто-1,3,5-триазина (XLI). До сих пор известен только один случай<sup>204</sup>, когда образующаяся в ходе реакции тиоциановая кислота превращалась на 23% в (XLI) и на 77% в линейный полимер (XLII):

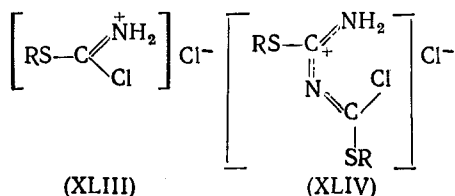


В отличие от алкилцианатов алкилтиоцианаты тримеризуются в присутствии кислых катализаторов до 2,4,6-трис-(алкилтио)-1,3,5-триазинов (см.<sup>1</sup>, стр. 111), причем тиосоединений, аналогичных изоциануратам (см. гл. VII), при этом не образуется<sup>205-207</sup>:



При нагревании без катализатора чистый метилцианат не тримеризуется, а изомеризуется в метилизотиоцианат<sup>205</sup>.

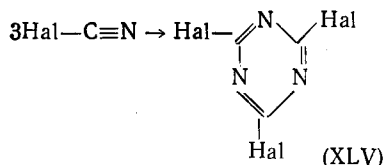
В ряде работ<sup>39, 194</sup> содержатся сведения об аддуктах алкилтиоцианатов с галогенводородами. Так, установлено<sup>194</sup>, что аддукты алкилтиоцианатов с 2 молями галогенводородов (XLIII), подобно соответствующим аддуктам ацетонитрила<sup>193</sup>, неустойчивы при комнатной температуре. Позднее<sup>39</sup> 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).

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

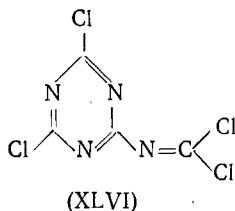
Тримеризации галогенцианов до 2,4,6-тригалоген-1,3,5-триазинов (XLV) посвящено большое число работ.



а) Hal = F; б) Hal = Cl; в) Hal = Br

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 полимер<sup>208</sup>, тримеризация ClCN<sup>209-231</sup> и BrCN<sup>232-234</sup> 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 полимеры<sup>209-212</sup>.



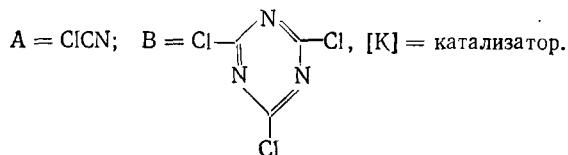
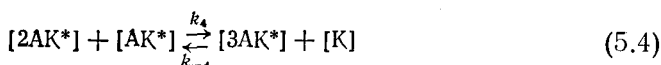
В некоторых случаях<sup>209, 211</sup> соединение (XLVI) является основным продуктом реакции. Оно может быть превращено в (XLV) при нагревании до 400—450° с активированным углем<sup>213</sup>.

Большая часть исследований тримеризации галогенцианов проведена с ClCN. Механизм реакции тримеризации ClCN, катализируемой HCl и кислотами Льюиса ( $AlCl_3, BF_3, SnF_4, PF_5$ )<sup>209-211, 214-219, 231, 234</sup>, исследо-

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

Хорошие выходы (XLVб) получены при применении в качестве катализаторов сульфидов и окислов металлов<sup>212, 220–222</sup>, активированного угля<sup>220–228</sup>, а также цеолитов<sup>229, 230</sup>. Оравление катализатора, которое происходит при использовании активированных углей, может быть уменьшено путем введения в них добавок фарфора, графита или кварца<sup>224</sup>.

Малинин и др.<sup>216, 218, 223</sup> при исследовании кинетики тримеризации CiCN в газовой фазе\*\* на активированном угле при температурах 280–540° установили, что выше 430° происходит обратная реакция. Авторы<sup>218, 223</sup> 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 CiCN сорбируется активированным углем, происходит активация молекулы [AK\*] (уравнение (5.2)) и затем присоединение следующих молекул CiCN (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 CiCN не тримеризуется, а образует полимеры (CiCN)<sub>n</sub>, где n > 3. Тримеризация хлорциана на высокоактивных углях, по-видимому, связана с наличием в них графитовой фазы, на которой может происходить пространственное ориентирование молекул хлорциана<sup>229</sup>.

\* При реакции HF с галогенцианами в отсутствие влаги при 200–450° образуется бис-(трифторметил)амин, (F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NH<sup>235</sup>.

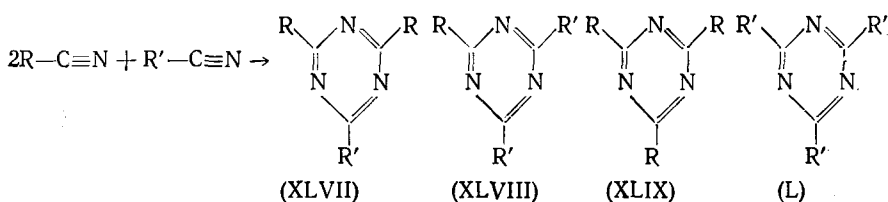
\*\* Хэмфри и Николсон<sup>236</sup> рассчитали теплоту реакции образования (XLVб) (72,9 ккал/моль) по схеме 3CiCN (г.) → (CiCN)<sub>3</sub> (ж.).

Вольф и Ренгер<sup>229, 230</sup> 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  $\text{ClCN}$  описывается<sup>229</sup> реакцией первого порядка с энергией активации 15,2 ккал/моль.

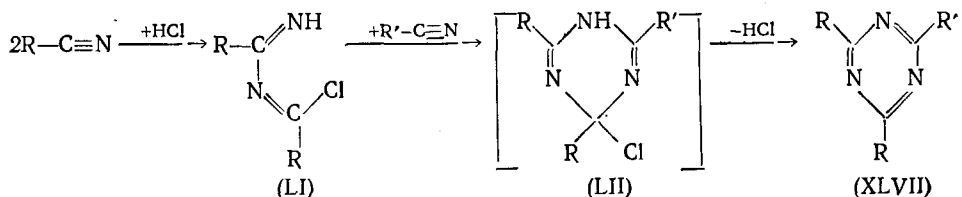
Кроме получения цианургалогенидов из галогенцианов, имеется большое число работ, описывающих получение (XLV) непосредственно из галогенов и цианистого водорода без промежуточного выделения галогенцианов<sup>214, 215, 217, 232, 234</sup>.

### XI. СМЕШАННАЯ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ

Теоретически при смешанной тримеризации двух или трех  $\text{N}\equiv\text{C}$ -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 Брэнстеда и Льюиса для данной реакции увеличивается в ряду:  $\text{HCl}$  (газ)<sup>40, 50, 237-243</sup>  $< \text{HCl} + \text{кислота Льюиса}$   $< \text{HCl} + \text{AlBr}_3$ <sup>50, 244</sup>. Вообще  $\text{AlBr}_3$  является малоактивным катализатором<sup>50</sup>. Грундман<sup>40</sup> показал, что при катализе  $\text{HCl}$  протекает селективная смешанная тримеризация путем диенофильного присоединения  $\text{RCN}$  к аддукту (LI) с образованием тримера (XLVII). При этом промежуточный комплекс (LII) спонтанно выделяет  $\text{HCl}$  и образуется (XLVII).



Успешное протекание селективной смешанной тримеризации до (XLVII) зависит от способности циановых соединений образовывать «диены» (LI) и от соотношения «диенофильных» активностей  $\text{RCN}$  и  $\text{R}'\text{CN}$ . Когда  $\text{RCN}$  образует «диен», то можно ожидать получения продуктов (XLVII) и (XLIX). Если скорость присоединения  $\text{R}'\text{CN}$  к «диену» много больше, чем  $\text{RCN}$ , то селективно образуется (XLVII). Этот случай имеет место при катализируемом  $\text{HCl}$  взаимодействии трихлорацетонитрила с ацетонитрилом<sup>40, 50</sup>, арилнитрилами<sup>40, 242</sup> и тиоцианатами<sup>50</sup> \* (см. табл. 6, №№ 2, 4, 5). Установили<sup>50</sup>, что при катализируемом  $\text{HCl}$  взаимодействии 2 молей трихлорацетонитрила с 1 молей ацетонитрила реакция готового «диена» (LI) ( $\text{R}=\text{CCl}_3\text{C}$ ) с 1 молей аддукта

\* Хотя тиоцианаты в кислой среде легко изомеризуются в изотиоцианаты<sup>245</sup>, образования последних при смешанной циклотримеризации не наблюдалось<sup>243, 244</sup>.

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 дианисных соединений		Ссылки
			(XLVII)	(XLVIII)	(XLIX)	(L)	способность к диено- образованию	диенофильность	
1	Cl	H	+		(+)		$RCN \gg R'CN$	$R'CN > RCN$	237
2	$Cl_3C$	$CH_3$ ; $C_2H_5$	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	40, 50, 238—240
3	$Cl_3C$	алкил	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	50**, 240
4	$Cl_3C$	RS	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	243***, 244
5	$Cl_3C$	Ar	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	40, 50, 241***, 242
6	$Cl_3C$	$C_2H_5O_2C$	+	+	+	+	$RCN \sim R'CN$	$RCN \sim R'CN$	40
7	$Cl_2HC$	$CH_3$	+	—	+	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN > RCN$	243
8	$C_2H_5O_2C$ ; Cl	$CH_3$	+	—	+	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN > RCN$	40
9	$C_6H_5O$	HO	+	(+)	—	—	$RCN > R'CN$	$R'CN > RCN$	246***
10	HS	Ar	+	—	—	—	$RCN \gg R'CN$	$R'CN \gg RCN$	246****

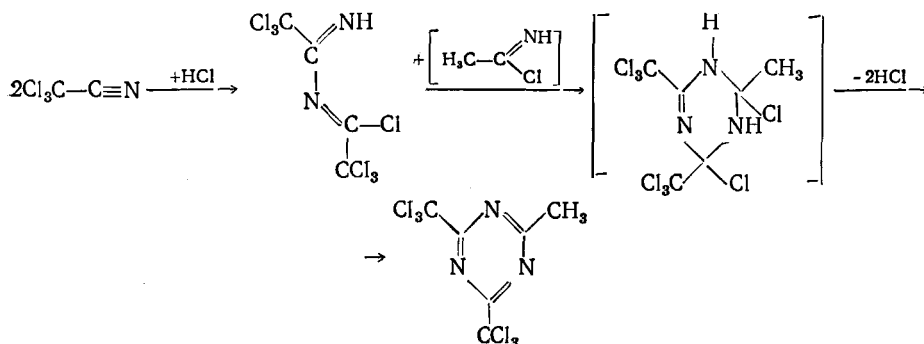
\* Обозначения: + — выделен соответствующий тример; (+) — найдены следы тримера; — — данное соединение не образуется.

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

\*\*\* 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<sup>67, 238, 239</sup>, когда молярное соотношение  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}:\text{R}'-\text{C}\equiv\text{N} \leq 2$ .

В работе<sup>237</sup> было показано, что при взаимодействии 2 молей  $\text{ClCN}(\text{RCN})$  с 1 молей  $\text{HCN}(\text{R}'\text{CN})$  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 молей ацетонитрила<sup>40</sup> 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 молей 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 реакции<sup>40</sup>. Так, если вначале обработать трихлорацетонитрил HCl, чтобы образовался «диен», и затем ввести  $\text{NCCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , то основным продуктом реакции является (XLVII). При введении же HCl в смесь обоих нитрилов основным продуктом будет (XLVIII), т. е. скорость образования «диена» из  $\text{NCCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  выше, чем из  $\text{CCl}_3\text{CN}$ <sup>40</sup>.

Что касается некатализируемой смешанной циклотримеризации, то имеются только качественные данные<sup>246</sup>. По полученному балансу продуктов сделано предположение<sup>246</sup>, 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<sup>67, 240, 241, 247</sup>.

\* \*  
\*

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

Благодаря многочисленным работам, выполненным в этой области, особенно в последние годы, удалось выяснить влияние химического строения исходных цианистых соединений, катализаторов реакции, 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  $N\equiv C$ -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  $N\equiv C$ -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-Triazines 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. Зильберман, 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. ВИНТИ М., 1977, стр. 50.
9. C. Grundmann, A. Kreutzberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 632, (1954).
10. J. Gobeau, 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. Soc. Japan, 46, 2804 (1973).
33. W. Jarre, D. Bienek, 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. Е. Н. Зильберман, см.<sup>5</sup>, 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. Е. Н. Зильберман, Успехи химии, 31, 1309 (1962).
42. Е. Н. Зильберман, см.<sup>5</sup>, 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. Tröger, O. Lüning, Там же, 69, 347 (1904).
47. А. А. 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, Высокомолекул. 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. S. 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. S. Brown, J. Org. Chem., 10, 943 (1973).
63. Е. Л. Зайцева, 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. Изыигов, 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., А9, 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, Butherworths 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, Высокомол. соед., Б12, 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. Kuzzer, 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. Х. Китано, Ф. Танимото, Кагаку-но Рёнки, 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. А. 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. А. 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. Ponomareff, 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. Wenstrup, 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. Кнунянц, 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. ВИНТИ № 6457-73 (1973); РЖХим., 1974, 1С157.  
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 Всесоюз. 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., Б17, 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., А19, 1042 (1977).  
187. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Д. Мартин, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, VII Всесоюз. 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 Polymerisation», Reinhardtsbrunn, 1975, s. 11.  
190. Пат. США 3694410 (1972); РЖХим., 1973, 16С378.  
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. Wavcott, R. D. Lipscomb*, J. Am. Chem. 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. <sup>1</sup>, p. 50.
215. *В. И. Мур*, Успехи химии, **33**, 182 (1964).
216. *М. А. Ландау, 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. Chem., **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. <sup>1</sup>, 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. Chem. 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. Сакодинский*, 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. Chem., **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).

Центральный Институт органической химии  
АН ГДР, Берлин;  
Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва