

УДК 547.339.2

## СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ НИТРИЛОВ

Э. М. Мовсум-заде

Обобщены литературные данные по синтезу и реакционной способности хлорпроизводных нитрилов. Рассмотрены методы синтеза хлорпроизводных ацетонитрила, акрилонитрила, метакрилонитрила, кротононитрила, бензонитрила. Приведены данные по исследованию механизма реакций хлорпроизводных нитрилов.

Библиография — 113 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	520
II. Синтез хлорпроизводных нитрилов	520
III. Реакции и практическое применение	526

## I. ВВЕДЕНИЕ

Применение нитрилов, в частности акрилонитрила, в авиации, автомобилестроении, строительстве, легкой промышленности, сельском хозяйстве и использование высокой теплотворной способности некоторых нитрилов в специальных топливах объясняет непрерывное расширение производства ряда нитрилов.

Наличие атома хлора в нитрилах увеличивает синтетические и практические возможности этого класса соединений. Хлорпроизводные нитрилов являются интересными объектами как в теоретическом, так и в практическом плане, поэтому обращают на себя внимание исследователей. Эти соединения являются полупродуктами в различных реакциях органического синтеза, а непредельные хлорпроизводные нитрилов находят применение для получения полимеров с интересными свойствами.

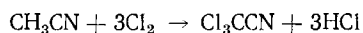
Синтезу хлорпроизводных нитрилов в литературе посвящено ограниченное число работ. В основном это патентные данные. Из фундаментальных исследований, посвященных реакционной способности нитрилов, можно назвать лишь работы<sup>1, 2</sup>. Какие-либо систематизированные данные по синтезу и реакционной способности галогенпроизводных нитрилов отсутствуют. С 1960 г. появились работы по синтезу хлорпроизводных нитрилов, а за последние 5—7 лет опубликованы некоторые работы по исследованиям реакционной способности хлоракрилонитрилов. В настоящем обзоре обобщены результаты синтезов хлорпроизводных нитрилов и исследования реакций на их основе.

## II. СИНТЕЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ НИТРИЛОВ

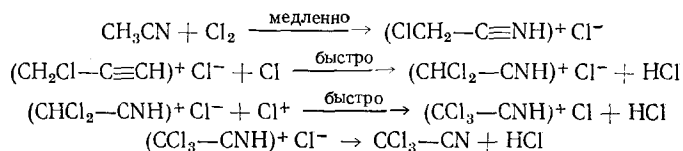
Одним из основных методов синтеза хлорпроизводных нитрилов является метод прямого хлорирования. Первые работы по прямому хлорированию появились еще в прошлом столетии<sup>3-5</sup>.

Ацетонитрил (АН) легко хлорируется с высоким выходом трихлор-ацетонитрила. Процесс хлорирования может быть фотохимическим с

использованием в качестве ускорителя реакции естественного или искусственного облучения (при 50—80° С), каталитическим в присутствии платины или хлористого серебра на асбесте, либо комбинированным<sup>6, 7, 9</sup>. Реакция также ускоряется при предварительном насыщении ацетонитрила хлористым водородом.



В литературных данных по хлорированию в жидкой фазе нет единого мнения о том, почему затрудненное течение процесса не препятствует образованию полностью хлорированных продуктов. Анализ реакционной смеси показывает отсутствие моно- и дихлорпроизводных ацетонитрила. Степанов и Широкова<sup>8</sup> объясняют эти противоречия, приняв, что скорость хлорирования исходного продукта значительно меньше скорости хлорирования частично хлорированных продуктов. По нашему мнению, такое предположение мало правдоподобно, как не имеющее аналогий. Известно, что карбоновые кислоты и их производные удается легко хлорировать ступенчато. Это же относится и ко многим другим соединениям, содержащим активированные метильные и метиленовые группы. Более правдоподобным является предположение, что освобождающийся при хлорировании хлористый водород присоединяется к частично хлорированному нитрилу, а образовавшаяся нитрильная соль или таутомерный ей амидохлорид значительно быстрее хлорируется, чем исходный нитрил:



Исходя из этого предположения, авторы<sup>9</sup> пришли к заключению, что предварительная обработка нитрила хлористым водородом должна увеличить скорость его хлорирования; экспериментальная проверка вполне подтвердила этот вывод.

В работе<sup>10</sup> предложен непрерывный каталитический процесс получения хлорацетонитрила ( $\text{CH}_2\text{ClCN}$ ), заключающийся в газообразном хлорировании  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Способ получения хлорацетонитрила состоит в том, что ацетонитрил обрабатывают хлором, разбавленным инертным газом при температуре от 50° до температуры кипения АН, при одновременном облучении смеси активным светом или ионизирующими лучами<sup>11</sup>. В работе<sup>12</sup> предложено для получения хлорацетонитрила пропускать пары  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{Cl}_2$  через змеевиковый реактор.

Имеется ряд работ по синтезу хлорпроизводных акрилонитрила (НАК). Способы синтеза хлорпроизводных НАК основаны либо на прямом хлорировании, либо на дегидрохлорировании  $\alpha, \beta$ -дихлорпропионитрила<sup>13, 14</sup>. В табл. 1 приводятся условия хлорирования акрилонитрила<sup>15—32</sup>. Авторы работы<sup>18</sup> предложили способ получения  $\beta$ -галогенпроизводных НАК взаимодействием галогенводородной кислоты и цианацетилена в присутствии соли меди; выход составлял 75%.

Описаны методы получения  $\alpha$ -галогенакрилонитрила<sup>19</sup> дегалогенированием  $\alpha, \alpha, \beta$ -тригалогенпропионитрила обработкой его триалкил-, либо триарилфосфитом по схеме:

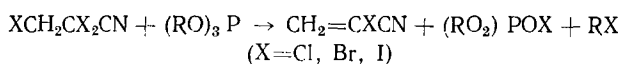


ТАБЛИЦА 1

## Условия хлорирования акрилонитрила \*

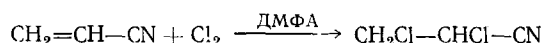
Исходные компоненты	Температура, °С	Катализатор	Время контакта	Соотношение исходных компонентов	Выходы целевых продуктов, вес. %			Ссылки
					α-ХНАК	β-ХНАК <i>цис и транс</i>	α, α, β-три-хлорпропионитрил	
НАК+Cl <sub>2</sub>	200—550	активированный уголь	—	—	68	—	—	15
НАК+Cl <sub>2</sub>	450—850	—	от 0,001 до 1 сек	от 1:1 до 3:1	90	—	—	16
НАК+Cl <sub>2</sub>	100—600	хлориды или окислы Cu, Cr, Ni, Mn, Mg, Al, Fe, Ca, Cd, V	—	—	90	—	—	17
Пиролиз α-ацетокси-β-хлорпропионитрила	535	—	—	—	28	35	35	26
НАК+Cl <sub>2</sub>	50—70	раствор CCl <sub>4</sub> или CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	—	95	23
Пиролиз (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (ClCN) <sub>2</sub>	60 (12 мм)	—	0,7 сек	—	93	—	—	29
2,2-Дихлорпропионитрил + NH <sub>3</sub>	0—15	—	0,5—1 час	—	64	—	—	31
НАК+O <sub>2</sub> +HCl (0,1—10 атм)	150—160	—	1—30 сек	—	32,6	—	—	32

\* α-НАК — хлорпроизводные акрилонитрила.

В<sup>21</sup> получили α,α,β-трихлорпропионитрил с выходом 91%, вводя галогенводород в процессе хлорирования акрилонитрила. Предложен<sup>22</sup> способ получения ди- и тригалогенпроизводных НАК взаимодействием цианацетиленом с хлором в спиртовом или спиртоводном растворе CuX<sub>2</sub> при 30—60°С. Автор работы<sup>23</sup> нашел, что 2,2,3-трихлорпропионитрил дает очень хороший эффект для подавления роста трав в посевных широколиственных растениях. Им был разработан метод получения 2,2,3-трихлорпропионитрила (см. табл. 1).

В работе<sup>25</sup>, посвященной синтезу и полимеризации некоторых α-замещенных акрилонитрилов, изучены процессы синтеза α-бромакрилонитрила, α-хлоракрилонитрила, винилиденцианида, метакрилонитрила (МАН) и других алкилзамещенных акрилонитрилов. Показано<sup>26</sup>, что пиролизом α-ацетокси-β-хлорпропионитрила можно получить смесь *цис*- и *транс*-изомерных β-хлоракрилонитрила и α-хлоракрилонитрила.

Авторы<sup>27</sup> нашли, что хлорированием акрилонитрила в среде диметилформамида можно получить CH<sub>2</sub>ClCHClCN с выходом около 90%:

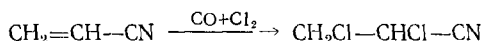


Опубликована интересная работа<sup>28</sup>, в которой рассматривается влияние газообразного HCl на процесс хлорирования НАК. В зависимости от концентрации HCl, выделяющегося при хлорировании акрилонитрила, эта реакция приводит к образованию смеси 3-хлорпропионитрила и 2,2,3-трихлорпропионитрила или к 2,3-дихлорпропионитрилу. Если хло-

рирование НАК акрилонитрила продолжается после насыщения раствора хлористым водородом, то образуется смесь 3-хлорпропионитрила и 2,2,3-трихлорпропионитрила; продолжительное хлорирование этой смеси приводит только к последнему продукту. Если реакция прекращается перед началом насыщения раствора HCl, главным продуктом ее является 2,3-дихлорпропионитрил.

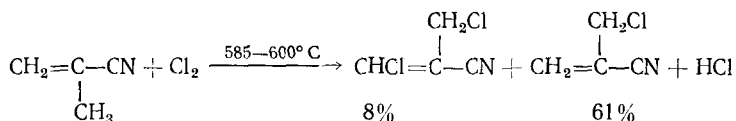
Одним из методов получения нитрилов  $\alpha$ -галогенакриловых соединений является пиролиз при пониженном давлении веществ общей формулы  $\text{RR}'\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}'\text{R}$ , где  $\text{R}=\text{Cl}$ ,  $\text{R}'=\text{CN}$ <sup>29</sup>.

Показано<sup>30</sup>, что хлорирование акрилонитрила смесью  $\text{CO}+\text{Cl}_2$  приводит к образованию 2,3-дихлорпропионитрила:



В патентных данных<sup>31, 32</sup> приводится ряд методов синтеза  $\alpha$ -хлоракрилонитрила (см. табл. 1).

Первые работы по синтезу хлорпроизводных метакрилонитрила относятся к 50-тым годам<sup>34, 35</sup>. Был предложен метод получения  $\alpha$ -хлорпроизводных метакрилонитрила хлорированием  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных нитрилов при высоких температурах (до 600° C). При этом получается смесь продуктов, состоящая из хлорпроизводных метакрилонитрила:  $\alpha,\beta$ -дихлоризобутиронитрила и  $\alpha$ -хлорметилакрилонитрила с выходом 61%.



Кондратенко и Хаскин<sup>36</sup> при взаимодействии метакрилонитрила с  $\text{Cl}_4$  в водной среде получили изомерные хлороксиизобутиронитрилы, обладающие фунгицидной активностью. Имеются данные<sup>37</sup> по получению нитрилов 2-хлорциклобутанкарбоновых кислот циклоприсоединением хлористого винила к акрилонитрилу.

$\alpha$ -Хлорметакрилонитрил получен<sup>38</sup> взаимодействием 2,3-дихлоризобутиронитрила с жидким безводным  $\text{NH}_3$ . Низкомолекулярные ( $\text{C}_3-\text{C}_7$ )  $\omega$ -хлорнитрилы получают теломеризацией  $\text{ClCN}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  в присутствии азо-бис (изобутиронитрила) или перекиси ди-трет-бутила при 52,5–70 атм<sup>39</sup>.

Получению галогенпроизводных изомерных метакрилонитрилу МАН- $\gamma$ -кротонитрила посвящено мало работ, в основном относящихся к получению 3-хлор, 3-бутилнитрила,  $\alpha,\beta$ -дихлорбутирилнитрила и незначительного количества  $\alpha$ -хлоркротонитрила. Известен<sup>40–46</sup> ряд методов синтеза хлорпроизводных кротонитрила в различных условиях, которые приведены в табл. 2.

Галогенпроизводные ароматических нитрилов применяются для получения синтетических красителей, отличающихся высокой прочностью, а также для получения гербицидов, инсектицидов и т. д.

Синтез галогенбензонитрилов описан в очень многих работах, в основном относящихся к получению *o*-хлорбензонитрила. *o*-Хлорбензонитрил является важным исходным продуктом для получения азокрасителей, например для получения катионного бордо, дисперсного рубинового и др.

Известен ряд методов получения галогенбензонитрилов окислительным аммонолизом галогенпроизводных ароматических углеводов. В<sup>47</sup> получен (с выходом 66,5%) *n*-хлорбензонитрил окислительным

ТАБЛИЦА 2

## Условия синтеза хлорпроизводных кротононитрила (КН)

Исходные компоненты	Температура, °C	Катализатор	Выход целевых продуктов, вес. %		Ссылки
			3-хлоркротононитрил	$\alpha$ , $\beta$ -дихлоркротононитрил	
КН+Cl <sub>2</sub>	20—250	—	55—61	—	40—42, 44
КН+Cl <sub>2</sub>	595—700	—	57,7	—	43
КН+Cl <sub>2</sub>	400—600	—	62	—	45
КН+Cl <sub>2</sub>	680	окислы металлов	—	91	46

ТАБЛИЦА 3

## Условия синтеза хлорбензонитрилов \*

Исходные компоненты	Температура, °C	Катализатор	Выход целевых продуктов, вес. %			Ссылки
			o-хлорбензонитрил	m-хлорбензонитрил	p-хлорбензонитрил	
o-, m-, p-XT+O <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O*	455	Окислы V, Ti, Sn	—	50—80	47	49
p-ХБН+Cl <sub>2</sub>	350	Окислы V, Sb, Bi, Al	18	49,5	32,5	51
p-ХБН+Cl <sub>2</sub>	450	То же	25	45	30	52

\* Соотношение исходных компонентов XT:O<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:83:19:105; p-ХБН — парахлорбензонитрил, XT — хлортолуол.

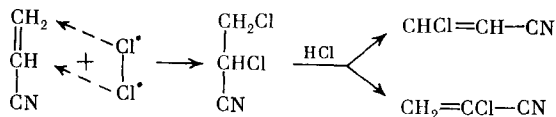
аммонолизом *p*-хлортолуола при 250—300°С<sup>47</sup> на катализаторе, состоящем из окислов мышьяка и ванадия и промотированном щелочными металлами. В работе<sup>48</sup> показано, что реакцию окислительного аммонолиза *p*-хлортолуола проводят в присутствии катализатора из V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работах<sup>49—52</sup> приводятся условия окислительного аммонолиза хлортолуола (XT) (табл. 3).

Однако технологическое оформление предложенных методов отличается сложностью и требует применения дорогостоящих катализаторов. Поэтому был предложен одностадийный метод<sup>53—55</sup> хлорирования нитрилов для получения интересных мономеров. В<sup>57</sup> предложена технологическая схема хлорирования нитрилов C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>. Процесс хлорирования протекает в реакторе со стационарным слоем контактной массы. Поскольку явного влияния вида катализатора (перлит, кварц, активированный уголь АГ-3) на выход продуктов не обнаружен<sup>56</sup>, то учитывая дешевизну и доступность перлита, дальнейшие исследования проводили на этом катализаторе. Было показано<sup>57—61</sup>, что наиболее высокие выходы хлорнитрилов наблюдаются при мольном соотношении нитрил:хлор=2:1. Однако при малом времени контакта протекает образование дихлорпроизводных, т. е. присоединение хлора. По мере увеличения времени контакта наблюдается образование  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорнитрилов; максимальный выход (80—85 вес. %) достигается при времени контакта 5—6 сек. При этом наблюдается аномальное протекание реакции хлорирования, что связано с дегидрохлорированием  $\alpha$ , $\beta$ -дихлорпропионитрила, т. е. имеет место заместительное хлорирование. Влияние температуры на выход хлорнитрилов проявляется аналогично зависимости от времени контакта. При низких температурах наблюдается образование дихлорпроизводных, а по мере увеличения температуры выход дихлорпроизводных

уменьшается и пропорционально увеличивается выход монохлорнитрилов. Проведенные эксперименты и расчеты<sup>62, 64</sup> дали возможность установить оптимальные условия получения хлорацетонитрила,  $\alpha$ -хлоракрилонитрила и  $\alpha$ -хлорметилакрилонитрила.

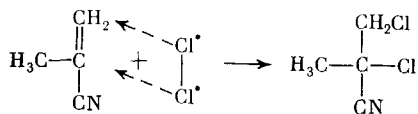
В результате изучения процессов хлорирования акрилонитрила и метакрилонитрила (МАН) и кинетических закономерностей их протекания авторы работ<sup>57, 63, 64</sup> пытались дать предположительную схему реакций, рассматривая НАК и МАН в первом приближении как непредельные углеводороды<sup>65</sup>. Необычное протекание реакции хлорирования непредельных углеводородов впервые наблюдали авторы работ<sup>66-69</sup>. Тищенко<sup>70-74</sup> установил, что аномальное течение реакции хлорирования непредельных углеводородов наблюдается тогда, когда при двойной связи имеется четвертичный атом углерода; при этом в качестве основного продукта образуется изомерный монохлорид с перемещенной двойной связью и лишь небольшое количество дихлорида.

Основываясь на механизме аномального протекания реакции хлорирования углеводородов, авторы<sup>57-64</sup> предложили представить хлорирование акрилонитрила следующей схемой:

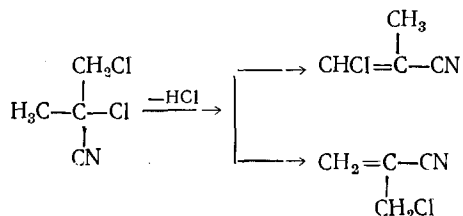


Хлор присоединяется к молекуле НАК, раскрывается двойная связь, в результате чего образуется  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионитрил. Одновременно с этим при высокой температуре происходит дегидрохлорирование  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионитрила с образованием  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоракрилонитрила. Предложенная схема подтверждается экспериментом, так как при достаточно высоких температурах (350—380° С) и продолжительности контакта 6—7 сек наблюдается уменьшение протекания конкурирующей реакции присоединения обоих атомов хлора к НАК и образование монохлорнитрила.

Реакция хлорирования метакрилонитрила, по-видимому, протекает по следующей схеме:

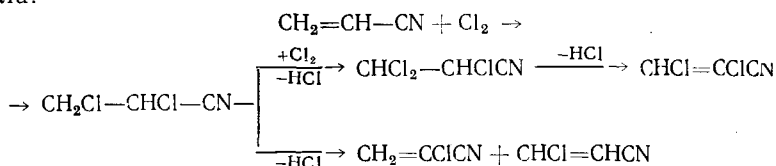


Однако продукт реакции нестабилен, и стабилизация молекулы происходит за счет отщепления HCl с образованием  $\alpha$ -хлорметилакрилонитрила:

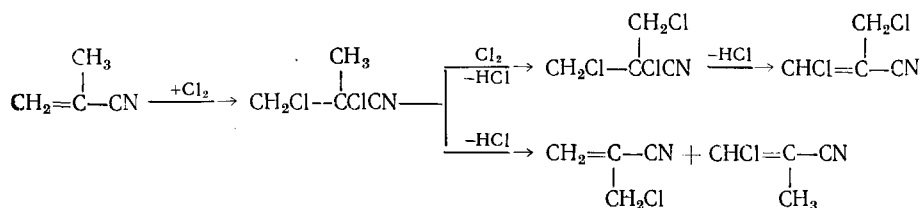


Динамический эффект имеет направление, противоположное статическому эффекту сопряжения. Поэтому хлорирование МАН протекает в более жестких условиях, чем хлорирование НАК.

На основании проведенных исследований и классической трактовки аномальности протекания реакции хлорирования непредельных углеводородов была предложена<sup>57, 64</sup> схема реакции хлорирования акрилонитрила:

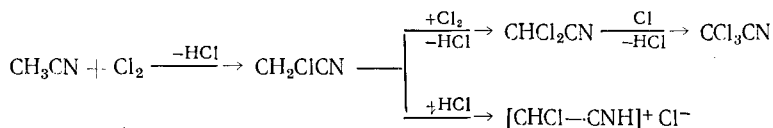


и реакции хлорирования метакрилонитрила:



Вопросам хлорирования ацетонитрила в жидкой фазе уделено достаточно внимания<sup>33, 75, 76</sup>. В работах, посвященных хлорированию АН, утверждается, что хлорирование протекает через образование нитрильной соли до образования трихлорацетонитрила.

В работах<sup>57, 58, 100</sup> было показано, что в результате парофазного хлорирования ацетонитрила при 350° С, времени контакта 5—6 сек и мольном отношении АН : хлор = 2 : 1 получается в основном хлорацетонитрил и небольшое количество трихлорацетонитрила. Из полученных после хлорирования продуктов реакции выделены две фракции, соответствующие трихлорацетонитрилу и хлорацетонитрилу. Основным продуктом является хлорацетонитрил; образование дихлорацетонитрила почти не наблюдается. Образуются также следы нитрилевой соли<sup>100</sup>. При высоких температурах нитрилевая соль разрушается. Следовательно, в случае парофазного хлорирования при 350—360° образование нитрилевой соли невозможно. Вероятнее всего, нитрилевая соль образуется при охлаждении, при этом хлорацетонитрил взаимодействует с HCl. На основании изложенного выше была предложена схема хлорирования ацетонитрила:



Таким образом, было выяснено, что реакция парофазного хлорирования нитрилов протекает по аномальному механизму хлорирования непредельных углеводородов. Используя данную методику, можно перенести ее на получение непредельных монохлорпроизводных соединений других классов.

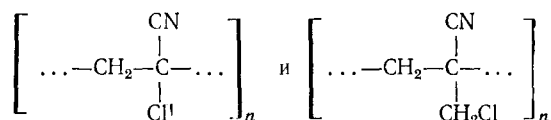
### III. РЕАКЦИИ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Хлорпроизводные нитрилов находят применение как инсектициды; они также проявляют бактерицидные свойства<sup>24</sup>, и очень эффективны против почвенных вредителей<sup>109</sup>.

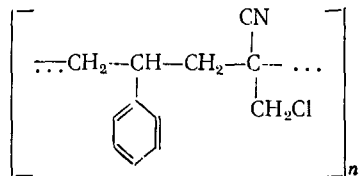
Хлорпроизводные нитрилов — малоисследованный класс соединений. Реакциям ненасыщенных хлорпроизводных нитрилов, поскольку последние ранее были малодоступны, в литературе посвящено ограниченное число работ. Разработка методов синтеза хлорпроизводных алкил- и арилнитрилов дала возможность исследовать их реакции. В<sup>20</sup> предложен метод получения производных  $\alpha$ -хлор- $\beta$ -(4-оксифенил)-пропионитрила, которые могут быть использованы в качестве полупродуктов для синтеза лекарственных препаратов.

Полимерные материалы, полученные на основе хлорсодержащих мономеров, обладают ценными свойствами, в частности огнестойкостью. Наличие в молекулах мономеров нитрильной группы наряду с атомом хлора может придавать получаемым полимерам, кроме огнестойкости, также морозоустойчивость, газонепроницаемость, стойкость к агрессивным средам. Поэтому изучение полимеризации хлоракрилонитрила и хлорметилакрилонитрила как мономеров, имеющих нитрильные группы и атом хлора, представляет практический интерес. В работах<sup>77-81</sup>  $\alpha$ -хлоракрилонитрил был использован для получения полисопряженных полимеров как линейной (поливиниленовой), так и лестничной структуры с конденсированными нафтиридиновыми циклами<sup>77-81</sup>.

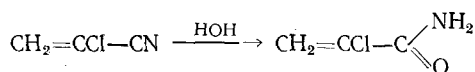
Наряду с синтезом гомополимеров



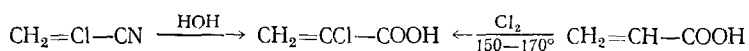
была исследована возможность сополимеризации хлорметилакрилонитрила со стиролом:



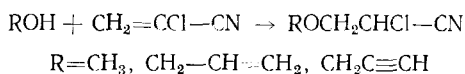
Превращением нитрильной группы в амидную в условиях кислотной гидратации в<sup>82</sup> получены хлоракрилоамиды:



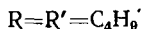
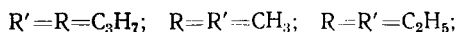
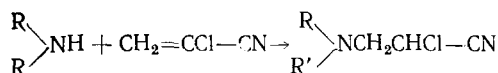
Хлорпроизводные нитрилов являются интересными исходными продуктами для одностадийного синтеза хлорпроизводных непредельных кислот гидратацией в присутствии 75%-ной серной кислоты. Образование кислот также возможно<sup>82-85, 105</sup> в процессе прямого хлорирования акриловой и метакриловой кислот:



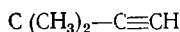
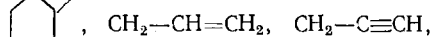
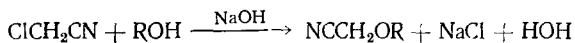
Описано<sup>86-89</sup> присоединение спиртов к  $\alpha$ -хлоракрилонитрилу в присутствии анионита АВ-17, метилата натрия и аминов, катализируемое самими аминами:



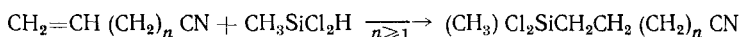




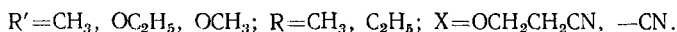
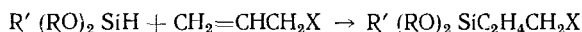
Для исследования реакционной способности хлора в молекулах хлорнитрилов и для разработки способа синтеза оксипроизводных алкилнитрилов в <sup>90, 91</sup> проведена реакция нуклеофильного замещения хлора взаимодействием хлорнитрилов со спиртами. Были исследованы реакции алифатических спиртов  $\text{C}_1-\text{C}_7$ , циклических и непредельных спиртов <sup>110</sup>:



Нитрилсодержащие кремнийорганические соединения были получены конденсацией гидридсиланов с олефинами <sup>107, 108</sup>. Описано взаимодействие непредельных нитрилов с силикохлороформом и алкилсиланхлоргидридами:



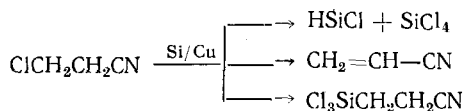
Петров с сотр. <sup>92</sup> изучили присоединение алкоксисилангидридов к цианистому аллилу,  $\beta$ -цианэтиловому эфиру аллилового спирта и акрилонитрилу. Было установлено, что присоединение проходит по схеме:



Голубцов с сотр. <sup>93</sup> исследовали реакции метилдихлорсилана с акрилонитрилом с применением различных катализаторов (пиридина, платинохлористоводородной кислоты), однако удовлетворительных результатов достигнуто не было.

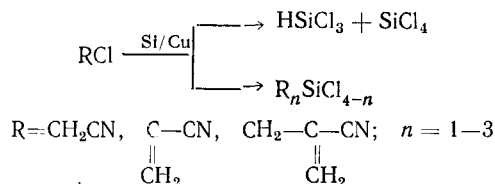
В работах <sup>94-99</sup> была проведена конденсация акрилонитрила, 2-винилпиридина и метакролеина с триэтоксисиланом и рядом других гидридсиланов в присутствии активированного анионита АВ-16. Были получены  $\beta$ -цианозилтриэтоксисилан и другие циансодержащие силаны.

Авторы работы <sup>101</sup> показали, что при взаимодействии  $\beta$ -хлорпропионитрилов с кремне-медной контактной массой образуется  $\beta$ -трихлорсилпропионитрил:

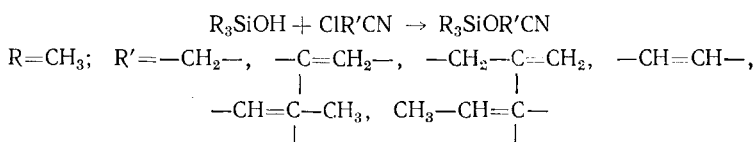


В работах <sup>102, 103</sup> описаны синтезы моно-, ди- и тринитрилсодержащих хлорсиланов с использованием в качестве исходных компонентов хлор-ацетонитрила прямого синтеза,  $\alpha$ -хлоракрилонитрила и  $\alpha$ -хлорметил-

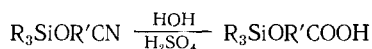
акрилонитрила:



Эти авторы<sup>103, 104</sup> провели превращения нитрилхлорсиланов и установили, что одним из методов синтеза нитрилсиланов<sup>111</sup> может быть конденсация гидроксисилана с хлорпроизводными нитрилов:

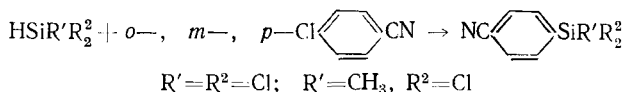


Метод дает возможность получать моонитрилсиланы, которые гидратацией могут быть превращены в неопределенные кремнеорганические кислоты:

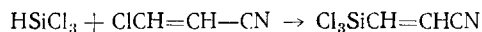


Оригинальный синтез цианосодержащих кремнеорганических соединений предложили Чернышев Е. А. с сотрудниками<sup>112, 113</sup>.

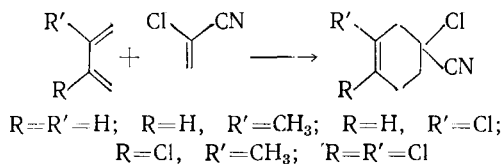
В работе<sup>112</sup> был показан синтез *o*-, *m*-, *p*-цианофенилтрихлорсиланов или цианофенил(метил)дихлорсиланов. Реакция осуществлялась гидролизной смесью трихлорсилана или метилдихлорсилана с *o*-, *m*-, или *p*-хлорбензонитрилом в газовой фазе при 500–650° С за очень малое время контакта от 10 сек до 1,5 минуты с последующим разделением полученных соединений



Эти же авторы предложили пиролизом<sup>113</sup> в газовой фазе  $\text{HSiR}'\text{R}_2^2$  ( $\text{R}' = \text{R}^2 = \text{Cl}$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{Cl}$ ) с  $\beta$ -хлоракрилонитрилом или  $\alpha, \beta$ -дихлоракрилонитрилом при температуре 500–650° С получать органические хлорсилилакрилонитрилы при времени контакта 10–100 сек.

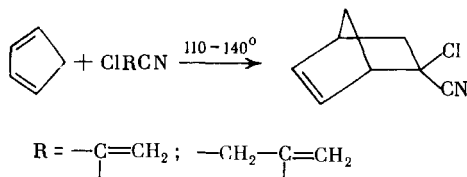


Хлорпроизводные нитрилов аналогично акрилонитрилу вступают в конденсацию с диеновыми соединениями. Авторы<sup>87</sup> провели диеновую конденсацию  $\alpha$ -хлоракрилонитрила с бутадиеном, изопреном и т. д. по схеме:



Для синтеза бициклических хлорнитрилов в<sup>106</sup> проведена диеновая конденсация  $\alpha$ -хлоракрилонитрила и  $\alpha$ -хлорметакрилонитрила с пикло-

пентадиеном по схеме:



Из изложенного видно, что разработка синтеза хлорпроизводных нитрилов весьма перспективна, так как полученные мономеры обладают широкими синтетическими возможностями и имеют прикладное значение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Мехтиев, Нитрилы, Азербайджанское Гос. изд-во, Баку, 1966.
2. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, «Химия», М., 1972.
3. Н. Backunts, Бер., 9, 1954 (1876).
4. R. Otto, Lieb. Ann., 116, 196 (1860).
5. Н. Backunts, R. Otto, Бер., 9, 1953 (1876).
6. Герм. пат. 694479 (1942); С. А., 36, 579 (1942).
7. Пат. США 2426091 (1947); С. А., 42, 202 (1948).
8. Ф. Н. Степанов, Н. И. Широкова, ЖОХ, 25, 941 (1955).
9. T. Nazton, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3257 (1950).
10. G. Hilgetag, Chem. Techn., 23, 746 (1971).
11. Яп. пат. 8288 (1972); РЖХим., 1973, 4Н96.
12. Пат. США 3121735 (1964); РЖХим., 1965, 4Ж260.
13. Франц. пат. 1317735 (1963); С. А., 57, 891 (1963).
14. Пат. США 3845095, С. А., 82, 111624 (1975).
15. Пат. США 2231363 (1941); С. А., 35, 3268 (1941).
16. Пат. США 3114765 (1963); С. А., 59, 73770 (1963).
17. Яп. пат. 47-30692 (1972); РЖХим., 1974, 2Н81.
18. А. Е. Калайджян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Э. М. Назарян, Авт. свид. СССР № 374291 (1972); Бюлл. изобр., 1973, № 15, 47.
19. Пат. США 3725207 (1973); РЖХим., 1974, 4Н68.
20. Яп. пат. 15927 (1971); РЖХим., 1972, 2Н184.
21. Яп. пат. 9243 (1971); РЖХим., 1972, 1Н69.
22. А. Е. Калайджян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Авт. свид. СССР № 374290 (1973); Бюлл. изобр., 1973, № 15, 49.
23. Пат. США 2892696 (1959); РЖХим., 1960, 58508.
24. Пат. США 3711603 (1973); РЖХим., 1973, 24Н610.
25. Т. С. Сирлибаев, А. Б. Кучкаров, М. А. Аскаров, А. А. Акмалов, II Межвуз. конф., посвященная 50-летию образования СССР, Тезисы докладов, Уфа, 1972, стр. 85.
26. F. Scott, E. Frazza, J. Chem. Soc., 29, 1800 (1964).
27. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Л. М. Луценко, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 29, 1959, стр. 17.
28. R. I. Ferrier, J. Chem. Soc., 26, 2325 (1961).
29. Пат. ФРГ 1238899 (1967); РЖХим., 1967, 8Н63.
30. В. И. Кондратенко, И. Г. Хаскин, Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза, «Наука», Л., 1967, стр. 57.
31. Яп. пат. 1778 (1966); РЖХим., 1967, 23Н115.
32. Пат. США 3652640 (1972); РЖХим., 1973, 2Н86.
33. Е. Н. Зильберман, Успехи химии, 31, 1309 (1962).
34. Голландск. пат. 65939 (1950); С. А., 45, 174 (1951).
35. Пат. США 2466641 (1949); С. А., 43, 7498 (1949).
36. В. И. Кондратенко, Т. Г. Хаскин, Авт. свид. СССР № 309005 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 22, 17.
37. Пат. США 3642859 (1972); РЖХим., 1972, 22Н104.
38. Пат. США 2460996 (1949); РЖХим., 1949, 3895.
39. Пат. США 2848477 (1958); РЖХим., 1960, 70477.
40. Пат. США 2454506 (1948); С. А., 43, 357 (1949).
41. Пат. США 2892696 (1959); РЖХим., 1960, 58508.
42. Пат. США 3468947 (1969); РЖХим., 1960, 19Н64.
43. Пат. США 3118926 (1964); РЖХим., 1966, 16Н212.

44. Пат. США 3711603 (1973); РЖХим., 1973, 24Н610.
45. Пат. США 2455427 (1948); С. А., 43, 142 (1949).
46. V. Roger, M. Yvonne, Compt. rend., 260, 1426 (1965).
47. Яп. пат. 22256 (1965); РЖХим., 1966, 17Н89.
48. Яп. пат. 43-5386 (1968); Бюлл. пат. заявок 1968, серия 11, стр. 37.
49. Г. Н. Гуцалюк, Б. В. Суворов, В. О. Кудинова, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1973, стр. 57.
50. L. Cassar, J. Organom. Chem., 54, C57—C58 (1973); С. А., 79, 52969у, 1973.
51. I. Kaouman, J. Chem. Soc., 1958, 258.
52. E. Matthews, Там же, 77, 1273 (1971).
53. И. А. Шихиев, М. Г. Мамедов, М. М. Гусейнов, Э. М. Мовсум-заде, Авт. свид. СССР № 476253 (1975); Бюлл. изобр., 1975, № 25, 4.
54. И. М. Шихиев, М. Г. Мамедов, М. М. Гусейнов, Э. М. Мовсум-заде, Авт. свид. СССР № 516682 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 26, 12.
55. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Авт. свид. СССР № 498291 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 1, 8.
56. М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Ю. М. Кафаров, Э. М. Мовсум-заде, Конф. по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1974, стр. 38.
57. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, В. Ю. Кахраманов, И. А. Шихиев, М. М. Гусейнов, III Респ. научно-техн. конф. по нефтехимии, Гурьев, 1974, стр. 107.
58. И. А. Шихиев, Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, Ф. Л. Нуриев, Уч. зап. АГУ им. Кирова, сер. хим., 1974, № 3, 40.
59. И. А. Шихиев, М. Г. Мамедов, Ф. Л. Нуриев, Э. М. Мовсум-заде, Аз. хим. журн., № 1, 44 (1975).
60. И. А. Шихиев, Ф. Л. Нуриев, М. М. Гусейнов, М. Г. Мамедов, Э. М. Мовсум-заде, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1975, № 7, 79.
61. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Т. И. Расулбекова, Аз. хим. журн., 1976, № 1, 26.
62. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Хим. пром-сть, т. 10, № 6, стр. 813 (1978).
63. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Ж. прикл. химии, 3, 608 (1977).
64. М. Г. Мамедов, Канд. дисс., АЗИНЕФТЕХИМ им. М. Азизбекова, Баку, 1975.
65. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, М., 1962.
66. М. Д. Львов, М. И. Шешуков, ЖРХО, 15, 129 (1883).
67. М. И. Шешуков, Там же, 16, 478 (1884).
68. И. Кондаков, Там же, 17, 290 (1885).
69. З. А. Погорельский, Там же, 36, 1129 (1904).
70. Д. В. Тищенко, Ж. общ. химии, 1938, 1232.
71. Д. В. Тищенко, Там же, 1936, 1116.
72. Д. В. Тищенко, М. Щигельская, Там же, 7, 1246 (1937).
73. И. Дьяконов, Д. В. Тищенко, Там же, 9, 1258 (1939).
74. Р. Гутнер, Д. Тищенко, Там же, 8, 1062 (1938).
75. Е. Н. Зильберман, ЖОХ, 30, 1977 (1960).
76. Е. Н. Зильберман, А. Я. Лазарис, ЖОХ, 31, 1321 (1961).
77. И. А. Шихиев, Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, Ф. Б. Мамедов, Ф. М. Тагиева, С. М. Ибрагимова, Авт. свид. СССР № 521284 (1976); Бюлл. изобр., 1976, № 26, 15.
78. S. Kambaza, M. Hatono, K. Kibuhira, Bull. Tokyo Inst., 39, 29 (1964).
79. Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабала, В. А. Петросян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 18, 429 (1965).
80. Х. Харольд, Е. Хабер, Междунар. симпозиум по полимерам, «Мир», М., 1968, стр. 173.
81. Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, В. А. Петросян, Высокомолекул. соед., 12А, 171 (1970).
82. Э. М. Мовсум-заде, Г. Ю. Заидов, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Аз. хим. журн., 1976, № 2, 61.
83. Э. М. Мовсум-заде, М. М. Гусейнов, Г. Ю. Заидов, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Всес. конф. «Состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Баку, 1975, стр. 69.
84. Э. М. Мовсум-заде, Г. Ю. Заидов, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Всес. конф. «Научные основы переработки нефти и газа и нефтехимии», М., 1977, стр. 125.
85. Э. М. Мовсум-заде, Г. Ю. Заидов, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Изв. ВУЗов СССР, химия и хим. технол., 19, 1888 (1976).
86. В. И. Исагулянц, З. Поредда, Ж. общ. химии, 32, 2382 (1962).
87. А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. журн., 25, 8 (1972).
88. K. Gidertan, H. Kose, Chem. Ber., 92, 1081 (1959).
89. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Ж. общ. химии, 17, 105 (1947).
90. М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Э. М. Мовсум-заде, V Всес. конф. по химии ацетилена, Изд-во «Мацниереба», Тбилиси, 1975, стр. 121.

91. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Ж. орг. химии, 12, 1687 (1976).
92. В. М. Вдовин, Р. Султанов, Т. А. Сладкова, Л. Х. Фрейдлин, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2007.
93. З. В. Белякова, С. А. Голубцов, Т. М. Якушева, Ж. общ. химии, 32, 1997 (1962).
94. Э. М. Мовсум-заде, О. А. Нариманбеков, И. А. Шихиев, Азерб. нефтяное хозяйство, 1970, № 6, 35.
95. Э. М. Мовсум-заде, О. А. Нариманбеков, И. А. Шихиев, Там же, 1970, № 7, 38.
96. И. А. Шихиев, О. А. Нариманбеков, Э. М. Мовсум-заде, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1974, № 1, 68.
97. Э. М. Мовсум-заде, Канд. дисс., АЗИНЕФТЕХИМ им. М. Азизбекова, Баку, 1970.
98. О. А. Нариманбеков, Э. М. Мовсум-заде, И. А. Шихиев, Изв. ВУЗов СССР, нефть и газ, 1970, № 6, 87.
99. О. А. Нариманбеков, Э. М. Мовсум-заде, И. А. Шихиев, Там же, 1973, № 6, 73.
100. И. А. Шихиев, М. Г. Мамедов, К. Г. Гасанов, Э. М. Мовсум-заде, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1976, № 5, 64.
101. А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, В. М. Вдовин, ДАН СССР, 100, 711 (1955).
102. Э. М. Мовсум-заде, И. А. Шихиев, М. Г. Мамедов, Ж. общ. химии, 45, 2746 (1975).
103. И. А. Шихиев, Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, Тезисы докладов, 1975, т. 1, ч. 2, стр. 147.
104. К. А. Андрианов, Э. М. Мовсум-заде, И. А. Шихиев, М. Г. Мамедов, Я. Ф. Насиров, ДАН СССР, 223, 1366 (1976).
105. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, И. А. Шихиев, Я. Ф. Насиров, М. М. Гусейнов. Авт. свид. СССР № 544650 (1976); Бюлл. изобр., 1977, № 4, 9.
106. С. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, Э. М. Мовсум-заде, И. А. Шихиев, Ж. орг. химии, в печати.
107. H. Sommer, F. Whitmore, E. Pietruza, J. Chem. Soc., 70, 484 (1948).
108. C. Burkhard, R. Krieble, Там же, 69, 2687 (1947).
109. T. Sakata, S. Yamamoto, J. Ueda. Японский пат. № 17995 ('62), (1960), С. А., 59, 5716 (1963).
110. Э. М. Мовсум-заде, М. Г. Мамедов, Ф. Л. Нуриев, И. А. Шихиев, Ж. орг. химии, 13, 1844 (1977).
111. Э. М. Мовсум-заде, Изв. вузов СССР, Химия и хим. технол., 20, 1719 (1977).
112. Е. А. Чернышев, М. Е. Курек, Т. А. Клачкова, Авт. свид. СССР № 228029 (1968); Бюлл. изобр. 1968, № 45, 23.
113. Е. А. Чернышев, М. Е. Курек, Н. Г. Толстикова, Авт. свид. СССР № 226610 (1968). Бюлл. изобр. 1968, № 45, 22.

Азербайджанский институт нефти и химии  
им. М. Азизбекова, Баку