

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLIX

1980 г.

Вып. 11

УДК 547.414.8

ХИМИЯ α -ГАЛОГЕННИТРОАЛКАНОВ

[А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, С. С. Новиков]

Рассмотрены методы синтеза α -галогенитроалканов (α -ГНА) и их функциональных производных, приведены основные результаты работ по определению геометрических параметров, изучению электронного строения, УФ-, ИК-, ЯМР- и ЯКР-спектроскопии, а также данные по кислотно-основным свойствам α -ГНА. Дан анализ реакций восстановления, присоединения по кратным связям, замещения атомов галогена и нитрогруппы, взаимодействия с диазоалканами, обсуждены механизмы наиболее важных реакций α -ГНА. Приведены данные о токсичности, физиологической активности и практическим использованием α -ГНА.

Библиография — 316 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2159
II. Методы синтеза	2160
III. Спектральные свойства и строение	2167
IV. Химические свойства	2171
V. Физиологическая активность и практическое использование	2181

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия алифатических нитросоединений представляется в настоящее время хорошо изученной областью. Особенности синтеза, строения и закономерности химического поведения нитроалканов и их многочисленных производных достаточно широко обсуждены в ряде обзорных статей^{1–10} и в монографии¹¹. Однако α -галогенитросоединения в указанных работах либо не обсуждаются вовсе^{1–3, 9}, либо рассматриваются лишь частично^{4–8, 10, 11}.

Между тем уникальные свойства α -галогенитросоединений заслуживают того, чтобы посвятить им отдельный обзор. Этот своеобразный класс веществ давно привлекает внимание химиков и других специалистов, о чем свидетельствует большое количество оригинальных работ, выполненных в данной области. Возможность непосредственного использования α -галогенитросоединений в качестве ядохимикатов в сельском хозяйстве, а также в качестве полупродуктов для синтеза новых биологически активных соединений, взрывчатых веществ и компонентов ракетных топлив продолжает поддерживать этот интерес и в настоящее время.

α -Галогенитроалканы (α -ГНА) несомненно интересны и в теоретическом плане. Сочетание нитрогруппы и галогена у одного атома углерода приводит к появлению особых свойств галогена в α -ГНА, существенно отличающихся от свойств галогена в обычных галогензамещенных алифатических соединениях. Особенно характерно это отличие для α -галогенполинитроалканов, проявляющих свойства соединений с «положительно» поляризованным атомом галогена¹². В реакциях α -ГНА в зависимости от условий и природы галогена наблюдается гомолитический или гетеролитический разрыв связи C—Hal, причем последний может

протекать как с образованием катиона, так и с образованием аниона галогена, что позволяет осуществлять широкий круг превращений α -ГНА. Кроме того, α -ГНА способны вступать в реакции, протекающие с участием нитрогруппы или α -атома водорода.

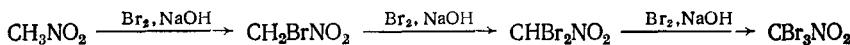
В настоящем обзоре обобщены литературные данные по 1977 г. по методам синтеза, строению и характерным реакциям α -ГНА. В связи с тем, что библиография по α -ГНА насчитывает свыше 500 источников, мы сочли целесообразным привести ссылки на наиболее поздние работы. В них, как правило, можно найти ранние первоисточники. В заключительной главе приведены известные нам сведения по биологической активности и практическому использованию α -ГНА.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Замещение атома-*a* водорода в нитроалканах и их производных на галоген

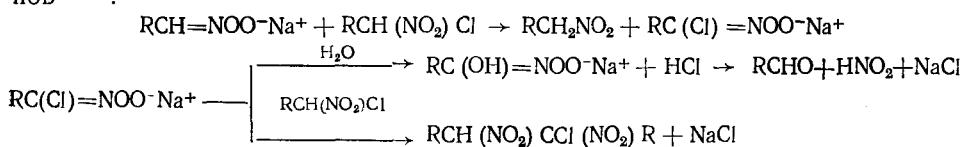
Галогенирование нитроалканов и их функциональных производных осуществляют обычно в присутствии оснований. Это наиболее распространенный метод получения α -галогенитросоединений¹⁴. Галогенированию подвергают раствор нитроалкана в водной щелочи¹³⁻¹⁵, иногда используют органические растворители^{14, 15}.

Из первичных мононитроалканов при действии хлора и брома могут образоваться моно-, и дигалогенпроизводные, а из нитрометана также тригалогенитрометаны. При этом каждый последующий атом водорода замещается легче, чем предыдущий:



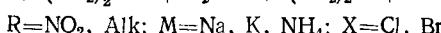
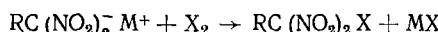
Изучена кинетика бромирования нитрометана и нитроэтана^{16, 17}. Константы скорости образования моно-, ди- и тригалогенитрометанов относятся как 1 : 200 : 10 000¹⁶. Одновременное хлорирование и бромирование солей нитроалканов дает бромхлорнитроалканы¹⁸.

При галогенировании нитроалканов в качестве побочных реакций отмечены гидролиз α -ГНА¹⁹ и взаимодействие их с солями нитроалканов²⁰⁻²².

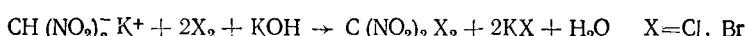


Для подавления побочных реакций галогенирование проводят при пониженной температуре и эквимолярных количествах реагентов²³.

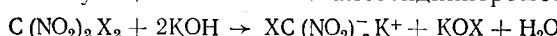
галогенированием щелочных солей соответствующих полинитроалканов²⁵⁻²⁷.



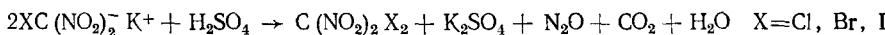
Однако из динитрометана в водной щелочи образуются лишь дигалогендинитрометаны^{28, 29}.



Дихлор- и дигалогенированные при действии щелочи легко превращаются в соответствующие соли моногалогенинитрометанов^{29, 30}.



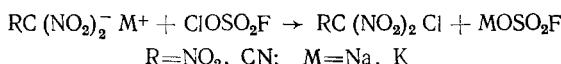
При попытке получить моногалогенпроизводные динитрометана подкислением их солей были выделены дигалогендинитрометаны³⁰:



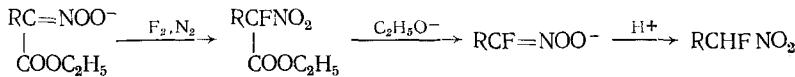
Описано образование бромдинитрометана при обработке калиевой соли динитрометана избытком брома в нейтральной среде²⁸.

Галогенирование нитроалканов протекает по ионному механизму. Стадией, определяющей скорость процесса, является изомеризация истинного нитросоединения в аци-форму^{16, 17}. В ряду полинитроалканов α -галогенпроизводные образуются в результате галогенирования аниона полинитроалкана. Последний возникает непосредственно из полинитроалкана, минуя стадию образования аци-формы³¹.

Из других галогенирующих агентов используют межгалоидные соединения^{28, 32}, гипохлорит и гипобромит натрия³³, N-хлор-N-нитрамины, N-бром- или N-хлорсукцинимид, натриевую соль N-хлорбензолсульфамида³⁴. В ряде случаев при этом повышается селективность процесса и увеличивается выход целевых продуктов³⁴. Соли нитросоединений гладко хлорируются фторсульфатом хлора³⁵:



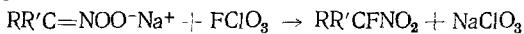
Фторирование солей нитросоединений осуществляют элементарным фтором в воде³⁶. При этом вторичные мононитроалканы с удовлетворительными выходами превращаются в α -фтормононитроалканы³⁷, а первичные образуют фторпроизводные с незначительными (5—14%) выходами³⁶. Последние получают, заместив α -водород в мононитроалкане карбальоксильной группой, которую после фторирования удаляют щелочным гидролизом¹¹:



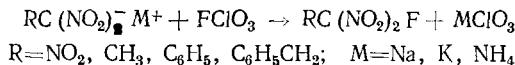
Метод фторирования элементарным фтором в воде используют для получения α -фторполинитроалканов^{26, 36, 38—40}. Твердофазное фторирование нитроформа и его солей элементарным фтором сопровождается фторолизом, и наряду с фторнитроформом образуется дифтординитрометан⁴¹.

Описан синтез первичных α -фтормононитроалканов фторированием солей мононитроалканов элементарным фтором в метаноле при температуре $-30 \div -60^\circ$ ⁴². Выходы фторпроизводных достигают 58—73%.

Другой метод получения α -фторнитроалканов заключается во взаимодействии натриевых солей вторичных нитропарафинов и нитроциклических с перхлорилфторидом⁴³:

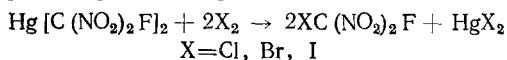


Щелочные соли 1,1-динитроалканов и тринитрометана под действием перхлорилфторида также легко превращаются в α -фторполинитроалканы^{44—47}:

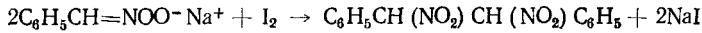


Отмечено, что ундекафторпиперидин гладко фторирует натриевую соль 2-нитропропана в метаноле⁴⁸.

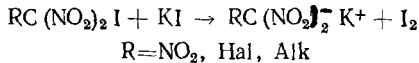
Фторхлор-, фторбром- и фториоддинитрометаны получают галогенированием *bis*(фтординитрометил) ртути⁴⁹:



В отличие от бром-, хлор- и фторнитроалканов, α -иоднитроалканы изучены недостаточно. Это связано с их малой устойчивостью и трудностью получения. При действии иода на щелочные соли мононитроалканов выделены продукты димеризации, образующиеся в результате взаимодействия аниона нитроалкана с иоднитроалканом^{20–22}:



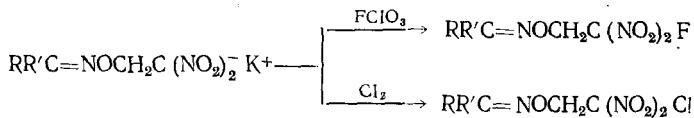
Таким путем нельзя получить и α -иодполинитроалканы, ввиду протекания обратной реакции²⁴:



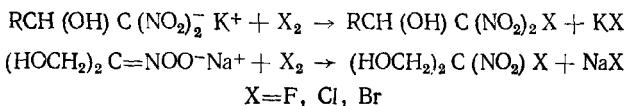
α -Иодполинитроалканы получают действием иода на серебряные соли полинитроалканов в среде органических растворителей. Этим способом в эфире получен иодтринитрометан^{27, 50}. Большой ряд α -иоднитро производных получен иодированием анионов моно- и полинитроалканов хлористым иодом^{28, 32, 51}.

Замещение α -атома водорода в нитросоединениях на галоген в присутствии оснований является универсальным методом синтеза функциональных α -галогенинитросоединений. Реакция селективна и не осложняется наличием в молекуле кето-^{52, 54}, амино-⁵⁴, сложноэфирной^{55–57}, нитрильной^{57, 58}, амидной⁵⁹, сульфонильной^{59–60}, гидразинной⁶¹ групп, непредельных связей⁶².

При хлорировании и фторировании калиевых солей 2,2-динитроэтиловых эфиров оксимов легко образуются галогенпроизводные без затрагивания связи C=N⁶³:

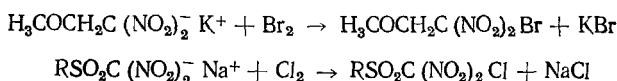


Нитроспирты под действием едких щелочей⁶⁴ или алкоголятов щелочных металлов⁶⁵ образуют соли, галогенирование которых в воде или органических растворителях приводит к галогенинитроспиртам:

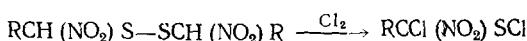


Таким путем получены фтор-, хлор- и бромпроизводные нитроспиртов и нитродиолов^{37, 39, 44, 65–69}.

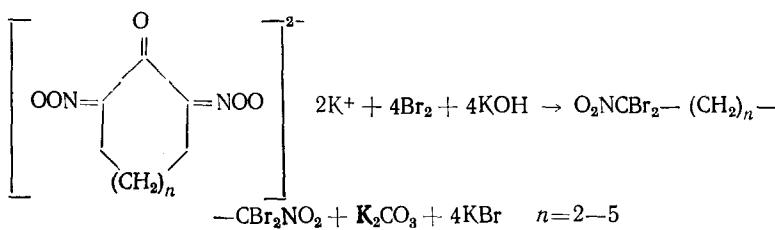
Аналогично соли нитроалкиловых эфиров⁷⁰, нитроалкилсульфидов⁷¹ и нитроалкилсульфонов⁶⁰ галогенируются с образованием соответствующих галогенинитропроизводных:



бис(1-Нитроалкил)дисульфиды под действием галогенов превращаются в 1-галоген-1-нитроалкилсульфенилгалогениды^{72, 73}:

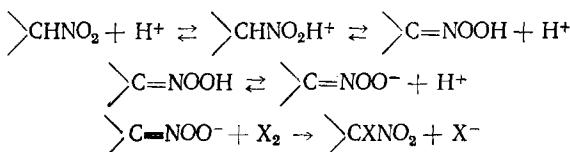


Циклические α, α' -динитрокетоны реагируют с бромом в щелочной среде с раскрытием цикла и образованием тетрабромдинитроалканов⁷⁴:



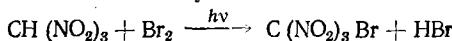
2-Нитродимедон, 2-нитроинданцион и аналогичные соединения в водных растворах легко бромируются и хлорируются без предварительного перевода их в соль⁷⁵. 2-Иод-2-нитродимедон получен с выходом 92% иодированием 2-нитродимедона комплексом однохлористого иода с диоксантоном в уксусной кислоте⁷⁶.

Галогенирование мононитроалканов — слабых СН-кислот протекает с достаточно высокой скоростью в кислых средах^{16, 17}. Полагают^{77–79}, что на первой стадии происходит катализируемое кислотами прототропное превращение, приводящее к образованию нитроновых кислот. Нитроновые кислоты через стадию образования иона нитросоединения легко присоединяют галогены или гипогалоидные кислоты с образованием α -ГНА:

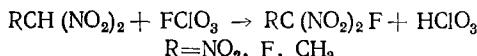


Скорость катализируемого кислотами галогенирования нитроалканов не зависит ни от природы галогена, ни от его концентрации, и реакция имеет первый порядок по нитросоединению^{77, 78}.

В полинитроалканах, являющихся сильными СН-кислотами, водород также может замещаться на галоген без предварительного перевода в соль. Этую реакцию впервые наблюдал Шишков⁸⁰ при действии брома на тринитрометан на солнечном свете:



Фторированием полинитроалканов перхлорилфторидом в среде аprotонных сольватирующих растворителей получены соответствующие фторпропиодные⁴⁵:

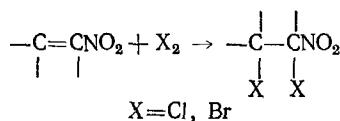


Описан синтез фтортринитрометана фторированием тринитрометана элементарным фтором в воде и различных органических растворителях^{28, 38}

Хлор- и бромнитроформ легко образуются при действии на нитроформ соответствующих галогенов или галогеноводородных кислот в смеси серной и азотной кислот⁸¹.

2. Галогенирование сопряженных нитроолефинов

Сопряженные нитроолефины в среде хлороформа, четыреххлористого углерода или сероуглерода легко присоединяют хлор и бром с образованием *виц*-дигалогенпроизводных⁸²⁻⁸⁵.



Для получения дибромпроизводных вместо брома можно использовать его комплекс с пиридином⁸⁶. Реакция протекает по гетеролитическому механизму, и электроноакцепторные заместители сильно уменьшают скорость электрофильного присоединения галогена. Например, в обычных условиях не удается присоединить галогены к *вив*-динитроалкенам. Для получения дихлорпроизводных смесь динитроалкена и жидкого хлора выдерживают длительное время на солнечном свету⁸⁷. 1,2-Динитроэтилен присоединяет бром в уксусной кислоте в присутствии бромистоводородной кислоты⁸⁸.

Наличие галогена у двойной связи также затрудняет присоединение брома и хлора к нитроалкенам. Трихлор- и трибромнитроэтилены бромируются только при повышенной температуре с образованием соответственно 1,2,2-трихлор-1,2-дибромнитроэтана и пентабромнитроэтана. Арилзамещенные 1-бром-1-нитроалкены не бромируются по двойной связи⁸².

Хлор или бром присоединяются к 1,4-динитробутадиену-1,3 труднее, чем к нитроалкенам; при 56—61° образуются 1,2,3,4-тетрагалогенпроизводные^{85, 89—91}. Отмечено, что тетрабромид при перекристаллизации превращается в 1,4-дибром-1,4-динитробутадиен-1,3⁸⁵.

1,4-Динитро-2,3-диметилбутадиен-1,3 при обычных условиях очень медленно реагируют с бромом, образуя 1,4-дибром-1,4-динитро-2,3-диметилбутадиен-1,3. Реакция ускоряется при добавлении каталитического количества бромистоводородной кислоты⁸⁵.

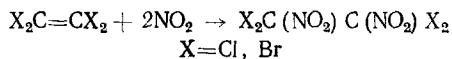
Фенильные заместители в фенилдинитробутадиенах создают значительные препятствия реакции бромирования. 1,4-Динитро-2,3-дифенилбутадиен-1,3 взаимодействует с бромом медленно, а 1,4-динитро-1,4-дифенилбутадиен-1,3 в обычных условиях не присоединяет бром по двойной связи⁸².

Метод получения α -галогеннитроалканов, основанный на галогенировании сопряженных нитроолефинов, позволяет получать полигалогенпроизводные нитроалканов, синтез которых другими путями затруднителен.

3. Нитрование галогенпроизводных алканов и других галогенсодержащих соединений

Нитрование хлор- и бромолефинов четырехокисью азота приводит к сложной смеси продуктов, в которой обнаружены α -ГНА^{92—94}. Присоединение двуокиси азота по двойной связи в значительной мере зависит от природы галогенолефина и условий реакции; в результате могут образоваться динитропроизводные и алкилнитриты. Кроме того, процесс осложняется замещением галогена нитрогруппой и образованием нитрозилгалогенидов, которые присоединяются к галогеналкенам, давая нитрозосоединения^{95—97}. При действии N_2O_4 на винилбромид, пропенилбромид, изопренилбромид, изобутенилбромид α - и β -бромстиролы динитропроизводные образуются только в случае α - и β -бромстирола и изобутенилбромида с выходами 33,0; 14,5 и 9,7% соответственно^{92, 93}.

При нагревании галогенэтиленов с тетраокисью азота образуются соответствующие 1,2-динитропроизводные^{94, 98}:



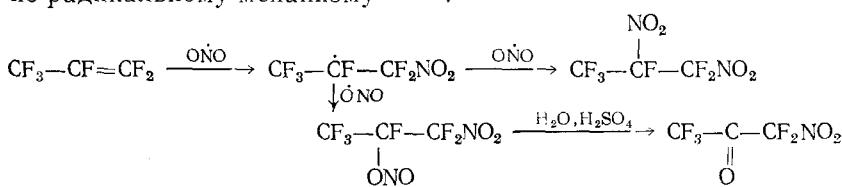
Выходы динитропроизводных в описанных реакциях повышаются в присутствии безводного хлористого алюминия⁹⁴.

В 1948 г. были опубликованы первые результаты по нитрованию фторзамещенных этиленов тетраокисью азота⁹⁹. Впоследствии эта реак-

ция была изучена более подробно^{100–104}. Ее удалось провести в газовой фазе¹⁰⁰, в среде неполярных растворителей¹⁰¹ при комнатной или повышенных температуре и давлении^{102–103}. В реакции наряду с *виц*-динитроалканами образуются алкилнитриты¹⁰¹.

При переходе от перфторэтилена, который реагирует с тетраокисью азота в отсутствие растворителя взрывообразно, к перфторпропилену и перфторизобутилену требуются более жесткие условия (температура соответственно 100 и 180°)^{101–103}.

Считается, что нитрование фторолефинов тетраокисью азота протекает по радикальному механизму^{102, 103}:



При гидролизе галогеннитроалкилнитритов получены соответствующие галогенипроизводные нитроспиртов^{105–107} и нитрокарбоновых кислот^{100, 102, 107}.

Взаимодействие нитрозилхлорида или нитрозилбромида с галогенолефинами приводит к образованию соответствующих нитропроизводных за счет окисления нитрозопроизводных второй молекулой нитрозилгалогенида. Присоединение нитрозилгалогенидов происходит в соответствии с поляризацией двойной связи^{95, 108, 109}.

Окислы азота в среде фтористоводородной кислоты реагируют с галогенолефинами, образуя α -галоген- β -фторнитроалканы^{110–112}.

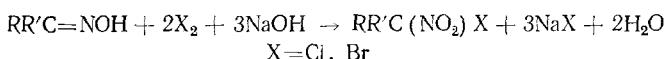
Нитрование галогенолефинов концентрированной азотной кислотой сопровождается деструкцией молекулы олефина и приводит к образованию галогеннитрометанов. Так, в случае трихлорэтилена и тетрабромэтилена выделены соответственно дихлординитрометан¹¹³ и дибромдинитрометан¹¹⁴, а при деструктивном нитровании тетрахлорэтилена в качестве основного продукта образуется хлординитрометан и небольшие количества хлорпикрина¹¹⁴.

Хлорзамещенные нитрометаны получают нитрованием хлорацетона азотной кислотой, взаимодействием ацетона с азотной кислотой, насыщенной хлором¹¹⁵ или в присутствии хлорида натрия¹¹⁶.

Нитрование галогенолефинов и других галогенсодержащих соединений азотной кислотой сопровождается окисляющим действием окислов азота и галогенов, образующихся в процессе реакции, что приводит к сложным реакционным смесям и в препаративных целях применяется редко.

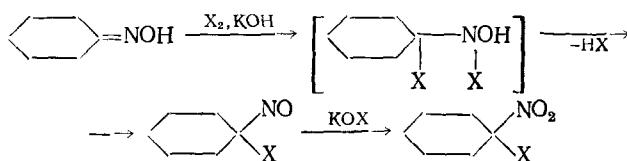
4. Синтез α -галогеннитросоединений из оксимов

Метод синтеза α -галогеннитросоединений галогенированием оксимов в щелочной среде позволяет получать галогенипроизводные мононитроалканов различного строения^{7, 117, 118}.



По данным работ^{119, 120}, в эту реакцию легко вступают алифатические и особенно алициклические кетоксимы. Взаимодействие включает три стадии — присоединение галогена по C=N-связи оксима, образование галогеннитрозопроизводного и окисление его до галогеннитропроизвод-

ного¹¹⁷:

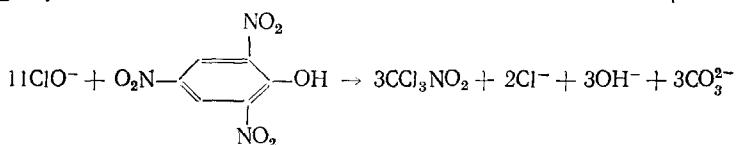


Подтверждением этой схемы служит легкость окисления хлорнитрозоединений до соответствующих хлорнитропроизводных¹¹⁸. Бромнитрозопроизводные легко образуются при действии N-бромусукцинида на кетоксимины^{119, 120}. Окисление нитрозогруппы до нитрогруппы гладко проходит под действием азотной кислоты или смеси ее с 30%-ной перекисью водорода¹²¹. Таким образом, получены 2-бром-2-нитропропан, 2-бром-2-нитробутан и 3-бром-3-нитропентан с выходами 18, 46 и 38% соответственно¹²⁰, а также другие α -хлор- и α -бромнитроалканы¹²¹.

Использование оксимов для синтеза α -галогеннитросоединений значительно расширяет сырьевую базу. Это имеет существенное значение в тех случаях, когда в распоряжении исследователя нет соответствующих нитроалканов.

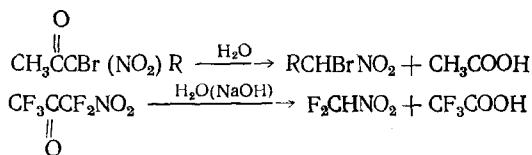
5. Другие методы

При обработке 2,4,6-тринитрофенола хлорной и бромной известью ароматическое кольцо расщепляется с образованием тригалогенитрометанов¹²²:



Этот способ используют в промышленности при получении хлорпикрина. Вместо трудно растворимой в воде пикриновой кислоты применяют пикрат кальция. Кроме хлорной извести можно использовать хлор.

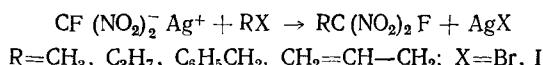
Гидролитическое расщепление α -галоген- α -нитрокетонов приводит к α -ГНА¹²³⁻¹²⁶:



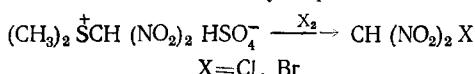
Галогеннитрометаны образуются также при гидролизе хлорангидридов галогенитроуксусных кислот¹²⁷.

Бромполинитроэтины получены из бромпикрина и цианистого калия. Образующийся при этом симм-тетрабромдинитроэтан легко превращается в симм-дигромтетранитроэтан^{128, 129}.

Ряд α -фтординитроалканов получен алкилированием серебряной со-ли фтординитрометана¹³⁰:

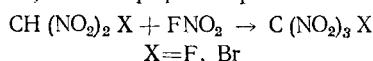


Недавно было показано, что α -ГНА образуются при галогенировании α -нитрозамещенных солей алкилсульфония¹³¹:



Взаимодействие фторкарбоновых кислот или их серебряных солей с двуокисью азота приводит к фторнитроалканам^{132, 133}.

Нитрованием фтор- и хлордINITРОМЕТАНА фтористым нитрилом получены соответственно фтор- и хлортринитрометаны¹³⁴:



Галогентринитрометаны образуются при взаимодействии тетранитрометана с хлором или N,N-дихлорбензолсульфамидом¹³⁵, натриевой солью N-хлорбензолсульфамида¹³⁶, галогенидами щелочных металлов¹³⁷⁻¹³⁹.

Описаны также электрохимические методы получения α -ГНА^{140, 141}.

III. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

1. Геометрические параметры и электронное строение α -ГНА

Структурные исследования проведены только для простейших представителей ряда α -ГНА. Методом газовой электронографии определены геометрические параметры молекул хлорнитрометана^{142, 143}, тригалогенитрометанов¹⁴⁴⁻¹⁴⁷, галогентринитрометанов^{143, 148, 149}.

В молекуле хлорнитрометана наблюдается свободное вращение вокруг связи C—N, а длина этой связи имеет значение, обычное для органических нитросоединений. Конформационной особенностью молекулы хлорнитрометана является значительное увеличение угла ClCN (114°) по сравнению с соответствующим углом в молекуле хлорпикрина.

В тригалогенитрометанах значения межъядерных расстояний C—F, C—Cl, C—Br практически такие же, как и в других сходных молекулах. Валентные углы группы CX₃ близки к тетраэдрическим. Конформационной особенностью молекул галогенипикринов является значительное увеличение длины связи C—N (1,56—1,59 Å) по сравнению с обычными нитроалканами и наличие барьера внутреннего вращения вокруг связи C—N. В парах фторпикрина присутствуют два поворотных изомера — с заторможенной и с заслоненной формой, в отношении 2:1; группа CNO₂ неплоская, причем угол (γ) между каждой из связей N—O и плоскостью, в которой расположена связь C—N, составляет 9°35'¹⁴⁴. В парах бромпикрина присутствует лишь поворотный изомер с заторможенной формой; группа CNO₂ неплоская, угол $\gamma=8^{\circ}33'$.

Отмечено значительное различие результатов определения длин связей C—N и барьеров внутреннего вращения в молекулах тригалогенитрометанов методами электронографии и микроволновой спектроскопии. Последний метод дает свободное вращение вокруг связи C—N и обычную для нитроалканов длину этой связи в молекуле фторпикрина¹⁵⁰. Причины расхождения не выяснены.

Методом газовой электронографии изучена структура молекул типа CX(NO₂)₃, где X=H, Cl, Br. Установлено, что для них осуществляются конформации C₃ с диэдрическими углами XCNO, равными 26°, 49° и 49° соответственно¹⁴³.

Для иодтринитрометана рентгеноструктурное исследование¹⁵¹ показывает, что атом углерода находится в середине почти правильного тетраэдра, а плоскости нитрогрупп расположены в пространстве в среднем под углом 71° относительно друг друга.

В последнее время для исследования структуры нитросоединений все шире применяется метод теоретического конформационного анализа. Этим методом определены углы поворота нитрогруппы и барьеры внут-

ренного вращения вокруг связи C—N в галогенпроизводных моно-, ди- и тринитрометана^{152–155}. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Электронное строение некоторых α -ГНА исследовалось методами квантовой химии^{153–155}. Квантово-химический расчет показал, что при переходе от фортринитрометана к иодтринитрометану уменьшается отрицательный заряд на атоме галогена и происходит сдвиг электронной плотности на тринитрометильную группу. При переходе от моно- к динитро соединениям происходит уменьшение отрицательного заряда на атомах кислорода и порядка связи C—N, а также увеличение порядка N—O-связей.

Ценная информация об электронном строении α -ГНА получена при изучении дипольных моментов молекул^{156–158}. Взаимодействие нитрогрупп с атомом галогена приводит к значительным изменениям электронной оболочки молекул α -ГНА и обуславливает разницу в величинах рассчитанных и экспериментально найденных дипольных моментов. Разложение дипольного момента молекулы по связям в рамках аддитивной схемы позволило определить дипольные моменты связей C—Hal в галогенотринитрометанах:

$$\mu_{\text{C}-\bar{\text{F}}}^+ = 1,0^{156}; \mu_{\text{C}-\bar{\text{Cl}}}^+ = 0,23; \mu_{\text{C}-\text{Br}}^+ = 0,15; \mu_{\text{C}-\text{I}}^+ = 1,39 \text{ } D^{157}$$

Дипольный момент связей C—Hal в галогентринитрометанах сильно отличается от дипольного момента тех же связей в галогеналканах. Это относят за счет влияния мезомерного эффекта. Квантово-химические расчеты молекул галогентринитрометанов согласуются с такой точкой зрения¹⁵³.

2. Колебательные спектры

Колебательная спектроскопия нитросоединений, в том числе и α -ГНА, являлась предметом многочисленных исследований. Результаты этих исследований обобщены в обзорных статьях^{6, 159} и в монографии¹¹. Важными характеристическими частотами колебательного спектра α -ГНА являются антисимметричные (v_{as}) и симметричные (v_s) валентные колебания нитрогруппы. В нитроалканах v_{as} и v_s находятся в области 1500–1600 и 1300–1370 cm^{-1} соответственно⁶. Замена атомов водорода на галоген в нитроалканах приводит к увеличению частоты антисимметричных и к уменьшению частоты симметричных валентных колебаний NO₂-группы, а также к уменьшению частоты валентных колебаний C—N-связи. Аналогичная картина наблюдается при увеличении числа нитрогрупп.

Положение полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний NO₂-группы в ИК-спектрах α -ГНА определяется, главным образом индуктивным эффектом заместителей^{160–163}, и значение v_{as} неплохо коррелирует с индукционными константами заместителей (σ^*)^{162, 163}:

$$v_{as(\text{NO}_2)} = 1562 + 12\sigma^*.$$

Кроме того, влияние на v_{as} группы NO₂ оказывают пространственные факторы и эффект сопряжения.

Среди различных факторов, влияющих на положение $v_{s(\text{NO}_2)}$ в ряду нитроалканов, основным является пространственный эффект¹⁵⁹. Сдвиг частот $v_{s(\text{NO}_2)}$ за счет пространственных эффектов различных заместителей аддитивен. Он зависит от объема заместителей и не зависит от их электроноакцепторных или электронодонорных свойств. Индуктивный эффект и эффект сопряжения практически не сказываются на положении $v_{s(\text{NO}_2)}$.

Влияние растворителя на положение полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям NO_2 -группы в ИК-спектрах и на их интегральную интенсивность незначительно¹⁵⁹.

В колебательных спектрах галогентринитрометанов ярко проявляются эффекты взаимного влияния нитрогруппы и галогена. Изучение Раман- и ИК-спектров галогентринитрометанов показало, что полосы, отвечающие характеристическим колебаниям связи углерод — галоген, в этих соединениях имеют высокую интенсивность и аномально низкие значения частот: 366 см^{-1} для хлор- и 344 см^{-1} для бромтринитрометана¹⁶⁴. В обычных алкилгалогенидах частоты колебания связи углерод — галоген лежат в области 600 — 700 см^{-1} . Столь резкое понижение частоты колебаний связи $\text{C}-\text{Hal}$ нельзя приписать только влиянию индуктивного эффекта тринитрометильной группы. Оно обусловлено, вероятно, наличием мезомерного эффекта, приводящего к уменьшению отрицательного заряда на галогене и перераспределению порядков связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{O}$.

3. Электронные спектры

В УФ-спектрах моно- и полинитроалканов обычно наблюдаются две полосы поглощения: сильная при 200 — 210 нм и очень слабая при 270 — 280 нм ^{165, 166}. Сильная полоса попадает в область, пограничную для используемых в практике спектроскопии приборов, и, как правило, не рассматривается. Большая часть работ касается изучения второй полосы (270 — 280 нм), приписываемой $n-\pi^*$ -переходу¹⁶⁵. Она не имеет тонкой структуры, интенсивность ее зависит от числа нитрогрупп в молекуле, а положение — от растворителя. С увеличением полярности растворителя наблюдается сдвиг полосы в коротковолновую область¹⁶⁵. На положение этой полосы оказывают также влияние заместители⁶. Введение атомов галогена в α -положение к нитрогруппе приводит к незначительному батохромному сдвигу полосы 270 — 280 нм и к увеличению ее интенсивности, что объясняется взаимодействием электронных облаков связей $\text{N}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{Hal}$ ¹⁶⁷.

С накоплением нитрогрупп в молекуле коэффициент поглощения увеличивается не пропорционально их числу¹⁶⁵.

Анионы галогенидинитроалканов дают широкую интенсивную полосу ($\epsilon > 10\,000$) с максимумом поглощения 365 — 380 нм .

4. Радиоспектроскопия

Химический сдвиг протонов в спектрах ПМР α -галогеннитроалканов определяется в основном суммарным индуктивным эффектом заместителей^{6, 11}. Наличие таких электроотрицательных заместителей, как NO_2 , F , Cl , Br сильно уменьшает экранирование α - и β -протонов и приводит к смещению сигналов в спектрах ПМР α -ГНА в сторону слабого поля. Изменение химического сдвига α -протона в ПМР-спектрах нитроалканов при введении в их молекулы электроотрицательных заместителей, за исключением атома фтора, находится в симбатной зависимости с изменением констант кислотной ионизации этих соединений¹⁶⁸.

Наряду с ПМР в последние годы для исследования строения α -ГНА все шире применяют ЯМР на ядрах ^{14}N , ^{13}C и ^{17}O ¹⁶⁹—¹⁷³. Химические сдвиги сигнала ^{14}N в ЯМР-спектрах α -галогенидинитроалканов линейно зависят от общего индуктивного эффекта заместителей¹⁶⁹:

$$\delta = -25,0 + 13,8\sigma^*$$

Увеличение электроотрицательности заместителя приводит к диамагнит-

ному сдвигу сигнала ^{14}N в ЯМР-спектрах моно- и полинитроалканов, что свидетельствует о смещении электронной плотности связи N—O от атома кислорода к атому азота.

Замещение атомов водорода в нитроалкане на галоген вызывает диамагнитный сдвиг сигнала ^{17}O в ЯМР-спектре. Накопление нитрогрупп в молекуле мало влияет на химсдвиг ^{17}O . Тенденции изменения химического сдвига ^{17}O в алифатических нитросоединениях не могут быть объяснены влиянием индуктивных эффектов, как в случае ^{14}N . Возможно, это изменение вызвано взаимодействием валентно несвязанных атомов, а также другими эффектами.

Введение галогена или нитрогруппы к α -атому углерода вызывает парамагнитный сдвиг сигнала ^{13}C , который возрастает в ряду: $\text{Br} < \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{NO}_2$.

Метод спектроскопии ЯМР ^{19}F позволил получить информацию об электронном строении атома фтора в α -фторнитроалканах¹⁷⁴.

Для исследования строения α -галогенинитро соединений используют метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I . Более подробно изучены хлорнитроалканы $^{175-176}$, менее — бром- и иоднитропроизводные $^{174, 177}$. В спектрах ЯКР α -ГНА наблюдается смещение сигнала галогена в сторону высоких частот по сравнению с алкилгалогенидами, что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атоме галогена в α -ГНА.

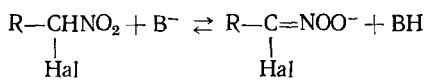
Найдена зависимость между частотами ЯКР ^{35}Cl и индукционными константами заместителей в ряду хлорнитроалканов ¹⁷⁵.

$$v^{35}\text{Cl} = 34,68 + 1,63\sigma^*.$$

Для хлординитрометана и фторхлординитрометана наблюдается отклонение от линии регрессии величин $v^{35}\text{Cl}$ на 0,86 МГц в сторону высоких частот и на 1,2 МГц в сторону низких частот соответственно. В первом случае отклонение обусловлено образованием водородной связи между молекулами хлординитрометана. В случае фторхлординитрометана отклонение интерпретировано как результат сопряжения *p*-электронов фтора с C—Cl-связью.

5. Кислотно-основные свойства α -ГНА

α -Галогеннитроалканы, содержащие атом водорода у α -атома углерода, в полярных растворителях отщепляют протон и образуют анион галогеннитроалкана. Реакции депротонирования α -ГНА и протонирования аниона проходят по механизму общего кислотно-основного катализа $^{178-180}$:



При обычных температурах они протекают с умеренной скоростью и легко поддаются кинетическим измерениям. Значения констант скоростей реакций хорошо коррелируют со значениями pK_b оснований^{179, 181} и удовлетворительно — с pK_a α -ГНА^{181–183}.

В зависимости от природы галогена и структурных параметров заместителя кислотно-основные свойства α -ГНА изменяются в широком интервале. Зависимость кислотности α -ГНА от суммарного индуктивного эффекта заместителей невозможно описать одним корреляционным уравнением^{184, 185}. Значения констант ионизации для α -ГНА, имеющих заместители с близким полярным эффектом, могут существенно различаться.

чаться. Например, для дифторнитрометана $pK_a = 12,4^{168}$, а для бромдинитрометана $pK_a = 3,47^{185}$.

Сложным характером зависимости кислотности α -ГНА от строения обусловлено появление различных точек зрения на эту проблему. В числе факторов, определяющих pK_a нитроалканов, отмечаются индуктивный, стерический, мезомерный эффекты, эффект p - π -электронного отталкивания, сольватация, а также чисто формальные признаки, например, число α - и β -атомов водорода^{186–190}.

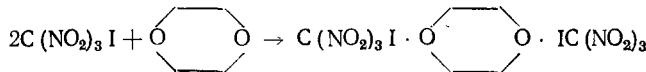
В свете изложенного результаты физико-химического исследования строения α -ГНА не находят достаточно полного объяснения в рамках теории индуктивного эффекта и большинством авторов рассматриваются с точки зрения влияния мезомерного эффекта. Очевидно, сочетание у одного атома углерода нитрогруппы и галогена приводит к электронному взаимодействию связей N—O и C—Hal. Основной эффект такого взаимодействия проявляется прежде всего на связи C—Hal, что приводит к появлению у галогена особых свойств, существенно отличающихся его от галогена в алкилгалогенидах, и является одной из причин своеобразного химического поведения α -ГНА.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Молекулярные комплексы α -ГНА

Специфика химического поведения α -ГНА в первую очередь связана с характером поляризации связи C—Hal. В обычных алкилгалогенидах — хлоридах, бромидах и иодидах — галоген является носителем сильного отрицательного заряда: дипольные моменты связей углерод — галоген в хлор-, бром- и иодметанах лежат в пределах $—1,55 \div —1,17^{157}$. В реакциях комплексообразования они участвуют обычно как n -доноры. В α -ГНА связь углерод — галоген поляризована по-иному. Для хлор-, бром- и иодтринитрометанов дипольные моменты связей углерод — галоген равны $—0,23$, $+0,15$ и $+1,39 \text{ Д}$ соответственно¹⁵⁷. В отличие от алкилгалогенидов α -галогенполинитроалканы вступают в реакцию комплексообразования в качестве акцепторов электронов, проявляя свойства псевдогалогенов.

Иод- и бромтринитрометаны легко образуют молекулярные комплексы с различными донорами электронов (диоксан, N-, S- и P-оксиды, α,α' -диоксодиазосоединения, N-нитрозамины)^{177, 191, 192}:

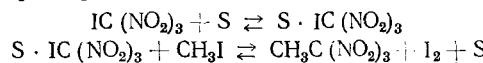


Образование комплексов, по данным ЯКР-спектров, наблюдается и в случае хлортринитрометана¹⁷⁷. Частота сигнала ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I в ЯКР-спектрах комплексов галогентринитрометанов возрастает с увеличением электронодонорной способности лиганда и находится в области более высоких частот по сравнению с несвязанными в комплексе галогентринитрометана. Аналогичный сдвиг сигнала в высокочастотную область наблюдается в ЯКР-спектрах комплексов I_2 , ICl , IBr ¹⁹³.

Установленная закономерность в изменениях частот ЯКР ^{35}Cl , ^{79}Br и ^{127}I свидетельствует о возрастании «положительного» характера галогена в комплексах галогентринитрометанов.

Молекулярные комплексы могут играть определенную роль при осуществлении той или иной реакции α -ГНА. По-видимому, можно ожидать количественной связи между изменением частот в спектрах ЯКР комплексов α -ГНА и их химической активностью в реакциях, протекающих

с разрывом связи углерод — галоген. Качественно эту зависимость легко проследить на примере реакции с иодистым метилом¹⁷⁷:



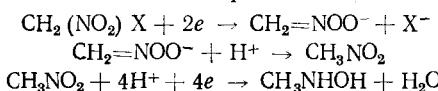
$\text{S} = \text{ДМСО}$, диоксан и т. д.

Легкость образования 1,1,1-тринитроэтана возрастает при переходе от галогентринитрометанов к их комплексам и с увеличением электроно-донарной способности лиганда^{177, 194–196}.

2. Электрохимическое восстановление α -ГНА

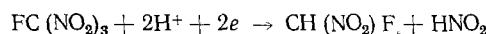
Одним из подходов к оценке реакционной способности α -ГНА является изучение их электрохимического восстановления. При полярографическом восстановлении α -ГНА первую волну на полярограмме относят к разрыву связи C—Hal, а последующие волны — к восстановлению нитрогруппы^{197, 198}. Величина потенциала полуволны ($E_{1/2}$) служит критерием их химической активности. Обнаружено, что α -ГНА восстанавливаются при более положительных потенциалах по сравнению с соответствующими галогеналканами, что свидетельствует о значительно меньшей прочности связи углерод — галоген в α -ГНА.

Бром- и хлорнитрометаны при восстановлении дают собственную двухэлектронную волну ($E_{1/2} = -0,05$ и $-0,45$ В соответственно) и волну, отвечающую восстановлению нитрометана¹⁹⁹:



В случае дигалоген- и дихлорнитрометанов на полярограмме наблюдаются собственные волны ($E_{1/2} = +0,03$ и $-0,12$ В соответственно), волны от CH_2 , NO_2Br (или $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{Cl}$) и волна от CH_3NO_2 . Хлор- и бромпикрины дают собственные волны ($E_{1/2} = +0,01$ и $+0,02$ В соответственно) и волны, соответствующие восстановлению дигалогенпроизводных нитрометана, а также волну от нитрометана. Изучено восстановление галогенипроизводных нитроэтана¹⁹⁹ и 2-нитропропана²⁰⁰.

Легкость полярографического восстановления α -ГНА возрастает при переходе от хлор- к иодпроизводным и с увеличением числа нитрогрупп. Хлориды восстанавливаются труднее, чем бромиды, но по мере накопления нитрогрупп эта разница уменьшается. С накоплением NO_2 -групп облегчается также разрыв связи C—N в α -ГНА²⁰¹. В α -фторполинитроалканах первая стадия восстановления соответствует разрыву связи C—N, а не C—F^{202–204}.



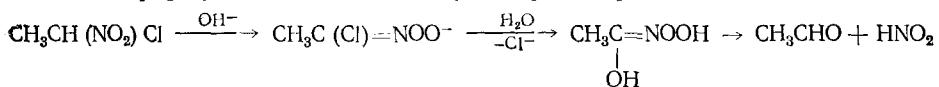
Бром- и иодтринитрометаны восстанавливаются на первой стадии до тринитрометильного аниона ($E_{1/2} = +0,036$ и $+0,42$ В соответственно)¹⁹⁷, дальнейшее восстановление которого зависит от pH среды^{198, 204}. Восстановление хлортринитрометана протекает на первой стадии двояко: с разрывом связи C—Cl ($E_{1/2} = +0,248$ В) и связи C—N²⁰¹.

При электрохимическом восстановлении α -ГНА методом ЭПР зафиксировано промежуточное образование анион- и дианион-радикалов^{205–207}.

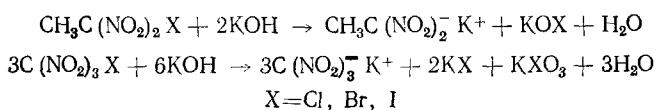
3. Реакция α -ГНА с нуклеофильными реагентами

а) Гидролиз

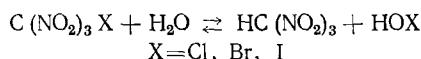
α -Галогенитроалканы медленно гидролизуются водой; при нагревании в присутствии щелочей реакция проходит полностью. Изучение кинетики гидролиза 1-хлор- и 1-бром-1-нитроэтанов показало, что реакции предшествуют сравнительно медленная стадия изомеризации нитро-формы в аци-форму, а последняя атакуется растворителем^{180, 208}:



В отличие от α -галогенмононитроалканов реакция α -галогенполинитроалканов с основаниями приводит к замещению галогена катионом основания^{27, 209}:



Гидролиз галогентринитрометанов протекает уже под действием воды^{81, 210}:



Константы равновесия реакции гидролиза хлор-, бром и иодтринитрометанов равны $8 \cdot 10^{-12}$, $3 \cdot 10^{-11}$ и $4 \cdot 10^{-7}$ л/моль соответственно²¹¹.

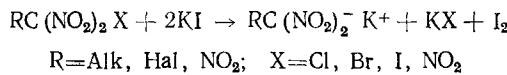
Фортринитрометан в отличие от других галогентринитрометанов при действии оснований отщепляет нитрогруппу⁴⁴. При действии щелочи на фортринитрометан в спирте наряду со связью C—N, расщепляется и связь C—F^{44, 212}.

б) Действие восстановителей

Результаты исследований электрохимического восстановления α -ГНА свидетельствуют о черевычайной легкости восстановления галогена. Известно также, что нитрогруппа является одной из наиболее чувствительных к восстановлению функциональных групп. Поэтому реакция α -ГНА с восстановителями может протекать в двух направлениях, в зависимости от природы α -ГНА и селективности восстановителя.

Весьма интересными представляются данные по химическому восстановлению галогена. При взаимодействии α -ГНА с восстановителями основного характера происходит замена галогена катионом основания с образованием соли нитроалкана. Отщепляющийся галоген ведет себя как окислитель. Легкость восстановления возрастает с увеличением «положительного» характера галогена в α -ГНА, что можно объяснить облегчением нуклеофильной атаки аниона-восстановителя на атом галогена.

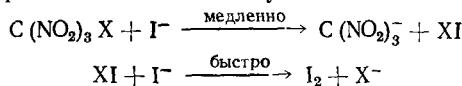
Более подробно исследована реакция α -ГНА с иодистым калием, широко использующаяся для характеристики соединений с «положительно» поляризованным атомом галогена¹². α -Галогенполинитроалканы легко окисляют иодистый калий^{24, 210, 213}:



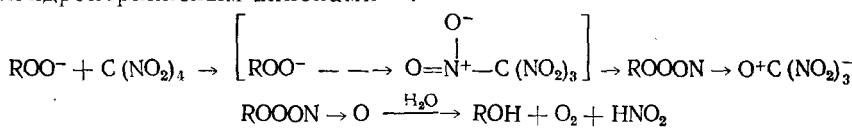
Реакция используется для количественного определения галогена в иод-

и бромполинитроалканах, а также в хлортринитрометане²⁴. Хлорпроизводные динитроалканов и галогенмононитроалканы менее активны в данной реакции²¹⁴. В такой же последовательности уменьшается «положительная» поляризация атома галогена в ряду α -ГНА^{156, 157, 171}.

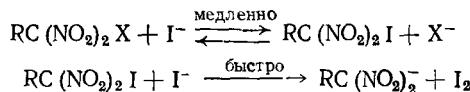
Существуют различные точки зрения относительно механизма реакции α -ГНА с иодид-ионом. Исходя из общих соображений о взаимодействии оснований с α -галогенполинитроалканами, предложена схема реакции, включающая на первой стадии образование полинитроалкильного аниона (нуклеофильное замещение у атома галогена)¹⁰:



Это предположение подтверждается данными, полученными при исследовании механизма реакции тетранитрометана с гидроперекисным и алкилгидроперекисным анионами²¹⁵:

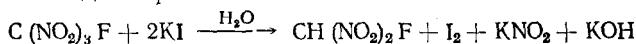


Альтернативный механизм, основанный на кинетических данных, включает стадию биомолекулярного нуклеофильного замещения галогена в α -ГНА иодид-ионом с последующим восстановлением иодполинитроалкана второй молекулой иодида калия^{216–219}:



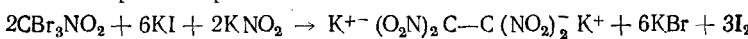
При этом реакция рассматривается как частный случай нуклеофильного замещения галогена у атома углерода в α -ГНА.

Фортринитрометан под действием иодид-иона или гидроперекисного иона подвергается денитрованию^{217, 220}:

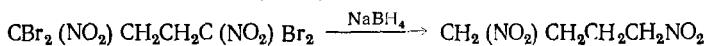


Хлортринитрометан с ионом гидроперекиси образует смесь тринитрометана и хлординитрометана¹⁰.

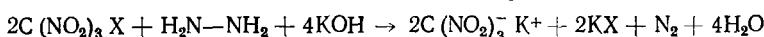
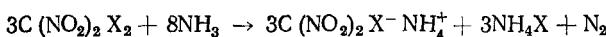
Своеобразно реагирует с иодидом или цианидом калия в присутствии нитрита калия бромпикрин¹²⁹:



Весьма перспективными в отношении селективного восстановления галогена в α -ГНА являются комплексные гидриды щелочных и щелочноземельных металлов вследствие относительной устойчивости нитрогрупп к действию гидрид-анионов. Разработан способ восстановления α -бромнитросоединений алифатического и алициклического рядов в соответствующие нитропарафины (выход 15–80%) боргидридом натрия в водно-метанольной среде^{119, 121}. Описано восстановление $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрабромдинитросоединений боргидридом натрия⁷⁴:



Жидкий аммиак²²¹ и гидразин²²² восстанавливают α -ГНА с выделением азота:

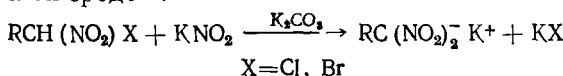


В качестве восстановителей используют также тиосульфат, сульфид и гидросульфид натрия²¹³, цианид и ферроцианид калия²²³, трифенилфосфин²²⁴⁻²²⁶.

Описаны и другие методы селективного восстановления галогена в α -ГНА, например, действием трехокиси мышьяка в растворе KOH или водно-аммиачным раствором H₂S²²⁷. Другие методы восстановления затрагивают не только галоген, но и нитрогруппу; сюда относятся восстановление водородом в присутствии металлов платиновой группы, цинком, железом или хлористым оловом в кислой среде²²⁷.

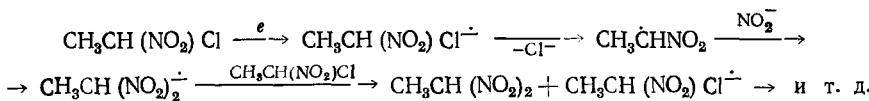
в) Замещение галогена на нуклеофил

Одним из важнейших свойств α -ГНА является их способность обменивать атом галогена на нитрогруппу под действием нитрита калия или натрия в щелочной среде¹¹:



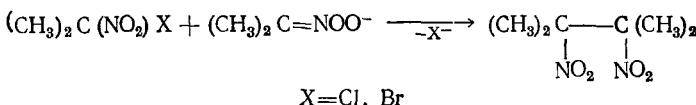
Реакция, впервые описанная Тер Миром на примере 1-бром-1-нитропроизводных этана и пропана, в настоящее время широко используется для синтеза *гем*-динитроалканов. Этим методом получены 1,1-динитроэтан²²⁸⁻²³⁰, 1,1-динитропропан^{228, 230}, 1,1-динитропентан²²⁸ и динитрометан²³¹, а также $\alpha, \alpha, \omega, \omega$ -тетранитроалканы¹²⁸.

Установлено²³², что реакция Тер Мира протекает не по обычному механизму нуклеофильного замещения галогена в аци-форме α -ГНА, как это представлялось ранее²³³, а является радикально-цепным процессом:

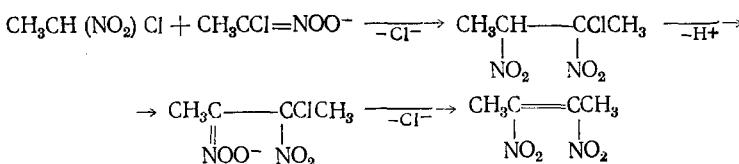


Иодтринитрометан превращается в тетранитрометан действием нитрита серебра²⁷.

Характерной реакцией α -ГНА является отщепление галогена при действии анионов нитросоединений с образованием новой углерод-углеродной связи²⁰⁻²². Реакция подробно исследована на примере взаимодействия солей вторичных нитроалканов с их галогенпроизводными²³⁴⁻²³⁶:

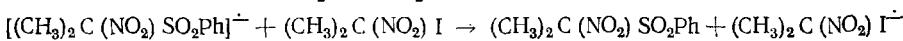
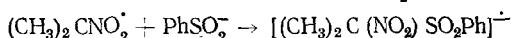
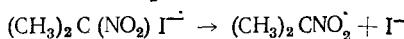
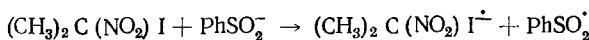


Подобным же образом происходит образование динитроолефинов^{237, 238}.

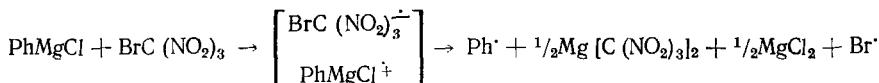


Эти реакции могут протекать по схеме обычного нуклеофильного замещения^{239, 240} или по анион-радикальному механизму²³⁴⁻²³⁶.

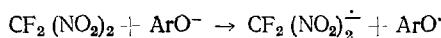
Корнблюм и сотр. показали²⁴¹, что реакция α -ГНА со щелочными солями сульфновых кислот проходит по анион-радикальной схеме:



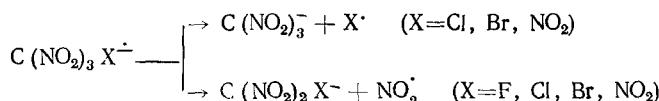
Галогентринитрометаны реагируют с арильными производными магния, ртути и олова по схеме, включающей стадию переноса электрона от металлоганического соединения с образованием анион-радикала галогентринитрометана²⁴²⁻²⁴⁴:



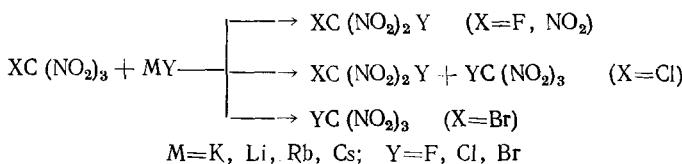
Возникновение анион-радикалов при действии нуклеофильных реагентов на дифтординитрометан и фортринитрометан подтверждено методом ЭПР²⁴⁵⁻²⁴⁷:



Распад анион-радикалов галогентринитрометанов может происходить с разрывом как связи C—N, так и C—Hal²⁴⁸:

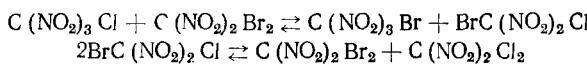


Недавно установлено^{138, 139, 249}, что фортринитрометан и тетранитрометан под действием галогенидов щелочных металлов в среде безводных полярных растворителей образуют продукты замещения нитрогруппы галогенид-ионом. Хлортринитрометан в этих условиях образует как продукт замещения нитрогруппы, так и продукт обмена галогена:



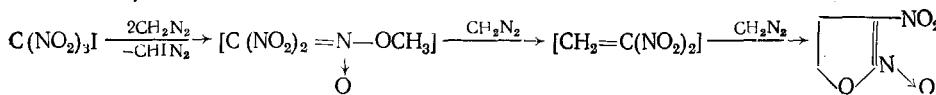
Считается, что при этом имеет место бимолекулярное нуклеофильное замещение у атома углерода в α -ГНА²¹⁶.

В среде полярных электронодонорных растворителей наблюдается межмолекулярный галонидный обмен в ряду галогенпроизводных ди- и тринитрометана²⁵⁰:

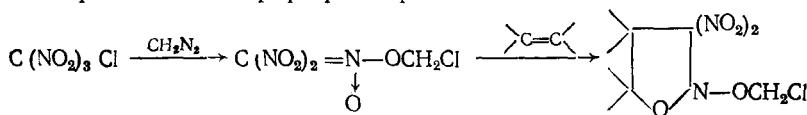


г) Реакция с диазометанами

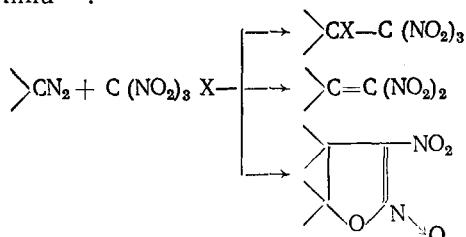
Взаимодействие хлор-, бром- и иодтринитрометана с диазометаном сопровождается отщеплением нитрогруппы и галогена и приводит к образованию N-окиси 3-нитроизоксазолина^{251, 252}. Реакция протекает через промежуточное образование О-алкиловых эфиров тринитрометана и *гем*-динитроэтилена²⁵²:



С хлортринитрометаном в качестве промежуточного соединения образуется О-хлорметиловый эфир тринитрометана²⁵²:



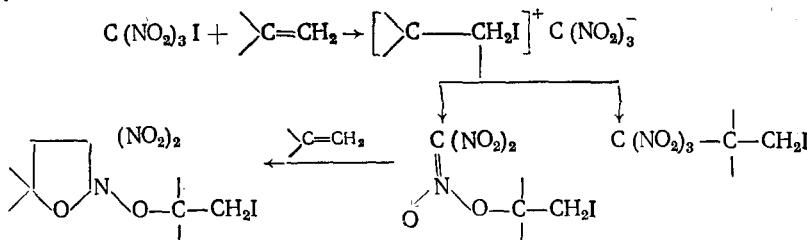
В реакции галогентринитрометанов с производными диазометана, 9-диазофлуореном, диазоантроном, диазоуксусным эфиром в зависимости от природы реагентов и условий в качестве продуктов выделены производные 1-галоген-2,2,2-тринитроэтана, *гем*-динитроалкены и N-окиси 3-нитроизоксазолина²⁵¹:



д) Реакция с олефинами

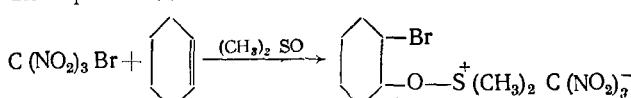
Электрофильное присоединение по двойной связи характерно для иод- и бромтринитрометанов, что объясняется значительным «положительным» характером галогена в этих α -ГНА. Хлортринитрометан не вступает в эту реакцию.

Исключительно легко реагирует с олефинами иодтринитрометан²³³⁻²³⁵. В случае этилена образуются N-(β-иодэтилокси)-3,3-динитроизоксазолин и 1-иод-3,3,3-тринитропропан. Механизм реакции включает электрофильную атаку иодтринитрометана на двойную связь с образованием соответствующего карбкатиона и амбидентного тринитрометильного аниона, который, в зависимости от природы катиона и растворителя, может реагировать как по углеродному, так и по кислородному центру²³³.



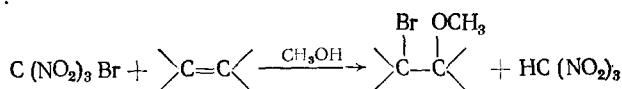
С циклогексеном²⁵⁴ и триметилсилилэтиленом²⁵⁵ образуются только продукты О-алкилирования.

Взаимодействие бромнитроформа с олефинами подробно изучено в работах²⁵⁶⁻²⁵⁹. В неполярных или слабополярных растворителях (бензол, хлороформ) реакция практически не идет, а в диметилсульфоксиде идет уже при комнатной температуре. Однако реакция приводит не к нитроновым эфирам тринитрометана, как предполагалось ранее^{256, 257}, а к сульфониевым производным²⁵⁸.



Введение электроноакцепторных заместителей к двойной связи замедляет присоединение бромнитроформа; коричная кислота, эфиры акриловой кислоты, 2,3-дигидропропен не образуют аддуктов даже при часовой выдержке²⁵⁶. Имеются данные о присоединении бромтринитрометана к метилвинилкетону и изо-пропилвиниловому эфиру с образованием продуктов С-алкилирования^{260, 261}.

В спиртовом растворе реакция бромтринитрометана протекает через алкилгипобромит, который и дает конечный продукт взаимодействия с олефином²⁶²:

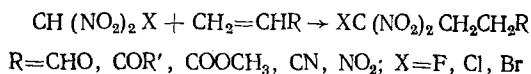


Ароматические углеводороды при действии бромтринитрометана бромируются в ядро²⁵⁹.

4. Нуклеофильное присоединение α -ГНА по кратным связям

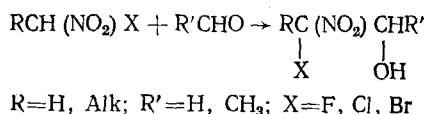
а) Реакция Михаэля

Первичные α -ГНА присоединяются к активированной двойной связи^{263–266}. Активирующее влияние заместителей уменьшается в ряду $\text{CHO} > \text{COR} > \text{CN} > \text{COOR} > \text{NO}_2$ ²⁶⁷. Реакционная способность α -ГНА определяется их кислотностью. Особенно легко вступают в реакцию фтор- и хлординитрометаны^{53, 263, 265, 266}.



б) Конденсация с альдегидами и кетонами (реакция Анри)

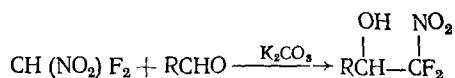
Подобно другим соединениям с подвижным атомом водорода, α -ГНА способны вступать в реакцию конденсации с альдегидами:



Особенно гладко протекает реакция с низшими гомологами α -ГНА и альдегидов^{268–271}.

Считается, что реакция протекает по типу альдольной конденсации. Скорость ее зависит от природы реагентов, катализатора, от ионизирующей способности растворителя и других факторов.

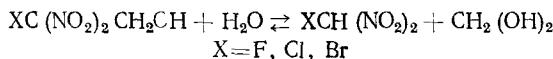
Из моногалогенинитрометанов, в зависимости от соотношения реагентов, можно получить спирты и гликоли^{271, 272}. Дильторнитрометан конденсируется с альдегидами при нагревании (100–120°C) в присутствии поташа^{103, 268}:



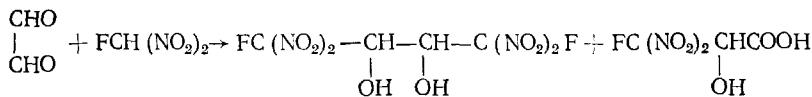
Конденсация α -ГНА с альдегидами может сопровождаться дегидратацией с образованием олефинов²⁷³.

Взаимодействие галогенинитрометанов с формальдегидом приводит к образованию соответствующих галогенинитроспиртов^{44, 53, 68}, которые

легко расщепляются, давая исходный α -ГНА¹⁸⁵:

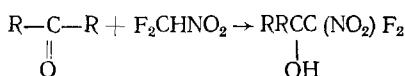


Конденсация фтординитрометана с уксусным²⁷⁰ или гликолевым⁶⁸ альдегидом протекает без катализаторов при комнатной температуре. С динитроальдегидами фтординитрометан образует соответствующие тетранитротиолы²⁷⁰, а с глиоксалем при 45°С кроме того образуется α -окси- β -фтор- β , β -динитропропионовая кислота⁶⁸:



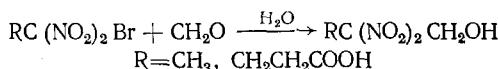
При взаимодействии фтординитрометана с пировиноградным альдегидом в реакцию вступает только альдегидная группа⁶⁸.

Конденсация α -ГНА с кетонами изучена менее подробно^{263, 266, 274, 275}. Ди-фторнитрометан с низшими кетонами в присутствии поташа дает нитроспирты^{268, 274}:

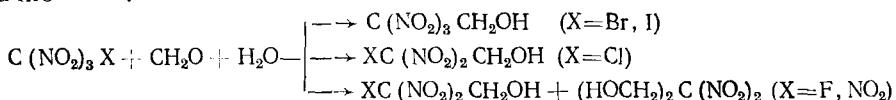


В случае непредельных альдегидов и кетонов реакция в первую очередь идет по двойной углерод-углеродной связи, а только затем по карбонильной группе^{263, 266}.

Описан необычный способ получения гем-динитроспиртов кипячением 1-бром-1,1-динитрозамещенных соединений с водным формальдегидом^{269, 276}. Взаимодействие аналогично реакции Анри:



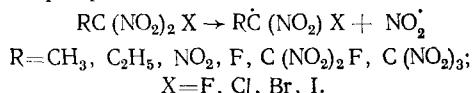
Дибромдинитрометан в этих условиях превращается в 2,2-динитропропандиол-1,3²⁷⁷. β , β -Динитро- и β , β , β -тринитроспирты образуются при действии формалина на галогентринитрометаны. Реакция идет неоднозначно^{277–279}:



5. Радикальные реакции α -ГНА

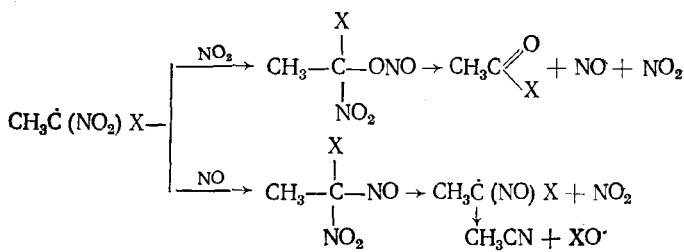
a) Термолиз

Термолиз α -галогениполинитроалканов в газовой фазе включает в качестве первой стадии разрыв связи C—N^{280–284}:



Во всех случаях реакция протекает преимущественно гомогенно и мономолекулярно. Влияние поверхности отмечено только при термолизе 1-хлор-1,1-динитроэтана, что связано с гибелю образующихся атомов хлора на стенке реакционного сосуда²⁸¹. Гибель галогениитроалкильного радикала в системах, содержащих NO и NO₂, в основных чертах проходит аналогично для всех исследованных α -ГНА и может быть пред-

ставлена следующей схемой:



Скорость термического разложения хлорпикрина в газовой фазе зависит от начального давления и добавок ингибиторов (толуол, формальдегид) ²⁸⁵.

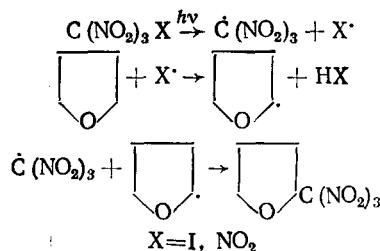
Установлена зависимость энергии диссоциации связи C—N от заместителей в α -положении. Атомы хлора, брома и иода понижают энергию диссоциации связи C—N в α -ГНА, а атом фтора не оказывает существенного влияния; по эффективности влияния он аналогичен атому водорода. В порядке увеличения влияния на скорость распада заместители располагаются в ряд: NO_2 , Cl, Br, I ^{281–284}. Энергия диссоциации связи C—N и энергия активации термолиза исследованных соединений близки по величине, что свидетельствует в пользу радикального механизма распада с первичным разрывом связи C—N в α -ГНА.

Изучены продукты термического распада калиевых солей хлор- и бромдинитрометана в аprotонных растворителях ^{286, 287}. Реакция протекает, вероятно, через промежуточное образование динитро- и галогендинитрокарбенов ²⁸⁷.

б) Другие реакции

Возможность гомолитического разрыва связи C—Hal в α -ГНА впервые показана на примере окисления тетралина, катализируемого бромом и хлортринитрометаном ²⁸⁸, а также при полимеризации метилакрилата в присутствии α -ГНА ²⁸⁹.

Недавно обнаружено, что иодтринитрометан и тетранитрометан вступают в реакцию с циклическими эфирами (тетрагидрофuran, тетрагидропиран) по нецепному радикальному механизму, через промежуточное образование тринитрометильного радикала ^{290–294}:



Однако при фотолизе тетранитрометана, фтор- и хлортринитрометанов в ДМФА и в гидроксилсодержащих растворителях наблюдается фотолитический распад полинитроалканов с образованием только анионов полинитроалканов ²⁹⁵.

Описано радикальное присоединение бромпикрина по двойной связи ²⁹⁶.

V. ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Галогеннитросоединения представляют интерес вследствие их высокой физиологической активности. Накопление нитрогрупп у одного атома углерода в α -ГНА приводит к увеличению острой токсичности, аналогичная картина наблюдается при увеличении числа атомов галогена. Наибольшей токсичностью обладают дигалогендинитрометаны. Бромнитроалканы, как правило, токсичнее хлорированных аналогов²⁹⁷. Большинство α -ГНА обладает слезоточивым действием, которое уменьшается с увеличением молекулярного веса. 1,1-Дихлор-1-нитроэтан слезоточивым действием не обладает^{298, 299}.

Изучена антибактериальная активность α -ГНА^{297, 300}. Производные нитроэтана обладают большей антибактериальной активностью в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка, нежели производные нитрометана²⁹⁷. Накопление атомов брома в нитроалканах ведет к увеличению их антибактериальной активности. Бактерицидная активность α -ГНА связывается обычно с их окислительной способностью³⁰⁰.

α -Галогеннитроалканы обладают широким спектром действия и проявляют инсектицидные^{298–301}, фунгицидные^{302–306}, гербицидные³⁰⁷, бактерицидные³⁰⁸, нематоцидные^{302, 308, 309} свойства. Хлорпикрин и 1,1-дихлор-1-нитроэтан используются в качестве инсектицидов и фунгицидов самостоятельно и в смесях с другими соединениями^{305, 310}. В качестве фумигантов предложены смешанные α -ГНА, обладающие более высокой активностью. Так, бромдифторнитрометан рекомендуют для борьбы с вредителями запасов зерна при нормах расхода 0,15–0,30 г/м³ и для обработки почвы в борьбе с нематодами в дозе менее 448 кг/га³⁰². Инсектицидной и фунгицидной активностью обладают хлорбромнитроалканы, содержащие от одного до пяти атомов углерода^{302, 303}.

Кроме того, α -ГНА могут использоваться в качестве антибактериальных добавок в дизельные топлива, смазочные масла и гидравлические жидкости^{311, 312}. Рекомендовано применение α -ГНА в антидетонационных композициях одновременно с тетраэтилсвинцом, для разбавления и диспергирования масел³¹³, для депарафинизации дизельных топлив и масел³¹⁴.

1-Хлор-1-нитроэтан является превосходным средством для предотвращения желатинизации резиновых kleев³¹⁵.

α -Галогеннитроалканы используются также в качестве полупродуктов при синтезе биологически активных соединений³¹⁶, взрывчатых веществ и компонентов ракетных топлив^{137, 224}.

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Швехгеймер, В. А. Смирнягин, Р. А. Садыков, С. С. Новиков, Успехи химии, 37, 816 (1968).
- С. Л. Иоффе, Л. М. Леонтьева, В. А. Тартаковский, Там же, 46, 1658 (1977).
- Г. А. Швехгеймер, Н. Ф. Пятаков, С. С. Новиков, Там же, 28, 485 (1959).
- Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, Там же, 37, 1443 (1968).
- R. Noble, F. Borgardt, W. Reed, Chem. Rev., 64, 19 (1964).
- Ч. Н. Р. Рао, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, ред. Г. Фойер, ч. 1, «Мир», М., 1972, стр. 60.
- Г. О. Ларсон, Там же, стр. 224.
- А. Т. Нильсон, Там же, стр. 260.
- Г. Байер, Л. Урбас, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп, ред. Г. Фойер, ч. 2, «Мир», М., 1973, стр. 63.
- Л. А. Каплан, Там же, стр. 221.
- С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, В. В. Севостьянова, В. А. Шляпочников, Химия алифатических и алициклических нитросоединений, «Химия», М., 1974.

12. С. С. Новиков, В. В. Севостьянова, А. А. Файнзильберг, Успехи химии, 31, 1417 (1962).
13. K. Namba, J. Ind. Expl. Soc. Japan, 25, 206 (1967).
14. К. Бюлер, Д. Пирсон, Органические синтезы, «Мир», М., 1973, стр. 436.
15. S. Trippett, D. Walker, J. Chem. Soc., 1960, 2976.
16. R. Junell, Z. phys. Chem., 141, 71 (1929).
17. R. Junell, Arkiv Mineral. Geol., 11, B1 (1934).
18. Пат. США 3159868 (1964); РЖХим., 1966, 15Н64.
19. M. Hawthorne, R. Strahm, J. Am. Chem. Soc., 79, 3471 (1957).
20. C. Dale, R. Shriner, Там же, 58, 1502 (1936).
21. G. Brown, R. Shriner, J. Org. Chem., 2, 376 (1937).
22. L. Seigle, H. Hass, Там же, 5, 100 (1940).
23. D. Levering, Там же, 27, 2930 (1962).
24. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Гулевская, В. В. Севостьянова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 672.
25. Л. В. Охлобыстина, В. М. Хуторецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1487.
26. А. В. Фокин, Л. Т. Еременко, В. С. Галахов, А. В. Давыдов, Ф. Я. Нацибуллин, Там же, 1968, 656.
27. A. Hantzsch, Ber., 39, 2478 (1906).
28. R. Scholl, A. Schmidt, Там же, 35, 4288 (1902).
29. В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2060.
30. R. Gotts, L. Hunter, J. Chem. Soc., 125, 442 (1924).
31. В. И. Словецкий, А. И. Иванов, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, С. С. Новиков, Ж. орг. химии, 2, 937 (1966).
32. M. Hawthorne, J. Chem. Soc., 79, 2510 (1957).
33. C. Kimura, K. Kashigata, T. Asahara, Коге кагаку дзасси, 63, 585 (1960).
34. А. Л. Фридман, Т. Н. Ившина, В. П. Ившин, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2617.
35. А. В. Фокин, Ю. Н. Студнев, А. И. Ранкин, Д. Д. Кузнецов, В. А. Комаров, Там же, 1976, 489.
36. V. Grakauskas, K. Baum, J. Org. Chem., 33, 3080 (1968).
37. K. Baum, Там же, 35, 846 (1970).
38. Л. Т. Еременко, Ф. Я. Нацибуллин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 676.
39. Л. Т. Еременко, Ф. Я. Нацибуллин, Г. В. Орешко, Г. Н. Нестеренко, Там же, 1970, 2556.
40. Л. Т. Еременко, Ф. Я. Нацибуллин, И. П. Боровинская, Н. Д. Карпова, Там же, 1968, 431.
41. Л. Т. Еременко, Ф. Я. Нацибуллин, И. П. Боровинская, Там же, 1968, 429.
42. Ф. Я. Нацибуллин, Г. В. Орешко, Л. Т. Еременко, Там же, 1971, 2344.
43. H. Schechter, E. Roberson, J. Org. Chem., 25, 175 (1960).
44. M. Kamlet, H. Adolph, Там же, 33, 3073 (1968).
45. Л. В. Охлобыстина, В. М. Хуторецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 476.
46. В. М. Хуторецкий, Л. В. Охлобыстина, А. А. Файнзильберг, Там же, 1970, 387.
47. Л. В. Охлобыстина, В. М. Хуторецкий, А. А. Файнзильберг, Там же, 1971, 1487.
48. R. Banks, G. Williamson, Chem. and Ind., 1964, 1864.
49. Л. В. Охлобыстина, Г. Я. Легин, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 708.
50. J. Meisenheimer, M. Swarz, Ber., 39, 2543 (1906).
51. А. Л. Фридман, Ф. А. Габитов, Г. С. Исмагилова, В. А. Захаров, С. С. Новиков, VI Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, М., 1977, стр. 102.
52. H. Feuer, R. Harmetz, J. Org. Chem., 26, 1061 (1961).
53. Л. Т. Еременко, Ф. Я. Нацибуллин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1331.
54. M. Kamlet, J. Dacons, J. Org. Chem., 26, 3005 (1961).
55. H. Feuer, F. Vincent, Там же, 29, 939 (1964).
56. S. Trilalat, M. Grall, Compt. rend., C 269, 83 (1969).
57. H. Feuer, C. Savides, J. Am. Chem. Soc., 81, 5830 (1959).
58. C. Parker, M. Emmons, H. Rolewicz, K. McCallum, Tetrahedron, 17, 79 (1962).
59. W. E. Truce, L. W. Christensen, Там же, 25, 181 (1969).
60. А. В. Султанов, В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2750.
61. В. И. Марковский, Г. А. Марченко, С. С. Новиков, В. И. Словецкий, Там же, 1975, 2838.
62. E. Witucki, G. Rowley, M. Warther, M. Frankel, J. Org. Chem., 37, 152 (1972).
63. А. Д. Николаева, Л. Б. Замирова, Н. М. Ляпин, Ж. орг. химии, 10, 2304 (1974).
64. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, Казань, 1960, стр. 181.

65. Л. Т. Еременко, Г. В. Орешко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, 380.
66. F. Borgardt, A. Seeler, P. Noble, J. Org. Chem., 31, 2806 (1966).
67. H. Adolph, M. Kamlet, Там же, 34, 45 (1969).
68. Л. Т. Еременко, Г. В. Орешко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1765.
69. Л. Т. Еременко, Г. В. Орешко, Л. И. Березина, Там же, 1970, 2268.
70. V. Grakauskas, J. Org. Chem., 38, 2999 (1973).
71. В. И. Ерашко, А. В. Султанов, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 350.
72. Англ. пат. 1094250 (1967); С. А., 68, 105227 (1968).
73. Пат. США 3479413 (1969); С. А., 72, 12093 (1970).
74. K. Klager, J. Org. Chem., 20, 646 (1955).
75. Э. Ю. Гудриницце, О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, Ж. общ. химии, 24, 1863 (1954).
76. О. Я. Нейланд, Э. Ю. Гудриницце, Г. Я. Ванаг, Там же, 26, 3139 (1956).
77. R. Junell, Z. Phys. Chem., A, 141, 71 (1929).
78. H. Feuer, A. Nielsen, J. Am. Chem. Soc., 84, 688 (1962).
79. R. Cundall, A. Locke, J. Chem. Soc., B, 1968, 98.
80. L. M. Schischkow, Ann., 119, 247 (1861).
81. A. Macbeth, D. Pratt, J. Chem. Soc., 119, 354 (1921).
82. В. В. Перекалин, А. С. Соловьева, Непредельные нитросоединения, «Химия», М.—Л., 1966.
83. H. Hass, A. Susie, R. Heider, J. Org. Chem., 15, 8 (1950).
84. А. И. Вильдовская, К. Б. Раль, А. А. Петров, Ж. орг. химии, 3, 434 (1967).
85. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Ж. общ. химии, 34, 3644 (1964).
86. K. Rosenmund, W. Kuhnheim, Ber., 56, 1262 (1923).
87. L. Clapp, J. Brown, L. Zejtob, J. Org. Chem., 15, 1043 (1950).
88. Э. С. Липина, З. Ф. Павлова, В. В. Перекалин, Ж. орг. химии, 5, 1312 (1969).
89. F. Carroll, S. Kerbow, M. Wall, Canad. J. Chem., 44, 2115 (1966).
90. J. Durden, D. Heywood, A. Sousa, H. Spurr, J. Agr. Food Chem., 18, 50 (1970).
91. Э. С. Липина, В. В. Перекалин, Я. С. Бобович, ДАН СССР, 163, 894 (1965).
92. С. В. Васильев, О. Т. Бурделев, Ж. орг. химии, 2, 1542 (1966).
93. С. В. Васильев, О. Т. Бурделев, Там же, 2, 1961; 1965 (1966).
94. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, Г. А. Лейбовская, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 10, 591 (1965).
95. D. Barr, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1960, 1151.
96. J. Park, A. Stefani, J. Lacher, J. Org. Chem., 26, 4017 (1961).
97. D. Cook, O. Pierce, E. McBee, J. Am. Chem. Soc., 76, 83 (1954).
98. S. Andreades, J. Org. Chem., 27, 4163 (1962).
99. Пат. США 2447504 (1948); С. А., 43, 3024 (1949).
100. E. Bissell, J. Org. Chem., 26, 5100 (1961).
101. И. Л. Кнуянц, А. В. Фокин, ДАН СССР, 111, 1035 (1956).
102. И. Л. Кнуянц, В. Л. Дяткин, А. В. Фокин, В. А. Комаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1425.
103. И. Л. Кнуянц, А. В. Фокин, В. А. Комаров, Там же, 1966, 466.
104. J. Park, A. Stefani, G. Crawford, J. Lacher, J. Org. Chem., 26, 3316 (1961).
105. M. Hauplscchein, R. E. Oesterling, Там же, 28, 1279 (1963).
106. Ю. В. Басаков, В. В. Перекалин, ДАН СССР, 136, 1075 (1961).
107. И. Л. Кнуянц, А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, И. Н. Сорокин, К. В. Фросина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1772.
108. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, ДАН СССР, 96, 773 (1954).
109. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, Ж. общ. химии, 24, 2257 (1954).
110. А. И. Титов, ДАН СССР, 149, 330 (1963).
111. И. В. Мартынов, Н. Ф. Привезенцева, Ю. Л. Кругляк, З. И. Хромова, Г. А. Лейбовская, И. Л. Кнуянц, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 479 (1966).
112. L. German, I. Knunyantz, Angew. Chem., 81, 321 (1969).
113. Пат. США 3054828 (1960); РЖХим., 1964, 6Н453.
114. R. Burrows, L. Hunter, J. Chem. Soc., 1932, 1357.
115. Франц. пат. 1315009 (1962); РЖХим., 11Н411 (1964).
116. W. Boyd, J. Soc. Chem. Ind., 44, 2227 (1925).
117. Е. М. Черкасова, Н. Н. Мельников, Ж. общ. химии, 19, 321 (1949).
118. H. Rheinboit, M. Dewald, Ann., 455, 300 (1927).
119. D. Iffland, G. Criner, J. Am. Chem. Soc., 75, 4047 (1953).
120. D. Iffland, G. Criner, M. Koral, F. Lotspeich, Z. Papanastassion, S. White, Там же, 75, 4044 (1953).
121. D. Iffland, T.-F. Ven, Там же, 76, 4083 (1954).
122. З. Франке, Химия отравляющих веществ, ч. 1, «Химия», М., 1973.
123. Ch. Hurd, M. Nilson, J. Org. Chem., 20, 927 (1955).
124. А. В. Фокин, А. Т. Узун, В. А. Хехнев, Ж. общ. химии, 38, 669 (1968).
125. А. В. Фокин, А. Т. Узун, Там же, 39, 1340 (1969).
126. E. Bagley, J. Birchall, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., C, 1966, 1232.

127. И. В. Мартынов, Ю. Л. Кругляк, Ж. общ. химии, 35, 248 (1965).
 128. H. Feuer, C. Colwell, G. Lesson, A. Nielsen, J. Org. Chem., 27, 3598 (1962).
 129. W. Will, Berg., 47, 961 (1914).
 130. C. Coon, R. Simon, Synthesis, 1973, 605.
 131. С. А. Шевелев, В. В. Семенов, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2621.
 132. R. Haszeldine, J. Jander, J. Chem. Soc., 1953, 4172.
 133. R. Scribner, J. Org. Chem., 29, 284 (1964).
 134. Б. С. Федоров, Р. Г. Гафуров, Л. Т. Еременко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 915.
 135. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. М. Мухаметшин, Ж. орг. химии, 7, 2003 (1971).
 136. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, С. С. Новиков, Там же, 5, 1817 (1969).
 137. Пат. США 3127736 (1964); С. А., 61, 5445 (1964).
 138. Г. Х. Хисамутдинов, В. И. Словецкий, М. Ш. Львова, О. Г. Устинюк, М. А. Беспрозванный, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2553.
 139. Г. Х. Хисамутдинов, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, М. Ш. Львова, Там же, 1971, 1073.
 140. В. А. Петросян, В. М. Хуторецкий, Л. В. Охлобыстина, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Там же, 1973, 1544.
 141. А. В. Бухтиаров, И. Н. Рожков, И. Л. Кнунианц, Там же, 1970, 2190.
 142. Н. И. Садова, Л. В. Вилков, Т. М. Анфимова, Ж. структ. химии, 13, 763 (1972).
 143. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, Н. И. Попик, Ю. А. Панкрушин, В. А. Шляпочников, Е. Г. Слепnev, Н. А. Тарапасенко, II Всесоюзн. симп. по молекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Тезисы, Волгоград, 1974, стр. 39.
 144. J. L. Karle, J. J. Karle, J. Chem. Phys., 36, 1969 (1962).
 145. W. Barrs, Там же, 27, 1260 (1957).
 146. R. Knudsen, C. George, J. Karle, Там же, 44, 2334 (1966).
 147. A. Castelli, A. Palm, Ch. Alexander, Там же, 44, 1577 (1966).
 148. N. Sadova, N. Popik, L. Vilkov, Ju. Pankrushev, V. Shlyapochnikov, J. Chem. Commun., 1973, 708.
 149. И. Л. Вилков, Н. И. Садова, Н. И. Попик, Г. Е. Слепнев, Ю. А. Панкрушин, В. А. Шляпочников, V Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, М., 1974, стр. 15.
 150. W. Tolles, E. Handelman, D. G. Gwinn, J. Chem. Phys., 43, 3019 (1965).
 151. Н. И. Головина, Л. О. Атовян, Ж. структ. химии, 7, 235 (1966).
 152. M. Dakhis, A. Levin, V. Shlyapochnikov, J. Molec. Struc., 14, 321 (1972).
 153. М. И. Дахис, А. А. Левин, В. А. Шляпочников, Ж. структ. химии, 14, 162 (1973).
 154. М. И. Дахис, А. А. Левин, В. А. Шляпочников, IV Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, М., 1971, стр. 48.
 155. А. А. Левин, М. И. Дахис, В. А. Шляпочников, С. С. Новиков, Материалы III Всесоюзн. конф. по исследованию строения органических соединений физическими методами, Казань, 1971, стр. 133.
 156. В. Г. Осипов, В. М. Хуторецкий, Л. В. Охлобыстина, В. А. Шляпочников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 688.
 157. А. Н. Шидловская, Я. К. Сыркин, С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. В. Севостьянова, В. И. Гулевская, ДАН СССР, 132, 1376 (1960).
 158. S. Sounderarajan, Tetrahedron, 19, 2171 (1963).
 159. В. И. Словецкий, Успехи химии, 40, 740 (1971).
 160. M. Hauptchein, R. Oesterling, M. Braid, E. Tyczkowski, D. Gardner, J. Org. Chem., 28, 1281 (1963).
 161. H. Shectler, E. Roberson, Там же, 25, 175 (1960).
 162. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 989.
 163. С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, В. И. Словецкий, Тр. конф. по проблеме корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1963, стр. 109.
 164. В. А. Шляпочников, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 519.
 165. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, В. И. Гулевская, С. С. Новиков, Там же, 1961, 683.
 166. В. И. Словецкий, В. А. Шляпочников, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Там же, 1961, 330.
 167. В. А. Шляпочников, А. А. Файнзильберг, В. И. Словецкий, С. С. Новиков, Тр. конф. по вопросам строения и реакционной способности ацеталей (1961), Фрунзе, 1963, стр. 78.
 168. И. Л. Кнунианц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1062.
 169. Л. Т. Еременко, А. А. Борисенко, Там же, 1968, 675.
 170. Э. Т. Липпмаа, М. Я. Мяги, Я. О. Паст, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, Там же, 1971, 1006, 1012.
 171. Л. Т. Еременко, А. А. Борисенко, С. И. Петров, В. Ф. Андрианов, Там же, 1968, 428.

172. М. Я. Мяги, В. И. Ерашко, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН Эст. ССР, сер. хим., геол., 1971, 297.
173. M. Witanowski, T. Urbanski, L. Stefanik, J. Am. Chem. Soc., 86, 2569 (1964).
174. А. В. Кессених, Л. В. Охлобыстина, В. М. Хугорецкий, А. А. Файнзильберг, Т. А. Бабушкина, Г. К. Семин, Теорет. эксперим. химия, 5, 426 (1969).
175. Л. В. Охлобыстина, Т. А. Бабушкина, В. М. Хугорецкий, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1899.
176. Т. А. Бабушкина, В. И. Робас, И. А. Сафин, Г. К. Семин, Физ. твердого тела, 7, 924 (1965).
177. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. А. Габитов, С. И. Гущин, С. А. Петухов, Ф. М. Мухаметшин, Ж. орг. химии, 10, 2003 (1974).
178. В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Т. Б. Корчемная, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 605.
179. А. Г. Базанов, С. В. Алексеева, И. В. Целинский, Б. В. Гидаспов, Реакц. способн. орг. соед., 9, 367 (1972).
180. R. Pearson, D. Dillon, J. Am. Chem. Soc., 75, 2439 (1953).
181. А. Г. Базанов, М. В. Чистякова, М. Ф. Козлова, И. В. Целинский, Б. В. Гидаспов, Реакц. способн. орг. соед., 10, 807 (1973).
182. А. Г. Базанов, И. В. Целинский, Н. В. Никольская, М. Ф. Козлова, Б. В. Гидаспов, Там же, 10, 817 (1973).
183. А. Г. Базанов, М. Ф. Козлова, И. В. Целинский, Б. В. Гидаспов, С. М. Дзюбенко, Там же, 12, 37 (1975).
184. В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, Л. И. Бирюкова, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 655.
185. Th. N. Hall, J. Org. Chem., 29, 3587 (1964).
186. А. И. Иванов, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, В. И. Ерашко, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Ж. физ. химии, 40, 2298 (1966).
187. В. М. Беликов, А. И. Тальвик, Т. Б. Корчемная, Реакц. способн. орг. соед., 2, 10 (1965).
188. В. И. Словецкий, Л. В. Охлобыстина, А. А. Файнзильберг, А. И. Иванов, Л. И. Бирюкова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 2063.
189. H. Adolph, M. Kamlet, J. Am. Chem. Soc., 88, 4761 (1966).
190. И. В. Целинский, В. Н. Дронов, Реакц. способн. орг. соед., 10, 797 (1973).
191. В. Д. Сурков, А. Л. Фридман, М. И. Вахрин, Ж. физ. химии, 49, 1014 (1975).
192. А. Л. Фридман, Ф. А. Габитов, В. Д. Сурков, Ю. С. Андрейчиков, С. С. Новиков, Авт. свид. СССР № 493464 (1972); Бюлл. изобр., 1975, № 44, 56.
193. Г. К. Семин, Т. А. Бабушкина, Г. Г. Якобсон, Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии, «Химия», Л., 1972.
194. В. Д. Сурков, А. Л. Фридман, Ф. А. Габитов, В. Вескоузн. совещ. по химии нитро-соединений, Тезисы, М., 1974, стр. 9.
195. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. М. Мухаметшин, Ж. орг. химии, 7, 1840 (1971).
196. Ф. М. Мухаметшин, В. Д. Сурков, А. Л. Фридман, Ф. А. Габитов, Авт. свид. СССР № 515738 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 20, 64.
197. С. Г. Майрановский, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, В. А. Климова, ДАН СССР, 125, 351 (1959).
198. Ю. П. Китаев, И. М. Скребкова, Там же, 149, 1080 (1963).
199. J. Armand, P. Souchay, Compt. rend., C 255, 2112 (1962).
200. J. Armand, Там же, 254, 2777 (1962).
201. В. А. Петросян, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2027.
202. В. А. Петросян, С. Г. Майрановский, Л. В. Охлобыстина, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Там же, 1971, 1690.
203. В. А. Петросян, В. М. Хугорецкий, В. И. Словецкий, Л. В. Охлобыстина, А. А. Файнзильберг, Там же, 1973, 229.
204. В. А. Петросян, С. Г. Майрановский, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, С. И. Кваченок, Там же, 1968, 1721.
205. В. В. Бухтияров, Н. Н. Бубнов, Теорет. эксперим. химия, 4, 267 (1968).
206. В. И. Шапиро, М. В. Казаков, Я. К. Сыркин, М. В. Хугорецкий, Л. В. Охлобыстина, Там же, 1969, 458.
207. D. Bartak, M. Hawlay, J. Electroanal. Chem., 33, 13 (1971).
208. M. Simonetta, G. Farrini, S. Carra, Atti. Acad. Lin., 17, 375 (1954).
209. L. Zeldin, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., 79, 4708 (1957).
210. K. Klager, Anal. Chem., 23, 534 (1951).
211. L. Birkenbach, K. Huttner, W. Stein, Ber., 62, 2065 (1929).
212. А. Л. Фридман, Ю. Н. Сеничев, Ф. А. Габитов, Е. А. Пономарева, Ж. общ. химии, 38, 1902 (1968).
213. А. Е. Кретов, Н. Н. Мельников, Там же, 2, 202 (1932).
214. М. Ш. Львова, В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 323.

215. W. Sager, J. Hoffsommer, *J. Phys. Chem.*, **73**, 4155 (1969).
216. В. И. Словецкий, Г. Х. Хисамутдинов, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1721.
217. В. И. Словецкий, М. Ш. Львова, А. А. Файнзильберг, Т. И. Чаева, Там же, 1970, 2690.
218. В. И. Словецкий, Г. Х. Хисамутдинов, В. А. Петросян, Э. К. Орлова, А. А. Файнзильберг, Там же, 1972, 1725.
219. М. Ш. Львова, В. И. Словецкий, Л. В. Охлобыстина, В. М. Хугорецкий, А. А. Файнзильберг, Там же, 1971, 95.
220. Л. В. Охлобыстина, Г. Я. Легин, А. А. Файнзильберг, Там же, 1969, 2318.
221. E. Schulz, S. Meisel, F. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2962 (1961).
222. A. Macbeth, D. Pratt, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1356 (1921).
223. T. Henderson, A. Macbeth, Там же, **121**, 892 (1922).
224. S. Trippett, D. Walker, H. Hoffman, Там же, **1965**, 7140.
225. C. Grundman, H. Frommell, *J. Org. Chem.*, **30**, 2077 (1965).
226. A. Speziale, L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1868 (1962).
227. С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Успехи химии, **35**, 43 (1966).
228. H. Ungnade, L. Kissinger, *J. Org. Chem.*, **22**, 1088 (1957).
229. E. Hamel, J. Dehn, J. Love, J. Seiglano, A. Swift, *Ind. Eng. Chem.*, **1**, 108 (1962).
230. J. Belew, L. Hepler, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4005 (1956).
231. H. Feuer, G. Bachman, J. Kispersky, Там же, **73**, 1360 (1951).
232. Б. В. Гидаспов, И. В. Целинский, А. Г. Базанов, Ж. орг. химии, **7**, 1303 (1971).
233. M. Hawthorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4980 (1956).
234. G. Russell, W. Danen, Там же, **90**, 347 (1968).
235. G. Russell, W. Danen, Там же, **88**, 5663 (1966).
236. G. Russell, R. Norris, E. Panek, Там же, **93**, 5839 (1971).
237. T. Mead, C. Leadlyu, *J. Org. Chem.*, **23**, 921 (1958).
238. Пат. США 2396282 (1946); С. А., **40**, 3126 (1946).
239. C. Nenitzescu, D. Isacescu, *Ber.*, **63**, 2484 (1930).
240. E. Tanelen, G. Zyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2979 (1950).
241. N. Kornblum, M. Kestner, S. Boyd, L. Catran, Там же, **95**, 3356 (1973).
242. С. А. Шевелев, Р. В. Колесников, А. А. Файнзильберг, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2824.
243. С. А. Шевелев, Р. В. Колесников, И. П. Белецкая, Ж. орг. химии, **10**, 1793 (1974).
244. С. А. Шевелев, Р. В. Колесников, А. А. Файнзильберг, И. П. Белецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1368.
245. Б. И. Шапиро, Л. В. Охлобыстина, В. М. Хугорецкий, А. А. Файнзильберг, Я. К. Сыркин, ДАН СССР, **190**, 151 (1970).
246. Я. К. Сыркин, Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, А. А. Файнзильберг, В. М. Хугорецкий, Л. В. Охлобыстина, Там же, **181**, 621 (1968).
247. Л. В. Охлобыстина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2339.
248. Л. В. Охлобыстина, Т. И. Черкасова, Там же, **1975**, 2381.
249. В. И. Словецкий, Г. Х. Хисамутдинов, А. А. Файнзильберг, Там же, **1970**, 728.
250. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. А. Габитов, Ж. орг. химии, **12**, 239 (1976).
251. А. Л. Фридман, Ф. А. Габитов, В. Д. Сурков, Там же, **8**, 2457 (1972).
252. А. А. Онищенко, И. Е. Членов, Л. М. Макаренкова, В. А. Тартаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1516.
253. В. А. Тартаковский, А. А. Файнзильберг, В. И. Гулевская, С. С. Новиков, Там же, **1968**, 621.
254. В. А. Тартаковский, Л. А. Никонова, С. С. Новиков, Там же, **1966**, 1290.
255. В. А. Тартаковский, Г. А. Швейхгеймер, Н. И. Скобцева, С. С. Новиков, Ж. общ. химии, **37**, 1163 (1967).
256. K. Torssel, *Arkiv Kemi*, **23**, 543 (1965).
257. K. Torssel, Там же, **23**, 537 (1965).
258. K. Torssel, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1 (1967).
259. K. Torssel, Там же, **21**, 1392 (1967).
260. H. Anspon, Пат. США 3041379 (1962); С. А., **57**, 13618 (1962).
261. H. Anspon, Пат. США 3038946 (1962); С. А., **57**, 12322 (1962).
262. E. Schmidt, A. Ascheri, W. Knilling, *Ber.*, **59**, 1876 (1926).
263. M. Graff, W. G. Gilligan, *J. Org. Chem.*, **33**, 1247 (1968).
264. K. Klager, Там же, **20**, 1348 (1955).
265. L. Kaplan, H. Pickard, *Chem. Commun.*, 1969, 1500.
266. Г. В. Струков, Р. Г. Гафуров, Л. Т. Еременко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1054.
267. E. Bergman, D. G. Ginsburg, R. Pappo, *Org. Reactions*, **10**, 179 (1959).
268. А. В. Фокин, В. А. Комаров, К. В. Фросина, Х. А. Абдулганиева, Ж. общ. химии, **37**, 152 (1967).
269. И. Л. Кнуниц, Л. С. Герман, И. Н. Рожков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1630.

270. H. Adolph, J. Org. Chem., 35, 3188 (1970).
271. T. Urbanski, Z. Eckstein, H. Wojnowska, Roczn. Chem., 31, 93 (1957).
272. R. Wilkendorf, M. Trenel, Ber., 57, 306 (1924).
273. Англ. пат. 544158 (1942); С. А., 36, 6171 (1942).
274. А. В. Фокин, В. А. Комаров, С. М. Давыдов, К. В. Фросина, Х. А. Абдулганиева, Ж. орг. химии, 7, 1165 (1971).
275. Th. N. Hall, Tetrahedron, 19, Suppl. I, 115 (1963).
276. K. Klager, J. Org. Chem., 16, 161 (1951).
277. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, Т. Н. Ившина, Ж. орг. химии, 3, 1529 (1967).
278. А. Л. Фридман, Т. Н. Ившина, В. П. Ившин, Ю. Н. Сеничев, Ж. общ. химии, 39, 1181 (1969).
279. А. Л. Фридман, В. П. Ившин, Т. Н. Ившина, Ж. орг. химии, 4, 917 (1968).
280. Г. М. Назин, Г. Н. Ниципоренко, Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, Д. Н. Соколов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 315.
281. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, Там же, 1971, 1239.
282. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, Там же, 1968, 2631.
283. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, Там же, 1968, 2801.
284. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Ф. И. Дубовицкий, ДАН СССР, 177, 1387 (1967).
285. В. В. Дубинин, Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1338.
286. K. Torssel, R. Ryhage, Arkiv Kemi, 23, 525 (1965).
287. А. Л. Фридман, В. Д. Сурков, Ф. А. Габитов, Ю. С. Андрейчиков, А. И. Ситкин, Сб. научн. трудов Кузбасского политехнического ин-та, 1974, № 69, стр. 163.
288. A. Robertson, W. Waters, J. Chem. Soc., 1947, 492.
289. T. Fukuto, J. Kispersky, Tetrahedron, 19, Suppl. I, 105 (1963).
290. О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 490.
291. В. А. Кокорекина, О. П. Шитов, Л. Г. Феоктистов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Там же, 1972, 2603.
292. О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Н. Н. Рождественская, Г. В. Исагулянц, Там же, 1973, 122.
293. О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, Т. Н. Головина, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Н. Н. Рождественская, Г. В. Исагулянц, Там же, 1973, 124.
294. И. А. Леенсон, Г. Б. Сергеев, О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, Там же, 1973, 1149.
295. Е. М. Макютов, В. И. Словецкий, VI Всесоюзн. совещ. по химии нитросоединений, Тезисы, М., 1976, стр. 181.
296. Ю. А. Баскаров, Н. Н. Мельников, Ж. общ. химии, 29, 1233 (1959).
297. А. Л. Фридман, В. С. Залесов, В. Д. Сурков, Л. В. Кратынская, А. Н. Плаксина, Хим. фарм. ж., 10, № 6, 53 (1976).
298. H. Richardson, A. Casanges, J. Econ. Entom., 35, 664 (1942).
299. H. Joung, R. Cotton, Там же, 36, 125 (1943).
300. Ю. Э. Бартшевич, В. Н. Копраненков, О. Т. Бурделев, Б. В. Унковский, Хим. фарм. ж., 6, № 1, 13 (1972).
301. A. Bates, D. Spencer, R. Wain, Ann. Appl. Biol., 51, 153 (1963).
302. Пат. США 3445576 (1969); РЖХим., 1970, 12Н1017.
303. Японск. пат. 1299 (1966); РЖХим., 1970, 4Н744.
304. Японск. пат. 9876 (1963); РЖХим., 1968, 5Н739.
305. В. Ф. Ратанова, Е. А. Левченко, С. А. Желтова, Тр. Всесоюзн. и.-исслед. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1964, вып. 52, стр. 141.
306. О. П. Подъпольская, Там же, 1963, вып. 43, стр. 69.
307. Пат. США 2591589 (1952); С. А., 48, 11485 (1954).
308. Японск. пат. 19772 (1964); РЖХим., 1968, 12Н649.
309. Д. Каактына, Сб. докл. науч. конф. по защите растений (1960), Тарту, 1962, стр. 267.
310. N. Hickin, Chem. Prod., 24, 205 (1961).
311. Пат. США 2844538 (1958); С. А. 52, 19115 (1958).
312. Пат. США 2987479 (1961); С. А., 55, 26430 (1961).
313. Пат. США 2822252 (1958); С. А., 52, 7680 (1958).
314. С. В. Бондарев, Л. М. Козлов, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та им. С. М. Кирова, 1969, ч. 2, вып. 40, стр. 222.
315. A. Campbell, Ind. Eng. Chem., 33, 809 (1941).
316. Л. С. Пупко, Г. А. Ланчук, А. И. Дащенко, Укр. хим. ж., 29, 609 (1963).