

УДК 547.46.052.3

## УСПЕХИ ХИМИИ ПЕРНИТРИЛОВ

*Н. С. Зефиров, Д. И. Махоньков*

Рассмотрены вопросы формальной систематики азотуглеродных структур, а также методы получения, химические свойства и применение наиболее известных представителей класса азотуглеродов — пернитрилов.

Библиография — 298 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	637
II. О формальной систематике азотуглеродных структур	638
III. Перцианоалканы	639
IV. Перцианоалкены	642
V. Перцианоалкины	662
VI. Перцианоарены	666
VII. Перцианированные азотные гетероциклы	666
VIII. Пернитрилы с азотуглеродным скелетом	668
IX. Приложение.	671

## I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени известно уже около тридцати органических соединений, молекулы которых состоят только из атомов азота и углерода и примерно такое же число анионов производных перцианоуглеродородов, содержащих одну или несколько кислых C—N-связей — так называемых цианкарбоновых кислот (см. Приложение). Интересно отметить, однако, что хотя большинство этих кислот образует стабильные соли, например соли дицианамиды, пентацианоциклопентадиена и т. д., до сих пор не удалось осуществить синтез таких соединений, как гексацианоциклопентадиен или трицианамид, крайне интересных и с теоретической, и, возможно, с практической точки зрения.

Анализ литературных данных показывает, что за последние 15 лет число синтезированных соединений класса «азотуглеродов» не только увеличилось почти в девять раз (см. <sup>1</sup>), но с каждым годом увеличивается число публикаций, посвященных изучению физико-химических и химических свойств этих соединений.

Благодаря успехам синтеза большинство представителей этого класса стали относительно легко доступными, а интенсивное развитие методов квантовой химии сделало возможным теоретическое предсказание существования молекул такого типа. Это прежде всего относится к полицианосоединениям или пернитрилам, ставшим в последнее время объектом пристального внимания исследователей. Необычные свойства пернитрилов связаны с уникальными свойствами цианогруппы, сочетающей в себе сильные электроноакцепторные свойства с малым объемом. Будучи линейной и имея цилиндрическую  $\pi$ -электронную систему, цианогруппа способна к сопряжению с самыми разнообразными  $\pi$ -системами, выгодно отличаясь в этом смысле от других сильных электроноакцепторных заместителей, таких как нитро- или сульфонильная группа.

В качестве иллюстрации можно отметить, что электропроводность солей ион-радикала тетрацианохинодимерана практически равна элект-

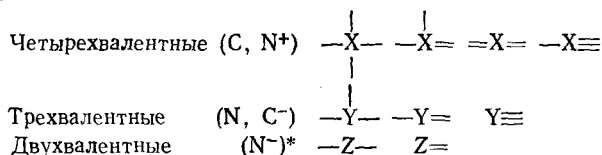
ропроводности графита, пентацианоциклопентадиен — более сильная кислота, чем хлорная, тетрацианохинон окисляет воду, а окись тетрацианоэтилена присоединяется к олефинам и даже к ароматическим соединениям подобно озону<sup>2</sup>.

Несмотря на относительно новую повизну азотуглеродов, некоторые представители этого класса соединений прочно вошли в химический обиход. Так, например, библиография по химии тетрацианэтилена уже насчитывает более тысячи работ и интерес к этому соединению не ослабевает. Более того, каждый год появляются сообщения о новых типах реакций тетрацианэтилена. С другой стороны, химия многих полинитрилов изучена очень поверхностно, хотя она и представляет значительный теоретический и даже практический интерес.

Настоящий обзор посвящен успехам химии пернитрилов и охватывает литературу до 1976 г. включительно. Рассмотрению литературных данных предпослан раздел, касающийся систематики азотуглеродных молекул.

## II. О ФОРМАЛЬНОЙ СИСТЕМАТИКЕ АЗОТУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

Рассмотрим формально-комбинаторный подход к структурам, состоящим из атомов углерода и азота. Оба эти элемента могут иметь координационное число от единицы до четырех в зависимости от состояния окисления, и способны к образованию двойных и тройных связей. Исходя из этого легко вывести все возможные одноатомные фрагменты, которые приведены ниже:



Любую структуру азотуглерода можно построить перебором всевозможных комбинаций этих фрагментов с выполнением следующих требований: насыщение всех валентностей и суммарная электронейтральность молекулы. Роль гомологического модуля (см<sup>3</sup>) могут играть либо гомогруппировки типа  $-\text{C} \equiv \text{C}-$  и  $-\text{N} = \text{N}-$  (возможно также образование кумуленовых углеродных цепей), либо гетерогруппировки, как, например,  $-\text{N} = \text{C} = \text{N}-$ . Из них только азогруппа хорошо подходит по своей геометрии для включения в цикл и образования циклических азогетероциклов. Нетрудно видеть, что комбинация перечисленных выше атомных фрагментов допускает большое разнообразие азотуглеродных скелетов, которые можно разделить на два типа: 1) имеющие только одинарные свободные валентности и 2) имеющие неиспользованные двойные связи («экзо-двойные» связи).

Основная проблема при построении молекулярных структур заключается в нахождении концевых групп. Видно, что только два одноатомных фрагмента,  $\text{Y} \equiv$  и  $\text{Z} =$ , могут играть роль концевой группы, причем ни один из них не является одновалентным. Двухвалентную концевую группу можно скомбинировать из двухатомного фрагмента  $=\text{X} = =\text{Z}$ ; реально такому фрагменту отвечает диазогруппа  $=\overset{+}{\text{N}} = \bar{\text{N}}$ . В углеводородах концевая валентность обычно насыщается одновалентным атомом — водородом. Очевидно, что и в систематике азотуглеродов не-

\* В перечисление не включен двухвалентный углерод, поскольку изонитрилы можно описать фрагментом  $-\overset{+}{\text{N}} \equiv \bar{\text{C}}$ .

обходимо найти одновалентные фрагменты, могущие «закрывать» неиспользованные валентности; при этом построение азотуглеродных структур можно производить на основе систематики углеводородов с заменой атомов водорода на соответствующую одновалентную азотуглеродную группу. Из двухатомных электронейтральных комбинаций можно получить только одну,  $-X \equiv Y$ , удовлетворяющую требованию одновалентности. Реально ей соответствуют функциональные группы  $-C \equiv \equiv N$  и  $-\overset{+}{N} \equiv C^-$ , т. е. нитрильная и изонитрильная. Одновалентным трехатомным фрагментам  $Y \equiv X-Z-$  или  $Z=X=Y-$  соответствует азидогруппа  $N \equiv \overset{+}{N}-\overset{-}{N}-\leftrightarrow N=\overset{+}{N}=N-$ . Таким образом, молекулы азотуглеродов (за исключением ненасыщенных циклических структур, состоящих из азо- и ацетиленовых группировок) должны относиться к классу diaзосоединений, нитрилов, изонитрилов и азидов.

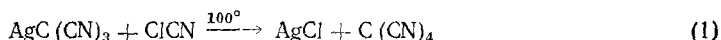
Молекулы, содержащие более двух изонитрильных или диазогрупп, по-видимому, неизвестны. В то же время пернитрилы и перазиды в литературе описаны. Однако в то время как по перазидам имеются лишь отдельные публикации<sup>4-9</sup>, литература по пернитрилам достаточно обширна; рассмотрение свойств пернитрилов и является предметом последующих глав.

### III. ПЕРЦИАНАЛКАНЫ

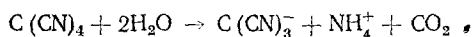
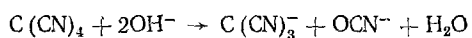
#### 1. Тетрацианометан

Единственным устойчивым представителем ряда перцианалканов оказался тетрацианометан (ТЦМ). Первая попытка синтеза ТЦМ из трицианометида серебра и хлорциана была предпринята Шмидтманом в 1896 г.<sup>10</sup> Тремя годами позже авторы работы<sup>11</sup> пытались получить ТЦМ по методу Шмидтмана, заменив хлорциан иодцианом. Безуспешными оказались также попытки синтезировать ТЦМ из бромтрицианометана и цианида калия<sup>12</sup> и из соединений  $C(CH_2N \equiv CHC_6H_5)_4$  и  $C(CH_2NCl_2)_4$ <sup>13</sup>.

Лишь в 1969 г. Майеру<sup>14</sup> удалось провести синтез ТЦМ по схеме (1), предложенной еще Шмидтманом:



Полученный Майером продукт — бесцветное кристаллическое соединение, растворимое в полярных растворителях и довольно быстро разлагающееся при хранении с образованием неидентифицируемого оранжево-желтого аморфного вещества. Майер описал некоторые химические свойства ТЦМ, и, в частности, щелочной и кислотный гидролиз:

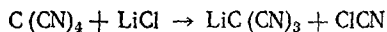


Систематическое изучение химии ТЦМ началось после того, как было показано<sup>15</sup>, что устойчивость этого соединения сильно зависит от условий его синтеза, в частности, от отсутствия следов хлора в хлорциане и следов влаги в трицианометиде серебра (катализирующих тримеризацию хлорциана). Наличие примеси цианурхлорида и явилось причиной неустойчивости первых образцов ТЦМ. Для ТЦМ определена энтальпия образования из элементов<sup>16</sup>, изучена геометрия молекулы методом электронографии<sup>17</sup> и рентгеноструктурного анализа<sup>18</sup>, изучены фотоэлектронный<sup>19</sup>, ЯМР С<sup>13</sup>,<sup>20</sup>, ИК- и КР-спектры<sup>21</sup>.

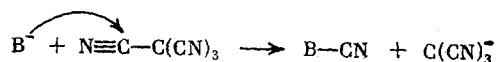
Как и следовало ожидать, ТЦМ оказался чрезвычайно реакционно-способным в реакциях с нуклеофильными агентами. Проведенное срав-

нение термодинамических свойств ТЦМ и полигалогензамещенных метанов показало, что накопление четырех нитрильных групп у насыщенного атома углерода приводит к значительной дестабилизации молекулы ТЦМ. Энергия «разделения связей», существование которой отражается в тенденции к реагированию с образованием нитрил-катиона и трицианометил-аниона, составляет 23,5 ккал/моль<sup>20</sup>.

Тетрацианометан легко реагирует с неорганическими хлоридами, например:

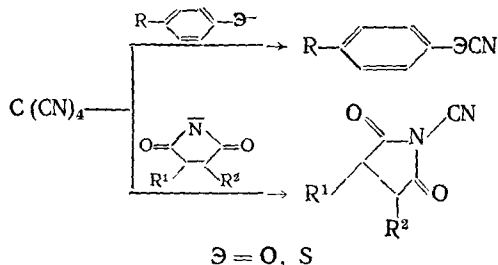


Формально эту реакцию можно отнести к электрофильному замещению у насыщенного атома углерода (нитрильная группа замещается на катион лития). Однако в настоящее время для этих реакций принимается «цианфильный» механизм с атакой нуклеофила по атому углерода нитрильной группы:



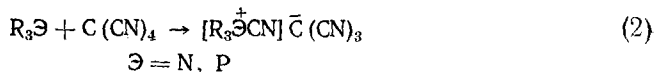
Такая схема родственна так называемым «галогенофильным» реакциям полигалогенидов<sup>15, 22, 23</sup>.

Реакция ТЦМ с фторидом цезия успешно использована в качестве метода получения фторциана<sup>24</sup>, однако попытки синтезировать дицианоксид аналогичной реакцией с цианатами калия и цезия привели к выделению неидентифицированного полимера<sup>25</sup>. Реакции ТЦМ с анионами имидов двухосновных кислот<sup>23</sup>, фенолят- и тиофенолят-анионами<sup>22</sup> протекают в мягких условиях (ТГФ, 10—15 мин) и приводят соответственно к N-цианимидам, цианатам и тиоцианатам.



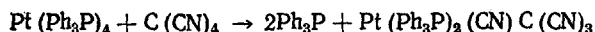
Таким образом, в реакциях с нуклеофилами этого типа ТЦМ выступает как мощный цианирующий агент.

Значительно сложнее протекают реакции ТЦМ с третичными аминами и фосфинами, приводящие в большинстве случаев к неидентифицируемому смеси продуктов. Полагают<sup>15</sup>, что в этом случае первичными продуктами реакции являются трицианометиды тризамещенных N-цианаммония или Р-цианофосфония (схема (2)) — крайне реакционно-способные соединения, претерпевающие далее гидролиз с отщеплением нитрильной группы катиона или внутримолекулярные превращения, связанные с атакой катиона амбидентным анионом цианоформа.



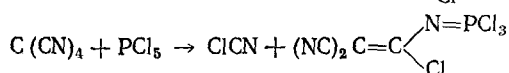
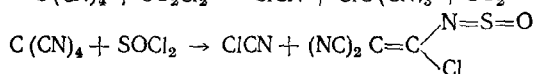
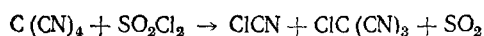
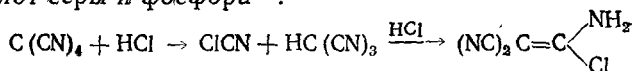
Продукты вторичных реакций первого типа — трибензиламмонийтрицианометид и трифенилфосфонийтрицианометид выделены с выходами соответственно 90 и 20%<sup>15</sup>. Реакция ТЦМ с трифенилфосфиновыми комплексами переходных металлов, как сообщалось<sup>26</sup>, протекает по

схеме:

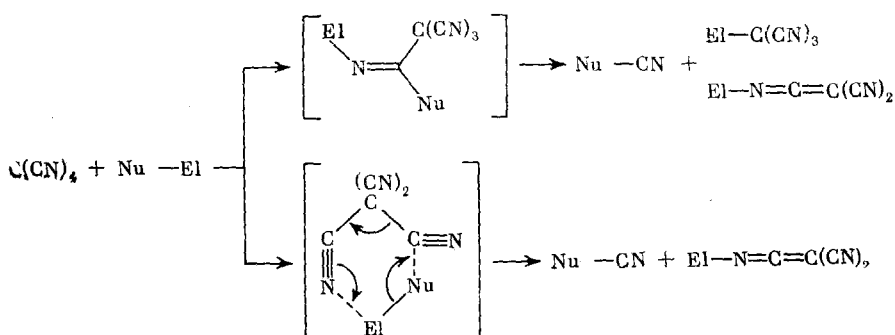


Однако в свете более поздних работ по изучению реакций ТЦМ с нуклеофилами эта реакция нуждается, вероятно, в более подробном исследовании.

Гораздо более неожиданной оказалась способность такой электрофильной молекулы, как ТЦМ, реагировать с соединениями, относимыми обычно к классу электрофилов — хлористым водородом, галогенангидридами кислот серы и фосфора<sup>15</sup>:



Альтернативные механизмы реакций приведены ниже<sup>15</sup>:



Таким образом, ТЦМ представляет собой уникальное соединение, в котором правильное тетраэдрическое строение и, следовательно, эквивалентность всех нитрильных групп совмещается с высокой подвижностью одной из нитрильных групп, так что ТЦМ с одинаковой легкостью реагирует как с нуклеофильными, так и с электрофильными реагентами.

Реакции первого типа оказываются особенно полезными при использовании в качестве нуклеофилов различного рода анионов. Перенос нитрильной группы на атом, несущий отрицательный заряд, протекает в чрезвычайно мягких условиях и приводит к продуктам цианирования практически с количественным выходом.

Реакции второго типа с соединениями, содержащими подвижный атом хлора, также чрезвычайно удобны для синтеза соединений с четырьмя электроноакцепторными группами у насыщенного атома углерода (например, хлортрицианметана) и производных кетениминной формы трицианометид-аниона, таких как тиониламино- и фосфазо-2,2-дицианоэтилены.

## 2. Гексацианоэтан

В 1928 г. была предпринята первая и безуспешная попытка получения гексацианоэтана (ГЦЭ) действием хлора на трицианометид серебра<sup>27</sup>. Синтез ГЦЭ осуществлен в 1968 г. реакцией хлорциана с пентацианэтилнатрием, полученным обработкой тетрацианэтилена цианидом натрия<sup>28</sup>. Выход продукта составляет всего 17%. Как отмечают авторы

этого синтеза, успех реакции зависит от отсутствия растворителя (кроме самого хлорциана). Лучшие результаты получены в присутствии хлористого алюминия. Как в растворах, так и в кристаллическом состоянии ГЦЭ быстро разлагается (процесс катализируется основаниями) с образованием тетрацианоэтилена. Как и во многих других реакциях пернитрилов, теоретически образующийся в этой реакции дициан обнаружить не удалось<sup>28</sup>.

#### IV. ПЕРЦИАНОАЛКЕНЫ

##### 1. Тетрацианоэтилен (ТЦЭ)

Химии тетрацианоэтилена посвящен ряд обзоров как общего характера<sup>2, 29</sup>, так и касающихся некоторых частных вопросов, например, реакций ТЦЭ с аминами и аминокислотами<sup>30</sup>, алкилирования ТЦЭ<sup>31</sup>, комплексных соединений пернитрилов и переходных металлов<sup>32</sup>, свойств полимерных соединений металлических производных ТЦЭ<sup>33</sup>, молекулярных комплексов<sup>34</sup>. В настоящем обзоре освещены поэтому лишь наиболее интересные работы последних восьми лет.

Интенсивное изучение синтетических аспектов химии ТЦЭ повлекло за собой появление новых работ по физико-химическим свойствам этого соединения. Так, были рассчитаны молекулярные константы<sup>35</sup> и молекулярные орбитали<sup>36</sup> ТЦЭ, изучены спектры ЯМР<sup>37</sup> и ЯКР<sup>38</sup>, масс-спектры (отрицательных ионов)<sup>39</sup>, фотоэлектронные спектры<sup>40</sup>, связь потенциалов ионизации и средства к электрону с реакционной способностью ТЦЭ<sup>41</sup>.

##### а) Молекулярные комплексы ТЦЭ

Наличие четырех сильных электроноакцепторных групп обуславливает чрезвычайную склонность ТЦЭ к образованию молекулярных комплексов с самыми разнообразными классами электронодонорных молекул, из которых наиболее исследованы комплексы с ароматическими соединениями<sup>34</sup> и полимерные комплексы ТЦЭ<sup>42</sup>.

Образование комплексов ТЦЭ с  $\pi$ -донорами предшествует, как правило, реакциям циклоприсоединения, трициановинилирования и цианирования. Так, взаимодействие ТЦЭ с ферроценом не ограничивается образованием  $\pi$ -комплекса, как считалось долгое время, а приводит (150°, сульфолан или MeCN) к смеси цианоферроцена (40%) и трициановинилферроцена (16%)<sup>43</sup>. Аналогичная реакция с ферроценилмеркурхлоридом дает главным образом трициановинилферроцен, а отсутствие ориентирующего эффекта в реакции с этилферроценом указывает на радикальный характер этой реакции<sup>43</sup>.

В присутствии оснований ТЦЭ реагирует с 2,4,6-тринитроанизолом и 1,3,5-тринитробензолом с образованием анионных  $\sigma$ -комплексов, строение которых подтверждено данными ЯМР<sup>44</sup>. Как показано в последнее время, ТЦЭ образует молекулярные комплексы также с насыщенными соединениями металлов группы IVB (перметилполисиланами<sup>45</sup>, полигерманами<sup>46</sup>, гексаалкилдистаннанами<sup>46</sup>, тетраалкильными соединениями германия, олова и свинца<sup>47</sup>) и даже с насыщенными углеводородами — гексаметиленом, циклогексаном, дициклогексолом, декалином, адамантаном и 1,1-диадамантином<sup>48</sup>.

##### б) Реакции присоединения по C=C-связи ТЦЭ

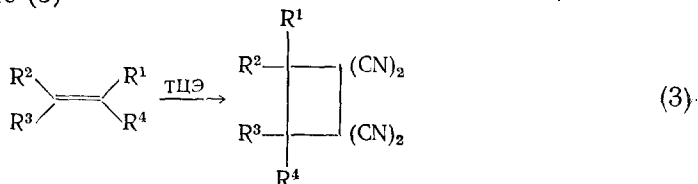
Подавляющее большинство реакций ТЦЭ (вероятно, за исключением лишь реакций по нитрильной группе и крекинга) включает стадию присоединения субстрата к C=C-связи ТЦЭ, приводящую, как прави-

ло, к цвиттерионному интермедиату, который циклизуется далее внутримолекулярно или вступает в интермолекулярные реакции, сопровождающиеся часто фрагментационными процессами различного типа. Этим обстоятельством, в частности, обусловлены разнообразие и сложность химии ТЦЭ.

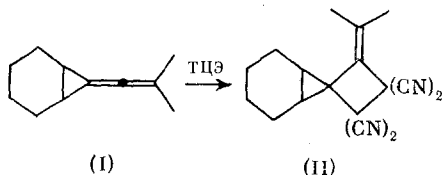
Другим типом реакций присоединения (при наличии подвижного атома водорода в молекуле субстрата) является образование замещенных тетрацианоэтанов — в ряде случаев конечных продуктов, но чаще всего распадающихся с отщеплением молекулы HCN, малононитрила или тетрацианоэтана.

Наиболее изученными являются, по-видимому, реакции ТЦЭ с олефинами, основным направлением которых в случае моноалкенов является образование 1,2-циклоаддуктов. При наличии в молекуле большего числа двойных связей (особенно сопряженных или подходящим образом стерически расположенных) продуктами реакций оказываются 1,*n*-аддукты. В простейшем случае сопряженных доноров *n* равно четырем (реакция Дильса — Альдера); однако в более сложных системах возможно образование аддуктов с *n* = 3, 5, 6, 8 и более, причем реакции обычно сопровождаются различного рода перегруппировками и, как правило, приводят к смесям изомеров. Изучение реакций такого типа чрезвычайно интересно в плане изучения проблем реакционной способности.

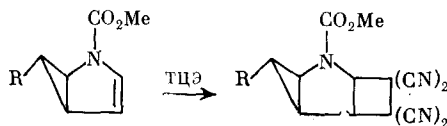
**Реакции 1,2-циклоприсоединения.** Активирование двойной связи стерическим напряжением или электронодонорными заместителями обуславливает присоединение к ТЦЭ с образованием производных циклобутана. По общей схеме (3)



реагируют винилсульфиды, N-виниламиды, N-винилсульфонамиды<sup>29</sup>, виниловые эфиры и винилциклопропаны. В последнем случае, однако, реакция осложняется способностью ТЦЭ реагировать с циклопропанами по типу [2π+2σ] (см. ниже стр. 650). Тем не менее реакция с алленом (I) дает оба изомера спиросоединения (II)<sup>49</sup>:



Не затрагивается трехчленный цикл и в реакциях производных 2-аза-бицикло[3,1,0]гексена-3<sup>50</sup>:

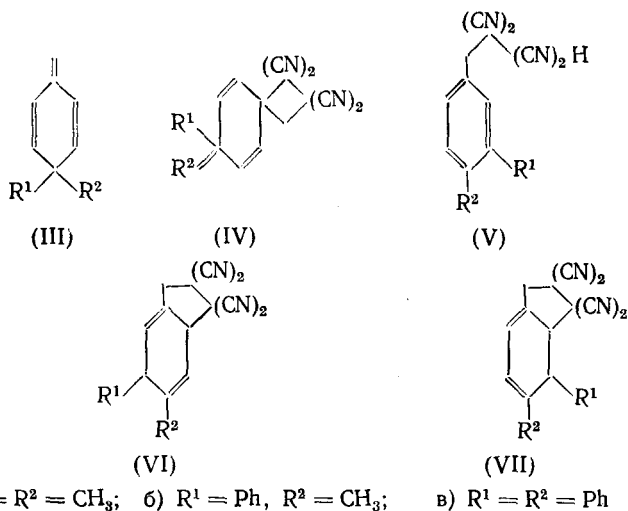


По схеме [2π+2π] реагируют с ТЦЭ арилзамещенные олефины — стиролы<sup>51</sup>, аценафтилен<sup>52, 53</sup> 1-винилпирен<sup>53</sup>, а также инден и винил-

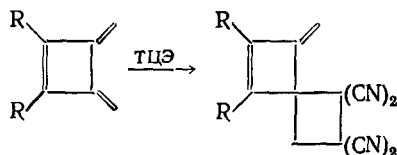
ферроцен<sup>53, 54</sup>. В ряде случаев, однако, реакция затрагивает ароматическую систему и приводит к продуктам 1,4-присоединения (см. стр. 647).

1,3-Диены, неспособные к реакции Дильса—Альдера (например, циклические олефины с экзометиленовой группой и полиметилированные бутadiены), также, как правило, образуют 1,2-аддукты. Обзор реакций такого рода приведен в работе<sup>55</sup>.

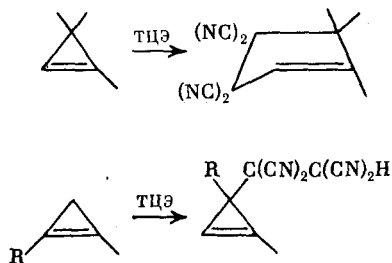
Реакция ТЦЭ с 6,6-дизамещенными 3-метиленциклогексадиенами-1,4 сильно зависит от структуры триена. Если диметильное производное (IIIa) образует аддукты (IV) и (V) (причем (IV) перегруппировывается в (V) в полярных растворителях), то соответствующие арилпроизводные (IIIб) и (IIIв) дают (V) и еще два аддукта (VI) и (VII), относительные количества которых зависят от полярности растворителя<sup>56</sup>.



По схеме 1,2-циклоприсоединения протекают реакции дифенил- и диметилдиметиленциклобутенов<sup>29</sup>:

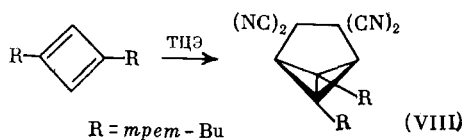


Протекание реакции ТЦЭ с циклопропеновыми углеводородами зависит от наличия или отсутствия аллильного атома водорода. Во втором случае происходит раскрытие цикла (через стадию присоединения ТЦЭ к двойной связи), в первом — образование замещенного тетрацианоэтана<sup>57</sup>.

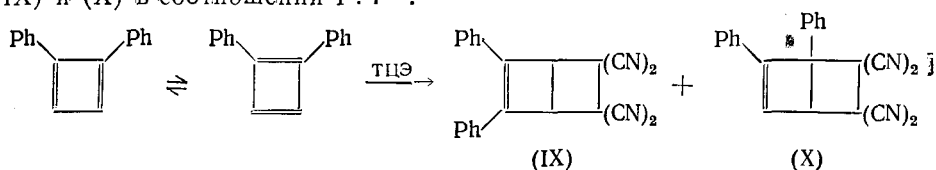




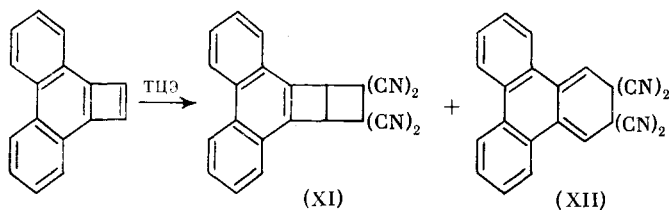
1,3-Ди(*трет*-бутил)циклобутadiен дает в реакции с ТЦЭ производное дигидробензвалена (VIII) с хорошим выходом <sup>58</sup>.



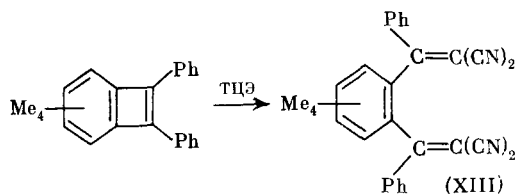
В то же время существование *о*-дифенилциклобутadiена в виде равновесной смеси двух изомеров было подтверждено получением аддуктов (IX) и (X) в соотношении 1 : 7 <sup>59</sup>.



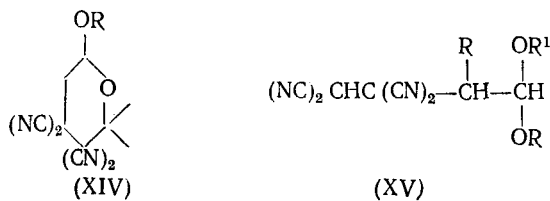
Реакция фенантро [1] циклобутadiена с ТЦЭ приводит к смеси аддуктов (XI) и (XII), причем (XI) неустойчив и перегруппировывается в (XII) при нагревании <sup>60</sup>:



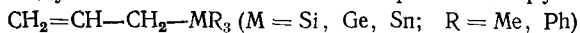
Иначе протекает реакция бензоциклобутенов <sup>61, 62</sup>. Присоединение одного эквивалента ТЦЭ приводит к образованию аддуктов структуры (XIII) <sup>62</sup>.



Циклоприсоединение ТЦЭ к виниловым эфирам протекает через стадию 1,4-диполярного интермедиата, что было убедительно доказано Хьюсеном и сотр., выделившими соединение (XIV) при реакции этиоксиэтилена с ТЦЭ в ацетоне <sup>63</sup>. Аналогично в присутствии нитрилов и аминов образуются тетрагидропиридины и пиперидины соответственно <sup>63</sup>. Выделены также продукты реакции цвиттерионного интермедиата со спиртами (XV) и проведены конформационные и кинетические исследования этого процесса <sup>64, 65</sup>.

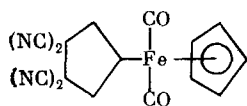


Циклобутаны, полученные реакцией ТЦЭ с замещенными в ядре фенилвиниловыми эфирами, медленно разлагаются с потерей HCN и образованием 1,1,2-трициано-4-арилоксибутадиенов-1,3<sup>66</sup>. Аналогично виниловым эфирам ведут себя металлоалкилолефины IV группы (XVI)<sup>67</sup>.

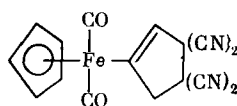


(XVI)

Координация олефина с переходными металлами (Fe, Co, Cr, Mo)<sup>68</sup> приводит, как и в случае полиенов (см. ниже) к изменению направления реакции и к образованию (для аллил- и алленилпроизводных) перегруппированных продуктов типа (XVII) и (XVIII):

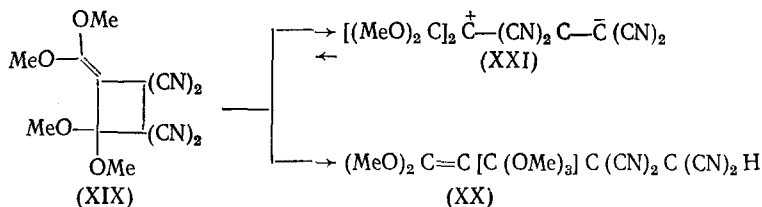


(XVII)



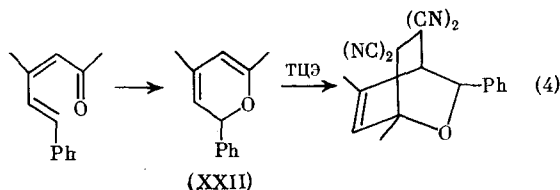
(XVIII)

Реакция ТЦЭ с тетраметоксиэтиленом приводит к нормальному [2+2]-аддукту<sup>69</sup>, тогда как тетраметоксиаллен дает в аналогичной реакции равновесную смесь (XIX) (дающего при обработке метанолом соединение (XX)) и бетаина (XXI) — основного компонента при комнатной температуре<sup>70</sup>.



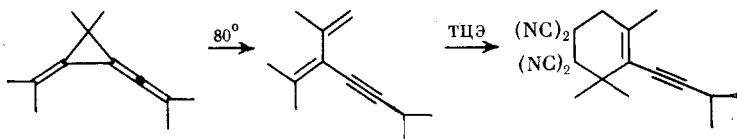
*Сопряженные диены и полиены.* После того как выяснилось, что ТЦЭ является настолько мощным диенофилом, что может быть использован для количественного определения диенов<sup>71</sup>, получение соответствующих аддуктов стало практически неизменным атрибутом исследований по синтезу соединений, содержащих диеновый или гетеродиеновый фрагмент. Следствием этого явилось появление целого ряда работ, посвященных изучению механизма, кинетики и термодинамики реакции Дильса — Альдера с ТЦЭ<sup>72-77</sup>.

Чрезвычайно полезным оказался ТЦЭ для улавливания различного рода интермедиатов, содержащих диеновую систему (так, например, был идентифицирован пиран (XXII), образующийся при изомеризации 4-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2<sup>78</sup> (схема (4)), а также для изучения проблем электроциклической таутомерии (в частности, для количественной оценки содержания изомеров).

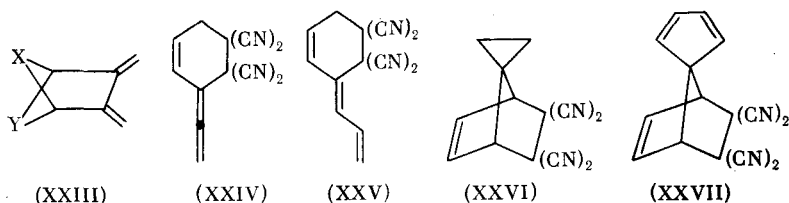


В качестве примера можно упомянуть о работах Хьюсгена и сотр. по циклоприсоединению ТЦЭ к замещенным циклооктатетраенам<sup>79-81</sup>. Ши-

рокое применение нашел ТЦЭ для идентификации неустойчивых диенов, образующихся в процессе термических, фотохимических или каталитических изомеризаций. Интересным примером такого рода может служить термическая изомеризация 1-диметилвинилиден-2-изопропилиден-3,3-диметилциклопропана<sup>82</sup>:

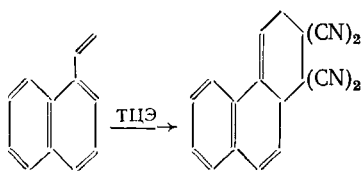


Среди диенов, введенных в реакцию Дильса — Альдера с ТЦЭ, изучены самые разнообразные системы: фенафульвены, присоединяющие ТЦЭ в положения 8 и 10<sup>83</sup>, диметиленовые би- и трициклические углеводороды общей формулы (XXIII)<sup>84–86</sup>, тиацетали<sup>87</sup>, фенциклон<sup>88, 73</sup>, N-метилизохинолон<sup>89</sup>, диалкилбутadiен-2-илфосфаты<sup>90</sup>, бис-циклопентадиенилртуть<sup>91</sup>, а также дивинилаллен<sup>92</sup>, 1,2,3,5-гексатетраен<sup>93</sup>, спиро[2,4]гептатриен<sup>94</sup> и спиро[4,4]нонатриен<sup>95</sup>, присоединяющие только один эквивалент ТЦЭ (аддукты (XXIV) — (XXVII)).

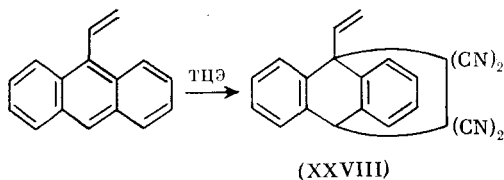


Реакции диенового и енового синтеза в полиеновых системах изучены также на примере производных витамина А<sub>1</sub> и стероидных алкенов<sup>96, 97</sup>.

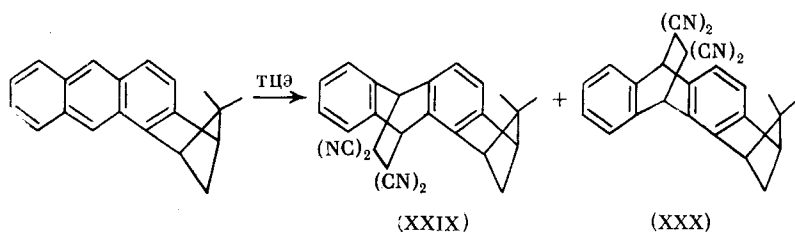
Арилзамещенные олефины образуют, как правило, [2+2]-аддукты (см. стр. 643). В то же время 1-винил- и 2-винилнафталины реагируют по схеме Дильса — Альдера<sup>53, 29</sup>, например:



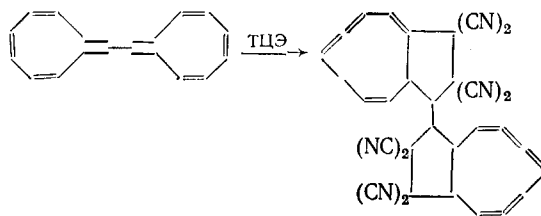
а 9-винилантрацен<sup>53</sup> реагирует подобно самому антрацену<sup>98</sup>, присоединяя ТЦЭ в положения 9 и 10, т. е. винильная группа в реакции не участвует. Аддукт (XXVIII) легко диссоциирует в растворе.



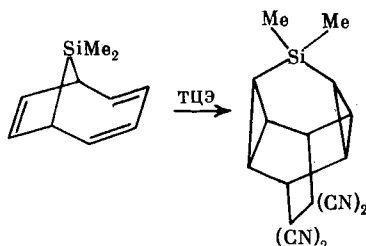
Аномально протекает реакция ТЦЭ с апонинантраценом — преимущественным оказывается присоединение к стерически затрудненной части молекулы ((XXIX) : (XXX) = 1,5)<sup>99</sup>.



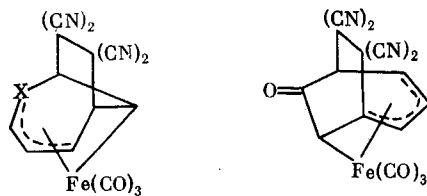
Реакция 8,8-бигептафульвенила с ТЦЭ приводит к неразделенной смеси аддуктов, содержащей, как полагают на основании спектральных данных, продукты [8+2]-циклоприсоединения<sup>100</sup>.



Среди необычных реакций ТЦЭ можно отметить также реакцию с 9,9-диметил-9-силабицикло [4,2,1]нонatriеном-2,4,7<sup>101</sup>:



Реакции ТЦЭ с полиеновыми системами представляют также особый интерес в плане изучения влияния переходных металлов на реакционную способность координированных олефинов. Исследования<sup>102-104</sup> показали, что трикарбонилжелезные комплексы циклогептатриена и циклооктатетраена легко претерпевают 1,3-экзо-циклоприсоединение с образованием  $\sigma, \pi$ -комплексов (XXXI) и (XXXII) соответственно,



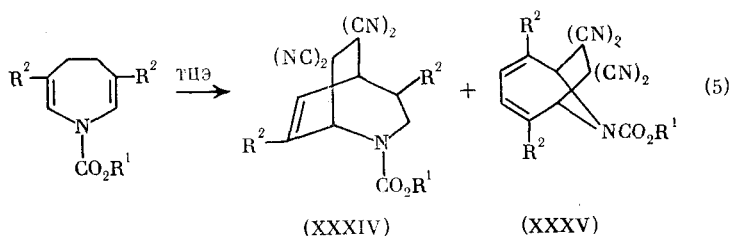
(XXXI),  $\text{X} = \text{CH}_2$ ;

(XXXII),  $\text{X} = -\text{CH}=\text{CH}-$

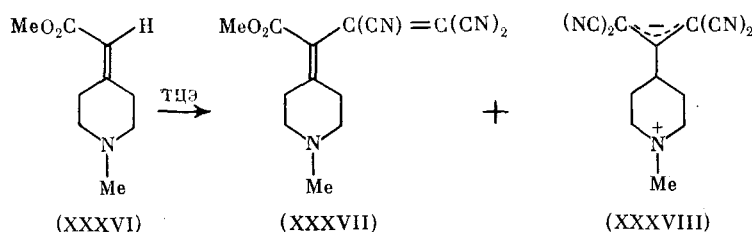
а тропонтрикарбонилжелезо в реакции с ТЦЭ дает продукт 1,5-циклоприсоединения (XXXIII).

Присоединение ТЦЭ к азепинам<sup>105-107</sup> протекает по схеме (5), причем образование 1,6-аддуктов (XXXV) наблюдается только в случае 3,6-ди(изопропил- или трет-бутил)азепинов и является, как показано<sup>107</sup>,

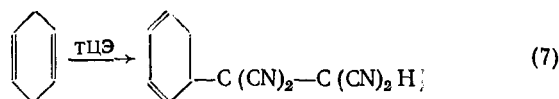
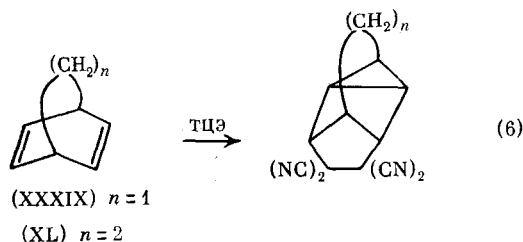
кинетически контролируемым процессом, в то время как термодинамически более устойчивы 1,4-аддукты (XXXIV).



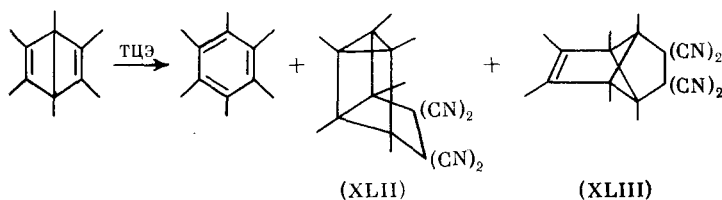
Интересно, что в реакции с дигидропиридином (XXXVI) вообще не наблюдается образования циклоаддуктов. Основными продуктами реакции оказываются соединения (XXXVII) и (XXXVIII)<sup>108</sup>. Механизм этой реакции не исследован.



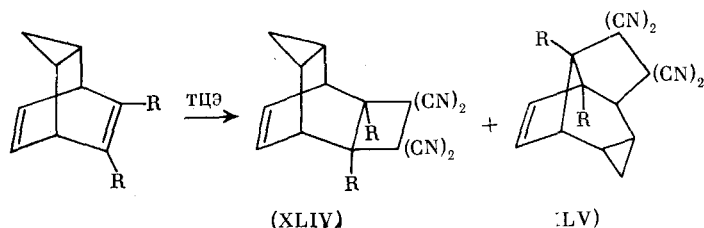
**Гомодиеновые структуры.** Изучение взаимодействия гомосопреженных диенов с ТЦЭ показало, что реакционная способность бицикло [2,2, $n$ ]алкадиенов ( $n=1, 2, 3, 4$ ) падает с увеличением  $n$ , и если (XXXIX) и (XL) реагируют с ТЦЭ по схеме  $[2s+2s+2s]$  (уравнение (6)), то циклогексадиен-1,4 образует аддукт (XLI), легко теряющий молекулу тетрацианоэтана с образованием бензола<sup>109</sup> (схема (7)).



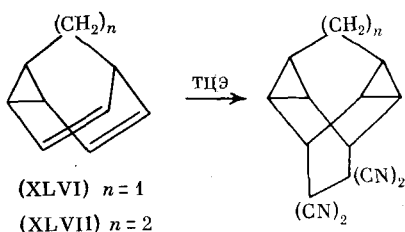
Реакция с гексаметилбицикло[2,2,0]гексадиеном дает смесь гексаметилбензола (12—15%) и аддуктов (XLII) и (XLIII) (10:1)<sup>110</sup>.



Фотоприсоединение ТЦЭ к производным трицикло[3,2,2,0<sup>2,4</sup>]нонадиена приводит к смеси аддуктов (XLIV) и (XLV)<sup>111</sup>:

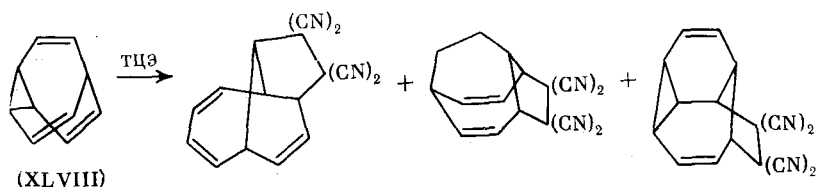


Мостиковые гомотропилилены присоединяют ТЦЭ по схеме реакции Дильса — Альдера. Так, барбаралан (XLVI) и дигидробульвален (XLVII) реагируют с ТЦЭ по следующей схеме<sup>112</sup>.

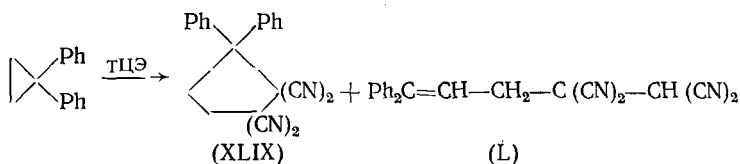


Аналогично протекает фотохимическая реакция с барбаралоном<sup>113</sup>.

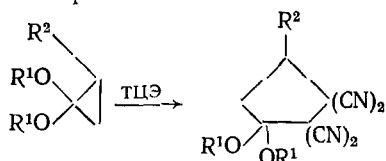
Реакция бульвалена (XLVIII) с ТЦЭ приводит к образованию аддуктов, относительные количества которых зависят от полярности растворителя\*:



Реакции с напряженными углеводородами. В то время, как сам циклопропан не реагирует с ТЦЭ, реакция с 1,1-дифенилциклопропаном приводит к смеси продуктов (XLIX) и (L) (1 : 1,3)<sup>114</sup>.

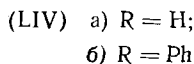
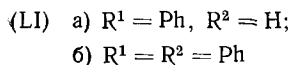


По схеме [2σ+2π] протекает циклоприсоединение ацеталей циклопропанона и фенилциклопропанона<sup>115</sup>:



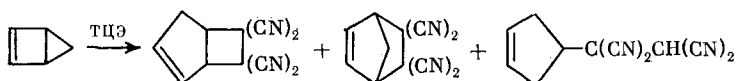
\* См. P. Cernuschi, C. De Micheli, R. Gandolfi, Tetrahedron Letters, 1977, 3667.

Метиленикклопропаны (LIa) и (LIб) дают с ТЦЭ аддукты состава 1 : 1 (LII) и (LIII); введение ароматических заместителей в метиленовую часть молекулы (LIV) приводит (через цвиттерионный интермедиат) к аддукту (LV) <sup>116</sup>;



По данным работы <sup>117</sup> (LVб) ароматизируется далее с раскрытием трехчленного цикла и потерей HCN; конечный продукт имеет структуру (LVI).

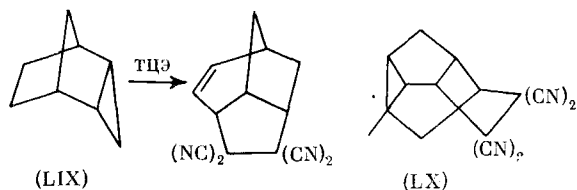
Реакция ТЦЭ с бицикло [2,1,0]пентеном-2 в ТГФ приводит к смеси продуктов по следующей схеме<sup>118</sup>:



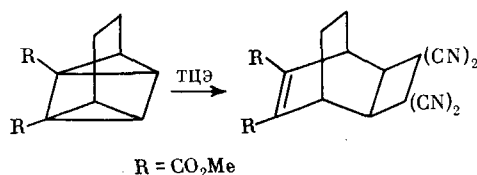
С одновременным расширением обоих циклов протекает также электрофильное присоединение ТЦЭ к *цис*-бицикло[6,1,0] нонатриену (LVII) <sup>119</sup>. Кинетические измерения показали, что (LVII) не реагирует непосредственно с ТЦЭ; присоединение происходит к валентному изомеру этого соединения — *цис*-1,*транс*-3,*цис*-5,*цис*-7-циклононатетраену с образованием аддукта (LVIII) <sup>120</sup>.



С раскрытием трехчленного цикла протекает несогласованное полярное циклоприсоединение ТЦЭ к *эндо*-трицикло[3,2,1,0<sup>2,4</sup>]октену-6 (LIX)<sup>121</sup>. Интересно, что введение метильной группы в положение 2 соединения (LIX) приводит к образованию аддукта строения (LX)<sup>122</sup>.

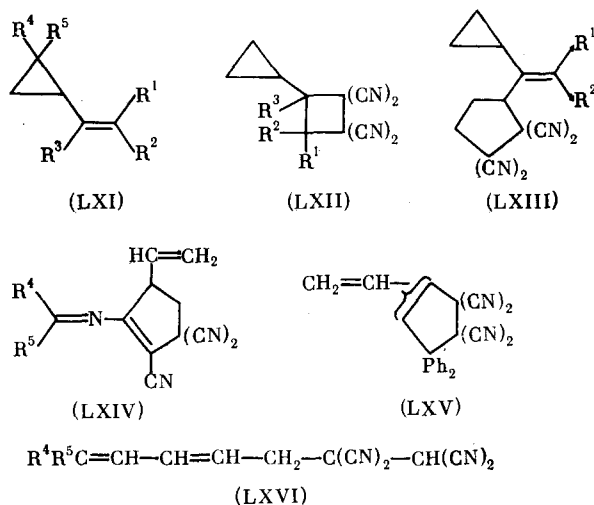


Реакция ТЦЭ с [4,2,0<sup>2,8</sup>,0<sup>5,7</sup>]октан-1,6-дикарбоксилатом<sup>123</sup> приводит к стереоспецифичному присоединению к бис(гомоциклобутановой) системе.



Так же протекает реакция с квадрицикланом<sup>124</sup>. В то же время структура аддукта с гексаметилпризматом<sup>125</sup> до сих пор не установлена.

**Циклопропилалкены.** Направление реакций ТЦЭ с циклопропилэтиленами, как оказалось, сильно зависит от структурных особенностей последних. Если реакция с циклопропил-(LXIa) и 1,1-дциклопропилэтиленами (LXIb и в) приводит исключительно к продуктам [2+2]-циклоприсоединения (LXII), то замена метильных групп на фенильные или циклопропильные (LXIг и д) дает аддукты структуры (LXIII). Реакция (LXIe) приводит к смеси (7 : 1) продуктов (LXIV) и (LXV), а (LXIж) помимо аддукта (LXIV) дает соединение (LXVI) (аналогично протекает реакция с (LXIз).

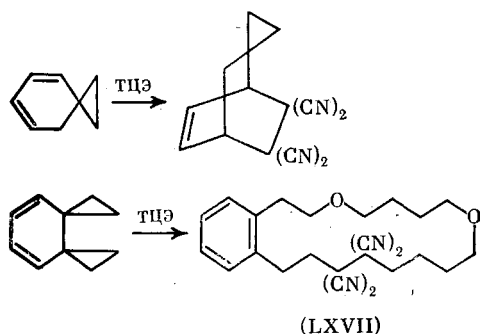


- а) R=H; б) R=H, R<sup>3</sup>-циклопропил; в) R=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me, R<sup>3</sup>=циклопропил; г) R=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=циклопропил; д) R=H, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Ph, R<sup>3</sup>=циклопропил; е) R=H, R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=Ph; ж) R=H, R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=o-бифенилен; з) R=H, R<sup>3</sup>=Me, R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>=o-бифенилен.

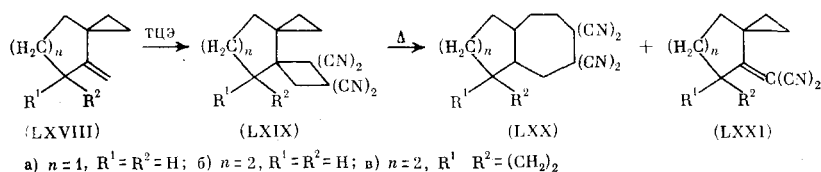
Последнее обстоятельство позволяет предположить, что циклоприсоединения этого типа протекают с образованием цвиттерионного интермедиата<sup>126-128</sup>. Однако в ряде случаев спектрально подтверждено образование анион-радикала ТЦЭ в реакциях с циклопропилэтиленами<sup>127</sup>.



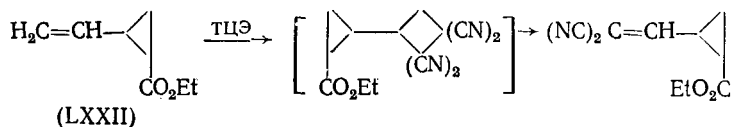
Реакция *спиро*[2,5]октадиена-4,6 с ТЦЭ<sup>129</sup> привела к нормальному [4+2]-аддукту, в то время как реакция ди-*спиро*[2,0,2,4]декадиена-7,9 в ТГФ сопровождается раскрытием не только обоих трехчленных циклов, но и двух молекул растворителя, так что конечному продукту приписана структура (LXVII)<sup>130</sup>.



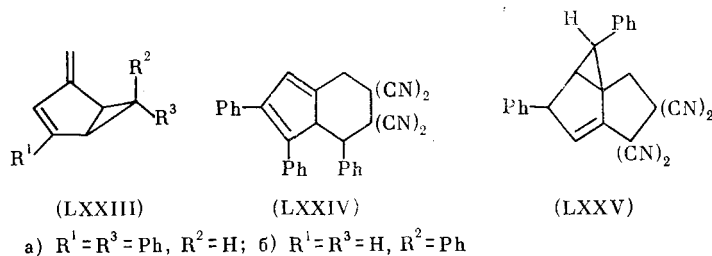
Винилциклопропаны (LXVIIIa—в) образуют в реакции с ТЦЭ [2+2]-аддукты (LXIX), дающие в результате термической перегруппировки смесь (LXX) и (LXXI), относительные количества которых сильно зависят от природы растворителя<sup>131, 132</sup>.



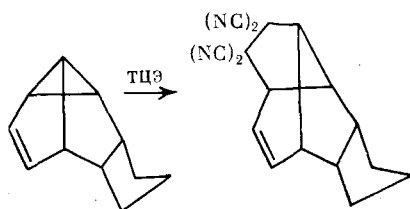
Реакция метатезиса, аналогичная превращению (LXVIII) в (LXXI), протекает также в случае циклопропилэтилена (LXXII)<sup>133</sup>.



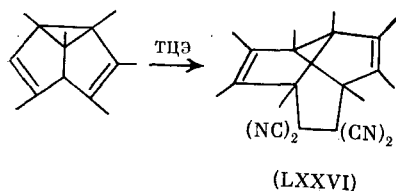
Сильно зависит от структуры направление реакции ТЦЭ с гомофульвенами. Если (LXXIIIa) дает аддукт (LXXIV), то реакция с (LXXIIIб) приводит к (LXXV)<sup>134</sup>.



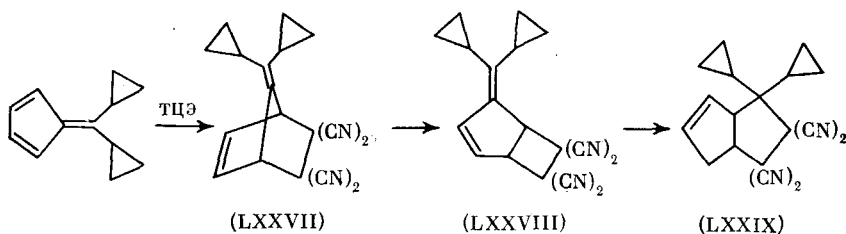
По схеме  $[\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2]$  протекает циклоприсоединение ТЦЭ к 3,7-эндо-1-метокситетрацикло-[6,3,0,0<sup>2</sup>, 110<sup>3,7</sup>]ундецену-9<sup>135</sup>.



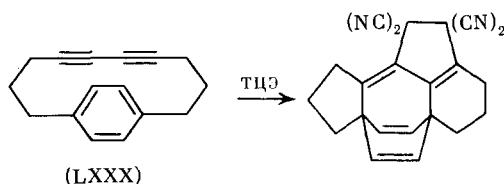
Октасемибульвален дает в реакции с ТЦЭ аддукт (LXXVI) <sup>136</sup>.



Изучение конкурентной реакционной способности диеновой, еновой и циклопропильной систем на примере реакций ТЦЭ с дициклопропилфульвеном позволило открыть явление «реакционного каскада» — продукт диенового синтеза [4+2] (LXXVII) перегруппировывается в более стабильный [2+2]-аддукт (LXXVIII), количественно изомеризующийся далее в [2+6]-аддукт (LXXIX) <sup>137</sup>.

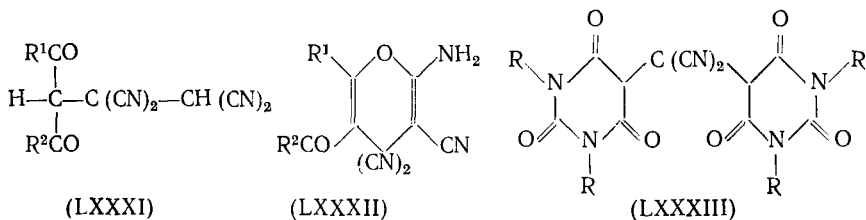


*Реакции с алкинами.* Единственным примером реакции ТЦЭ с сопряженными диенами является протекающая по схеме  $[\pi 1s + \pi 2s + \pi 2s + \pi 2a]$  реакция с соединениями типа (LXXX) <sup>138</sup>.

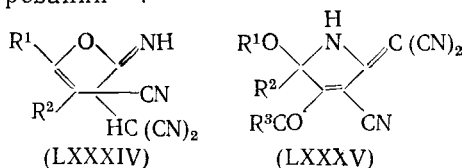


*Реакции с карбонильными соединениями и их аналогами.* Реакции ТЦЭ с активными метиленовыми соединениями приводят к образованию на первой стадии нециклических аддуктов Михаэля (LXXXI), претерпевающих затем по крайней мере четыре различных типа превращений. Реакции с циклическими  $\beta$ -дикетонами (4-гидроксикумарином, 4-гидроксикарбостиролом <sup>139</sup>, димедоном и циклогександионом-1,3 <sup>140</sup> приводят к производным 4Н-пирана (LXXXII). Аналогичная реакция с производными барбитуровой кислоты приводит к одновременному образованию бипиримидильного производного (LXXXIII), содержание которого увеличивается с повышением температуры реакции, хотя аддукт структуры

(LXXXII) не превращается в (LXXXIII) при нагревании <sup>141</sup>.

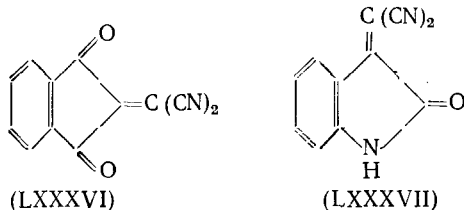


С образованием дизамещенных малононитрилов типа (LXXXIII) протекают также реакции с 1,3-дизамещенными 5-пиразолонами <sup>141</sup> и 2-инданом <sup>142</sup>. Реакция ТЦЭ с ацетилацетоном дает аддукт (LXXXI) в этаноле, но (LXXXII) — в ацетонитриле <sup>143</sup>. В то же время при проведении этой реакции в бензоле единственным продуктом оказался дигидрофуран (LXXXIV), перегруппировывающийся в дигидропиррол (LXXXV) при нагревании <sup>144</sup>.

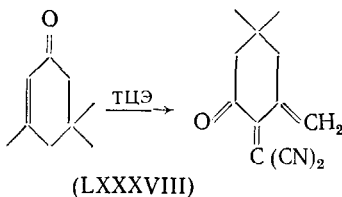


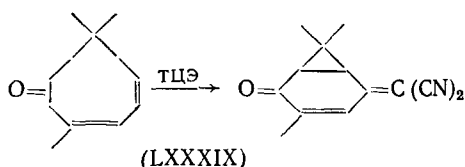
В <sup>144</sup> показано, что реакции других нециклических β-дикетонов с ТЦЭ также приводят к дигидропирролам (LXXXV) через стадию образования дигидропиранов (LXXXIV), выделить которые в большинстве случаев не удается вследствие их нестойкости.

Реакции ТЦЭ с 1,3-индандионом и оксиндолом <sup>145, 146</sup>, напротив, дают дицианометиленовые производные (LXXXVI) и (LXXXVII).



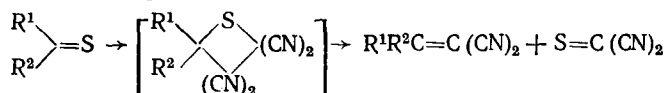
В случае антрона продуктом реакции в ацетонитриле является нормальный аддукт Михаэля; однако последний превращается при действии основания в 10,10'-биантрон, который непосредственно образуется при действии ТЦЭ на антрон в нейтральной среде (этанол — хлороформ) <sup>143</sup>. Причины различий в протекании этих реакций ТЦЭ до сих пор не ясны до конца. Циклические α,β-ненасыщенные кетоны не образуют бициклических аддуктов несмотря на возможность енолизации в планарный диен. Реакция с ТЦЭ с изофороном <sup>147</sup> и эйкарвоном <sup>148</sup> протекает в кислой среде и приводит к образованию дицианометиленовых производных (LXXXVIII) и (LXXXIX), причем в последнем случае реакция сопровождается образованием трехчленного цикла.





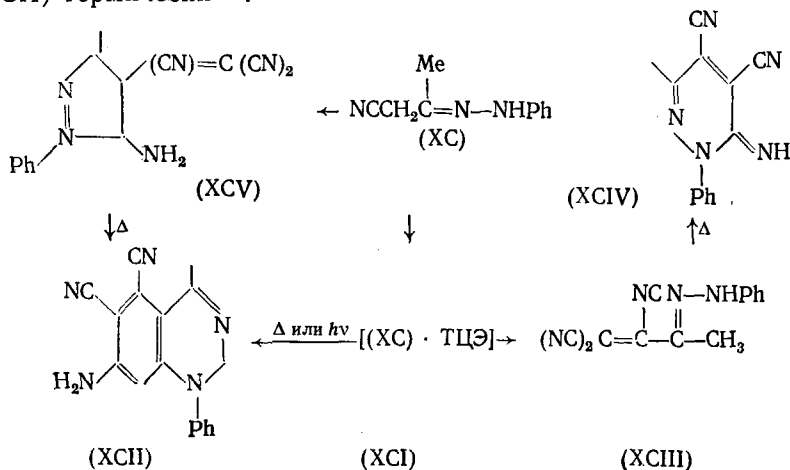
В то же время 5-замещенные 2,4-циклогексадиеноны не реагируют с ТЦЭ, как полагают, по стерическим причинам <sup>149</sup>.

Тиокетоны реагируют с ТЦЭ по схеме циклоприсоединения — циклофрагментации с образованием дицианометиленовых производных.

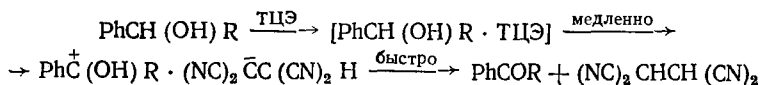


Реакции этого типа описаны для 5-арил-1,2-дитиол-3-тионов <sup>150</sup>, тропиона <sup>151</sup> и тиацеталей тиацетилкетенов <sup>152</sup>.

Направление реакции ТЦЭ с гидразонами цианацетона сильно зависит от природы растворителя и температуры реакции. Так, соответствующий фенилгидразон (XC) образует в бензоле комплекс 1:1 (XCI), превращающийся термически или при облучении в пиразолопиридин (XCII), а в этаноле или ацетонитриле (20°) теряющий молекулу малонитрила с образованием гидразона (XCIII), циклизующегося при нагревании в (XCIV). В то же время реакция в кипящем этаноле непосредственно приводит к (XCII) — как полагают, не через стадию образования комплекса (XCI), а через аддукт (XCV), циклизующийся в (XCII) термически <sup>153</sup>.

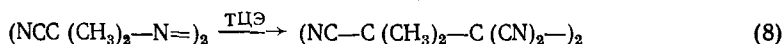


**Реакции дегидрирования.** Реакция ТЦЭ с алкиларилкарбинолами, тетрагидрохинолином и 2,5-дигидрофураном приводит к образованию тетрацианозтана и соответствующего дегидрированного соединения в ряде случаев с почти количественным выходом (так, выход фурана составляет 95%) <sup>154</sup>. В случае спиртов реакция, как показано <sup>154</sup>, протекает по схеме:

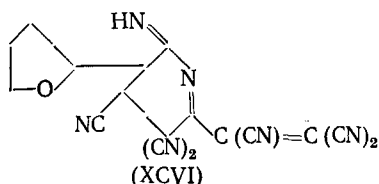


К этому же типу реакций относятся процессы дегидрирования 1,4-дигидробензола <sup>109</sup> (см. стр. 649, схема (7)) и 9(11)-дигидроэргостерилацетата <sup>155</sup>.

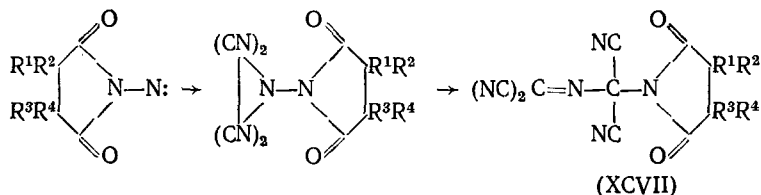
*Прочие реакции присоединения.* На способности присоединять свободные радикалы (например, по схеме (8)) основано применение ТЦЭ в качестве ингибитора радикальной полимеризации олефинов<sup>2</sup>.



По радикальному механизму, как полагают, протекает фотоприсоединение тетрагидрофурана к ТЦЭ; конечному продукту приписана структура (XCVI)<sup>158</sup>.

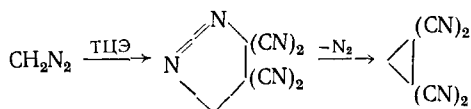


Карбены<sup>2, 157</sup> и амидонитрены<sup>158</sup> легко присоединяются к ТЦЭ с образованием соответственно циклопропанов и неустойчивых азиридинов, количественно перегруппировывающихся в имины типа (XCVII).



ТЦЭ гидрируется до тетрацианэтана<sup>159</sup> и окисляется перекисью водорода в ацетонитриле<sup>160</sup> до окиси тетрацианэтилена. Тетрацианэтиленоксид может быть получен также из ТЦЭ и первичных озонидов<sup>161</sup>. При этом образуются также соответствующие альдегиды и кетоны, причем с большими выходами, чем в стандартной процедуре озонирования; это делает указанную реакцию особенно полезной в структурных исследованиях с помощью озонлиза.

Реакция присоединения хлора<sup>162</sup> катализируется хлорид-ионами, что подтверждает электрофильный характер связи в ТЦЭ. Интересной с точки зрения синтеза азотуглеродов является реакция ТЦЭ с диазометаном<sup>163</sup>, приводящая к пиразолину, который при нагревании теряет молекулу азота:



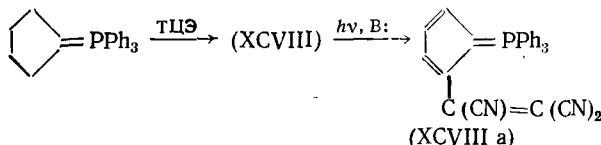
Серная кислота и бисульфиды обратимо присоединяются к ТЦЭ даже в воде<sup>159</sup>. Присоединение цианидов щелочных металлов приводит к образованию соответствующих пентацианопропанидов<sup>2</sup>.

#### в) Реакции замещения нитрильной группы в ТЦЭ

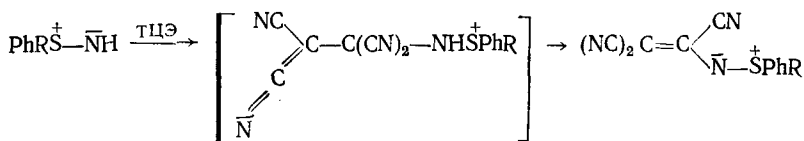
Действие спиртов, первичных и вторичных алифатических аминов на ТЦЭ может приводить последовательно к отщеплению одной или двух молекул HCN и образованию трициановинильных или дицианометиленовых производных<sup>2</sup>. Однако в большинстве случаев реакции ТЦЭ с отщеплением нитрильной группы заканчиваются на первой стадии и приводят к продуктам трициановинилирования. Таковы реакции с ам-

миаком и гидразином, о-алкилфенолами, пирролом, фенантроном, фенилгидразоном, 2-метилфураном и азуленами<sup>2</sup>.

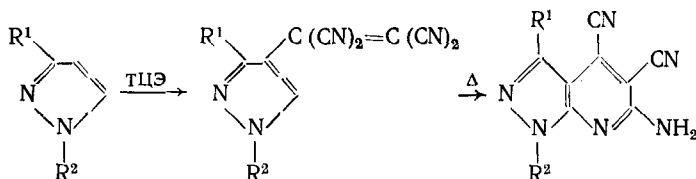
Реакция ТЦЭ с циклопентадиенилфосфораном в присутствии оснований приводит к трициановинилированию в стерически затрудненное положение 2<sup>164</sup>. В отсутствие оснований реакция дает неустойчивый продукт (XCVIII), превращающийся фотохимически и при действии оснований в (XCVIIIa). Структуру (XCVIII) до сих пор определить не удалось<sup>164</sup>.



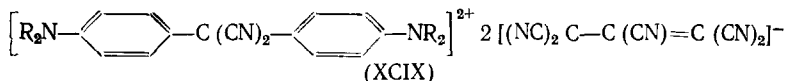
Взаимодействие ТЦЭ с N-незамещенными арилсульфилиминами протекает по схеме присоединения — отщепления<sup>165</sup>.



Реакция 3-аминопиразолов с ТЦЭ также приводит к отщеплению HCN и образованию трициановинилпиразолов, циклизующихся при нагревании в пирозоло[3,4-b]пиридины<sup>141</sup>.



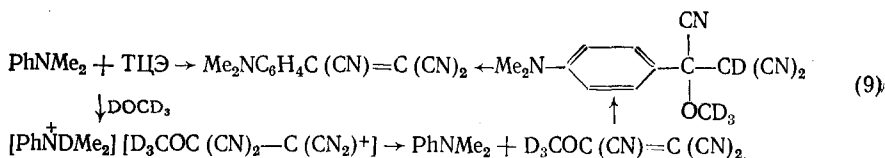
Если действие ТЦЭ на анилин приводит к N-трициановиниланилину (как полагают, через стадию образования π-комплекса, реагирующего далее с одной или двумя молекулами анилина<sup>166</sup>), то продуктом реакции N,N-диметиланилина (ДМА) оказывается 4-(трициановинил) ДМА, а N,N-диалкилзамещенные анилины более высокого молекулярного веса дают с ТЦЭ сложные смеси, содержащие в качестве основных компонентов бис-пентацианопропениды замещенных малонитрилов типа (XCIX)<sup>167</sup>.



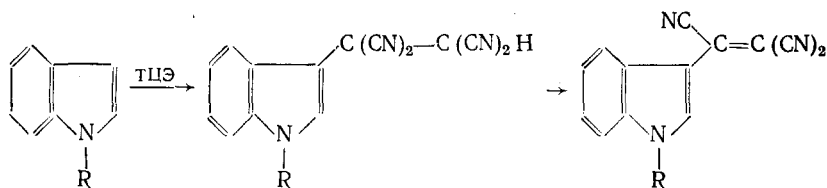
Соединения такого рода были обнаружены в качестве примесей и в реакционных смесях ТЦЭ — ДМА<sup>167</sup>.

Данные ЭПР указывают на образование анион-радикала ТЦЭ при реакциях с N,N-дизамещенными анилинами и практически полное его отсутствие в случае анилина<sup>168</sup>.

Изучение реакции ТЦЭ с ДМА в дейтерометаноле<sup>168</sup> позволило обнаружить промежуточные продукты, приведенные на схеме (9):



В то же время синтетически и спектроскопически показано, что интермедиатом в реакции ТЦЭ с ДМА является не цвиттерион, как считалось ранее, а нейтральный замещенный тетрацианоэтан<sup>169</sup>. Такой же интермедиат образуется при трициановинилировании индолов<sup>170</sup>:

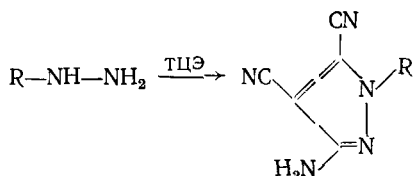


Детальный механизм этих реакций до сих пор является предметом дискуссии<sup>171</sup>.

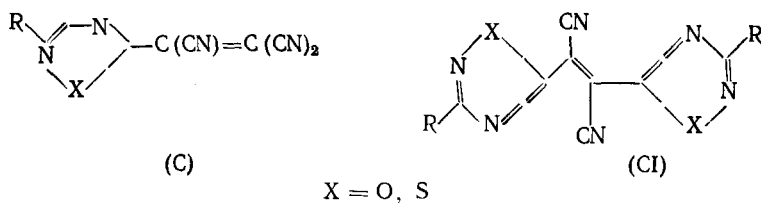
### г) Реакции присоединения к нитрильной группе ТЦЭ

Известно лишь небольшое количество реакций присоединения к нитрильной группе ТЦЭ. На первый взгляд, это кажется неожиданным, так как нитрильная группа в ТЦЭ формально связана с сильной электроноакцепторной трициановинильной группировкой и должна быть таким образом более реакционноспособной, чем, например, в дициане. Однако еще более высокая реакционная способность двойной связи с ТЦЭ обуславливает преимущественное протекание реакций именно по этой связи.

Реакция ТЦЭ с монозамещенными гидразинами приводит к образованию 3-амино-4,5-дицианопиразолов<sup>172, 173</sup>, а не 5-амино-3,4-дицианопиразолов, как сообщалось ранее<sup>2</sup>



Нитрилсульфиды и нитрилоксиды вступают в реакцию 1,3-диполярного присоединения к нитрильной группе ТЦЭ с образованием моно- и бис-триадиазолов и оксадиазолов (C) и (CI)<sup>157</sup>.

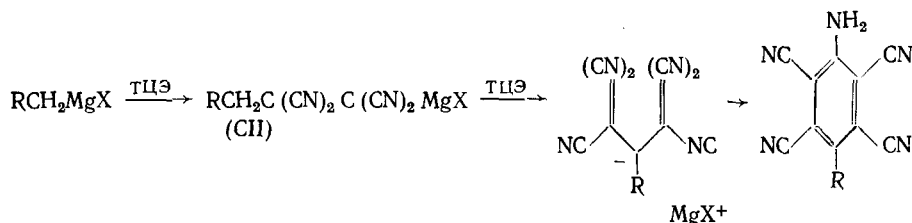


Полагают, что эти реакции протекают по согласованному механизму<sup>174</sup>.

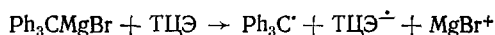
### д) Смешанные реакции

*Реакции с реактивами Гриньяра.* Действие одного эквивалента ТЦЭ на реактивы Гриньяра дает аддукты (CII), обработка которых трифторуксусной кислотой приводит с высоким выходом к замещенным тетрацианоэтанам, а взаимодействие со вторым эквивалентом ТЦЭ — к 3-замещенным гексацианопентадиенидам, перегруппировывающимся

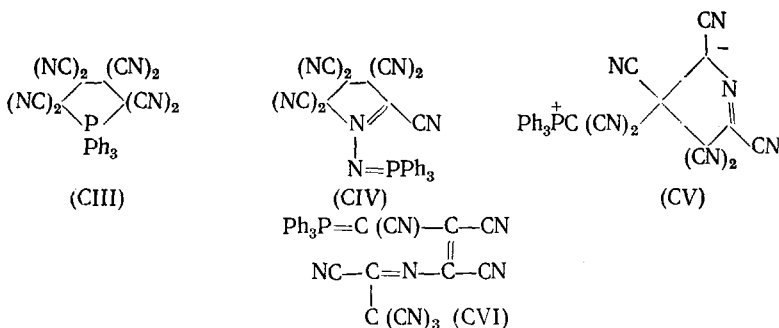
при хранении в тетрацианоанилины<sup>175</sup>.



Реакция ТЦЭ с фенил-, изопропил- и *трет*-бутилмагнийгалогенидами на первой стадии протекает аналогично, однако действие второй молекулы ТЦЭ на аддукты структуры (CII) приводит к сложным смесям, содержащим помимо анион-радикала ТЦЭ трициановинилбензол в случае фенилмагнийбромида и 3-амино-6,6-диметилгексацианоциклогексен в случае изопропилмагнийбромида. Стадия переноса электрона найдена в реакции ТЦЭ с тритилмагнийбромидом<sup>176</sup>:



**Реакции с ароматическими фосфинами.** Реакция ТЦЭ с триарилфосфинами приводит к образованию 2:1-аддуктов, гидролизующихся до тетрацианоэтана и рацемических фосфиноксидов (в случае оптически активных фосфинов)<sup>177</sup>. Полагают, что гидролиз включает стадию образования катион-радикала фосфиния<sup>177</sup>. Строение аддукта ТЦЭ с трифенилфосфином до сих пор остается неизвестным. Вместо первоначально предложенной структуры фосфола (CIII), не удовлетворяющей данным ЯМР<sup>31</sup>P<sup>178</sup>, в настоящее время в качестве наиболее возможных рассматриваются структуры аминолида (CIV) и бетаинов (CV) и (CVI)<sup>177</sup>.



### е) Полимеризация ТЦЭ

По сравнению с акрилонитрилом и винилиденцианидом ТЦЭ полимеризуется значительно труднее. Однако при нагревании ТЦЭ до достаточно высокой температуры с металлами, комплексами металлов, спиртами, фенолами, аминами и амидами происходит деструкция и образуются темноокрашенные полимерные материалы, обладающие полупроводниковыми и каталитическими свойствами<sup>2</sup>.

Тщательное изучение этого типа полимеризации проведено<sup>179</sup> для серии солей полициануглеводородов, которые при нагревании также спонтанно претерпевают перегруппировки с расщеплением тройной связи — C≡N и образованием черных, с кристаллическим блеском, порошков. Исследования методом дифференциального термического ана-

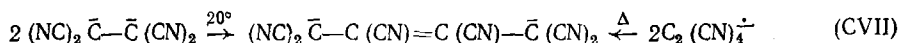


лиза показали, что первой стадией является, вероятно, образование ион-радикалов, претерпевающих затем термические перегруппировки.

Полимеризация ТЦЭ в присутствии оловоорганических катализаторов протекает с образованием на первой стадии продуктов присоединения со связями Sn—N и последующим ростом цепи за счет реакции этих связей с нитрильными группами<sup>180</sup>. Сам ТЦЭ также может служить катализатором реакции полимеризации; так, трицианоэтанол, содержащий ТЦЭ, инициирует полимеризацию алкилвиниловых эфиров<sup>181</sup> (в то время, как чистый ТЦЭ реагирует с образованием циклобутанов (см. выше). Добавки ТЦЭ применяют при получении термостабильных полиоксиметиленов<sup>182</sup> и при катионной сополимеризации олефинов (для повышения реакционной способности менее реакционноспособного компонента<sup>183</sup>), а также для ингибирования процессов анионной полимеризации<sup>184</sup>.

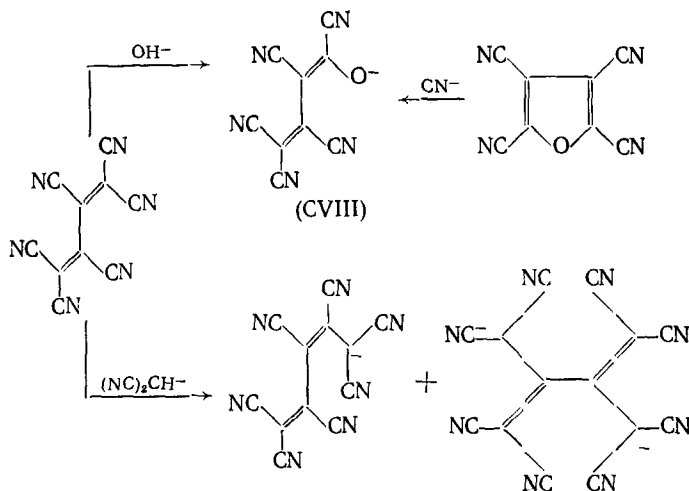
## 2. Гексацианобутадиен

Катализируемая добавками тетрацианоэтана и трицианоэтилена реакция конденсации тетрацианоэтандиид-аниона, образующегося при обработке ТЦЭ гидридом натрия в ацетонитриле, дает гексацианобутендиид-анион (CVII), легко получаемый также нагреванием солей анион-радикала ТЦЭ в растворах<sup>185</sup>.



Окисление аниона (CVII) бромом или концентрированной азотной кислотой приводит к образованию гексацианобутадиена (ГЦБД) — единственного известного представителя ряда перцианалкадиенов.

Будучи сильной  $\pi$ -кислотой, ГЦБД вступает в реакции диенового синтеза в качестве диенофила<sup>185</sup>, легко образует комплексы с ароматическими соединениями, а также необычный комплекс с тетрагидрофуленом (ТТФ), содержащий ТТФ в двух окислительных состояниях (0 и +1) и обладающий высокой электропроводностью при комнатной температуре (удельное сопротивление составляет  $10^{-3}$  ом·см)<sup>186</sup>. Образование ион-радикала ГЦБД легко происходит даже с такими мягкими агентами, как бромид натрия и металлическая ртуть<sup>185</sup>. Обработка ГЦБД водным бикарбонатом натрия приводит к замещению на гидроксил одной из концевых нитрильных групп. Интересно, что продукт (CVIII) образуется также при реакции тетрацианофурана с цианид-ионом<sup>185</sup>.



В то же время реакция ГЦБД с анионом малононитрила дает продукты замещения нитрильных групп как в первом, так и во втором положении<sup>2, 185</sup>.

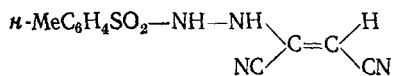
Обзор ряда физико-химических свойств ГЦБД и его анион-радикала приведен в работе<sup>2</sup>.

#### V. ПЕРЦИАНОАЛКИНЫ

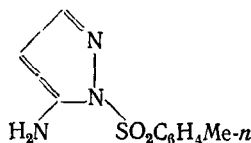
Химия дицианацетилена (ДЦА) и дицианодиацетилена (ДЦДА), синтезированных раньше всех остальных перциановуглеводородов (1908 г.), наиболее интенсивно развивается лишь последние полтора десятилетия. Резко возросший интерес к этим соединениям объясняется не только многогранностью их химических свойств и разнообразием синтетических возможностей, но и способностью давать при горении в кислороде или озоне сверхвысокие температуры. Последнее обстоятельство послужило стимулом к детальному изучению реакций ДЦА не только с кислородом<sup>187-189</sup>, но и с активным азотом<sup>190</sup>.

Опубликованный в 1977 г. обзор по цианацетиленам<sup>191</sup> практически исчерпывающе освещает исследования по физико-химии и химии ДЦА и ДЦДА, поэтому перечисление основных типов реакций перцианалкинов может быть лишь дополнено некоторыми не нашедшими отражения в обзоре и новыми данными.

Как показано в последнее время, ДЦА способен к реакции присоединения не только со спиртами, тиолами и ароматическими аминами<sup>191</sup>, но и с тозилгидразином<sup>192</sup> (аддукт имеет структуру (CIX), в то время как аналогичная реакция с цианацетиленом дает, главным образом, циклический аддукт (CX)<sup>191</sup>.

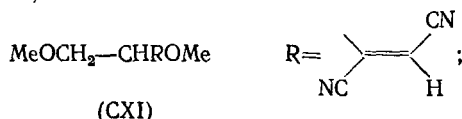


(CIX)

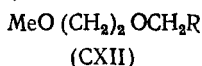


(CX)

К ДЦА присоединяются также простые эфиры, используемые обычно в качестве растворителей (тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, моноглим). Так, например, реакция с моноглимом приводит к смеси (1:1) (CXI) и (CXII)<sup>193</sup>.



(CXI)

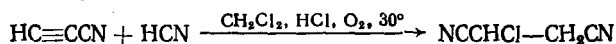


(CXII)

Полагают, что протеканию реакции предшествует образование КПЗ.

Более неожиданными являются реакции цианацетиленов с галогенводородами и галогенами. Присоединение  $\text{HAl}$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) по ацетиленовой связи протекает уже при комнатной температуре с образованием смеси изомеров галогендицианэтилена<sup>194, 195</sup>. Присоединение брома к ДЦА также проходит при комнатной температуре с образованием дибромфумаронитрила<sup>196</sup>. Значительно медленнее и в присутствии иодида железа протекает присоединение иода<sup>196</sup>. Механизм этой реакции неясен; полагают<sup>2</sup>, что она протекает скорее по радикальному, чем по ионному пути.

К формальному присоединению  $\text{HCl}$  и  $\text{HCN}$  к цианацетилену привела также попытка получения ДЦА из  $\text{HCN}$  и цианацетилена:



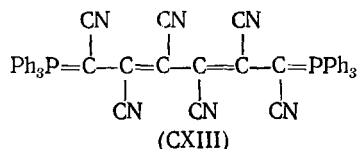
Механизм этой реакции до сих пор не выяснен<sup>197</sup>. Довольно неожиданным, учитывая известную электрофильность молекулы, является легко протекающее образование комплекса ДЦА с бромистым алюминием (1:1)<sup>198</sup>. Хотя структура комплекса неизвестна, ему приписывают по аналогии с многими комплексами нитрилов с кислотами Льюиса<sup>2</sup> координацию бромид алюминия по нитрильной группе. Комплекс чрезвычайно чувствителен к влаге и легко реагирует с диенами, давая продукты реакции Дильса — Альдера.

Изучение УФ-спектров бесцветных растворов ДЦА в ароматических углеводородах показало отсутствие комплексов с переносом заряда даже для гексаметилбензола, образующего интенсивно окрашенные комплексы с тетрацианоэтиленом<sup>2</sup>.

В то же время растворы ДЦА в бензоле, как сообщалось<sup>199</sup>, имеют голубую окраску. Однако, так как толуол, являясь более сильным  $\pi$ -основанием, дает голубой раствор значительно медленнее, считают, что окраска бензольного раствора обусловлена какими-то другими факторами, например наличием примесей<sup>2</sup>.

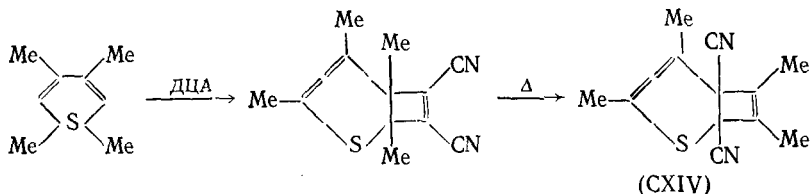
Активно реагирует ДЦА с соединениями металлов: восстанавливается трибутилстаннаном в метаноле, внедряется по связи  $\text{C}-\text{Au}$  при реакции с комплексом ферроценилзолото — трифенилфосфин, присоединяет в водном растворе сулему (в соотношении 2:1) и образует соединения со связью  $\text{C}-\text{Co}$  с пентацианокобальтом и октакарбонилдикобальтом<sup>191</sup>.

Образующемуся при комнатной температуре аддукту (3:2) ДЦА с трифенилфосфином приписывают строение (CXIII)<sup>2</sup>:

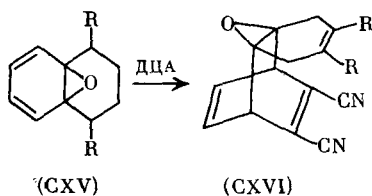


1,4-Циклоприсоединение ДЦА к диенам — реакция, изученная к настоящему времени наиболее широко и часто применяемая для синтеза самых разнообразных полициклических соединений<sup>2, 191</sup>. Помимо алифатических диенов и циклодиенов, ДЦА реагирует с ароматическими соединениями (бензолом, нафталином, антраценом) и гетероциклами (производными фурана и пиридина). Исключением являются тиофены; продуктам их реакций с ДЦА приписывают структуры тиепинов и [2+2]-аддуктов<sup>200</sup>.

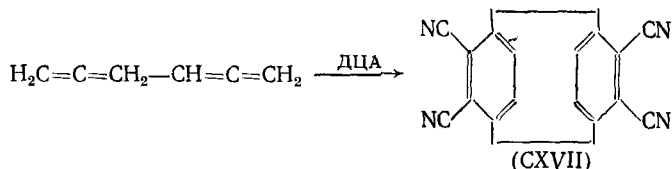
Последние исследования показали, что аддукт ДЦА с тетраметилтиофеном испытывает термическую перегруппировку Коупа, так что конечный продукт имеет структуру (CXIV)<sup>200</sup>.



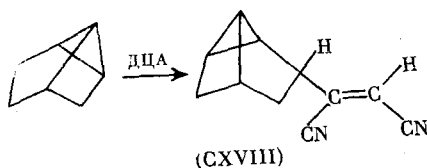
Ареноксида типа (CXV) дают в реакции с ДЦА трициклические аддукты (CXVI)<sup>201</sup>.



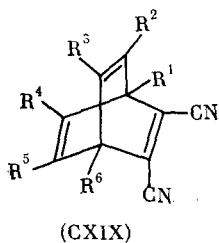
Реакция с 1,2,4,5-гексатетраеном приводит к [2,2]-парациклофану (CXVII) <sup>202</sup>.



Как и ТЦЭ, ДЦА способен к трансаннулярным присоединениям с норборнадиеном и барреленом и к реакциям с раскрытием цикла с напряженными алициклическими системами типа бицикло[2,1,0]пентана <sup>191</sup>. Реакция с трицикло[4,1,0,0<sup>3,7</sup>]гептаном, однако, приводит не к циклоаддукту, а к замещенному малеонитрилу (CXVIII) <sup>203</sup>.

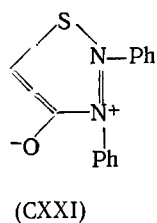
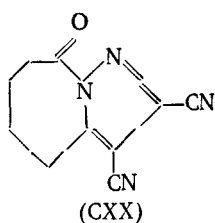


При изучении УФ-спектров аддуктов ДЦА с ароматическими углеводородами (CXIX) обнаружены полосы поглощения, соответствующие образованию внутримолекулярных комплексов с переносом заряда, где в качестве акцептора выступает дицианэтиленовый мостик, а две остальные двойные связи являются донорами <sup>29</sup>.

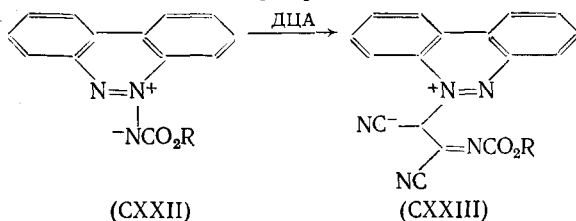


Будучи активным диполярофилом, ДЦА вступает в реакции 1,3-циклоприсоединения с диазометаном, диазоциклопентадиенами и этилдиазоацетатом, бензонитрилоксидом, илидами изохинолина, а также в реакции с 1,4-диполями (например, 2-окси-4-оксо-1,6,8-триметилпиримидо[1,2-а]пиримидинием <sup>191</sup>.

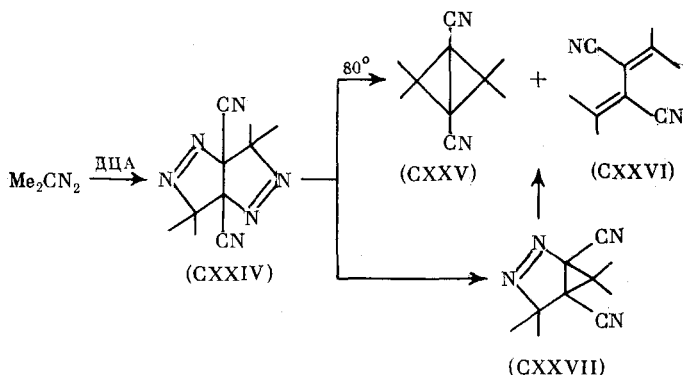
Протекающая через стадию 1,3-диполярного присоединения реакция ДЦА с 2-диазоциклогексаном включает сигматропный [1,5]-ацильный сдвиг и приводит к 1,10-диазабицикло[5,3,0]декадиен-7,9-ону-2 (CXX) <sup>204</sup>.



В качестве 1,3-диполей были вовлечены в реакцию с ДЦА также фосфорилдiazосоединения<sup>205</sup>, гидроокись ангидро-4-гидрокситиазолия (CXXI)<sup>206</sup> и азимины (например, (CXXII)). В последнем случае образующийся [1,3]-аддукт спонтанно претерпевает электроциклическое раскрытие триазинового цикла и превращается в азометин (CXXIII)<sup>207</sup>.



Действие на ДЦА избытка диметилдiazометана дает пиразолин (CXXIV), последний при нагревании теряет две молекулы азота с образованием смеси продуктов, основными компонентами которой являются бициклобутан (CXXV) и диен (CXXVI):



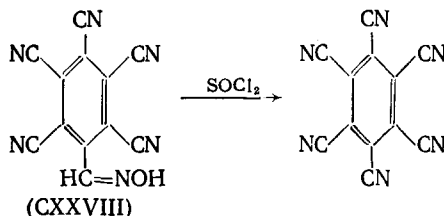
Последний количественно образуется при облучении (CXXIV) и частично при термоллизе (CXXV). При осторожном нагревании бис-аддукта (CXXIV) удалось получить также циклопропанпиразолин (CXXVII), термоллиз которого также дает смесь (CXXV) и (CXXVI), однако с большим содержанием диена<sup>208</sup>.

Особое внимание привлекают цианацетилены как потенциальные мономеры для полупроводниковых полимеров. Так, сополимеры ДЦА с олефинами<sup>209</sup> обладают полупроводниковыми свойствами и термической стабильностью, что позволяет использовать их в производстве транзисторов, термоэлектрических установок и обшивок ракетных двигателей.

Полимеры ДЦА оказались кроме того удобными объектами для изучения электрофоретического поведения полисопряженных систем<sup>210</sup>.

## VI. ПЕРЦИАНОАРЕНЫ

Единственным представителем перцианированных ароматических углеводов является гексацианобензол (ГЦБ), впервые синтезированный в 1963 г. дегидратацией оксима (СХХVIII) по следующей схеме <sup>211</sup>:



Позже был описан синтез ГЦБ из 1,3,5-трициано-2,4,6-трифторбензола и цианида кальция в диметилформамиде с выходом около 50% <sup>212</sup>.

Действие метилата или этилата натрия ( $-20^\circ$ ) на 1,3,5-трициано-2,4,6-трихлорбензол с последующей обработкой цианидом натрия ( $-5^\circ$ ) и кипячением в смеси  $\text{POCl}_3$  — пиридин дает смесь ГЦБ и пентацианохлорбензола (в соотношении 1:9 в первом случае и 1:3 во втором) <sup>213</sup>.

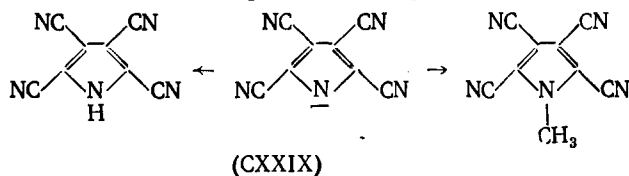
Молекулярные орбитали ГЦБ рассчитаны Шварцем <sup>214</sup>. ГЦБ легко образует окрашенные комплексы с ароматическими углеводородами <sup>214</sup> и черный комплекс 1:2 с пиреном <sup>215</sup>.

Спектроскопические исследования комплексов такого же состава с метокси- и метилтиоароматическими соединениями позволили составить следующий ряд «электроноакцепторности»: тетрацианохинодиметан > ГЦЭ > ГЦБ > тетрацианобензол <sup>216</sup>. Гидролиз ГЦБ приводит к образованию пентацианофенола — очень сильной кислоты, метилирование которой диазометаном дает пентацианоанизол, а галогенирование — соответствующие галогенпентацианобензолы <sup>217</sup>. Реакции ГЦБ со спиртами и аминами протекают уже при комнатной температуре <sup>218, 219</sup>. В первом случае медленно образуются алкоксипентацианобензолы, реагирующие уже при умеренном повышении температуры с избытком спирта с образованием соответствующего простого эфира и пентацианофенола <sup>218</sup>. Реакции ГЦБ с аммиаком и диметиламином также протекают в исключительно мягких условиях и приводят к продуктам моно- и 1,3-замещения в ароматическом ядре. Аналогичная реакция с анилином и *o*-диаминобензолом требует, однако, уже нагревания до  $80^\circ$  <sup>219</sup>.

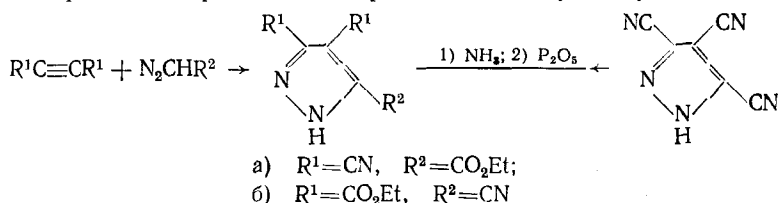
Что касается перцианированных конденсированных ароматических систем, то за исключением трицианоперилена <sup>220</sup> отсутствуют какие-либо сообщения о соединениях, содержащих более двух нитрильных групп.

## VII. ПЕРЦИАНИРОВАННЫЕ АЗОТНЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

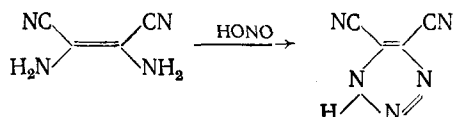
Хотя соли тетрацианопиррола (СХХIX) могут быть получены обработкой тетрациано-1,4-дитиина азид-ионом <sup>221</sup> и переведены в соответствующий пиррол (на ионообменных смолах) и *N*-метилпиррол, перцианированное соединение до сих пор не синтезировано.



Не синтезированы также тетрацианопиразол и трицианотриазол, хотя 3,4,5-трицианопиразол был приготовлен двумя путями<sup>222</sup>:



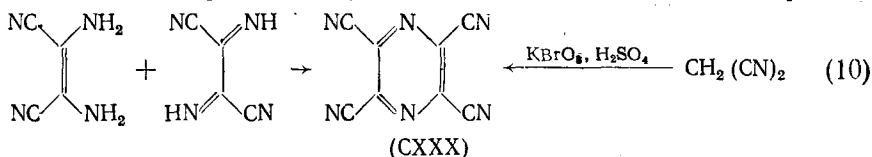
Интересно, что прямой синтез (при  $R=R^1=CN$ ) провести не удалось<sup>222</sup>. 4,5-Дицианотриазол может быть получен обработкой диамино-малеонитрила азотистой кислотой<sup>223-227</sup>:



Оба соединения являются сильными кислотами и легко образуют стабильные соли.

Сообщения о синтезе пентацианопиридина до сих пор не подтверждены описанием эксперимента, хотя изучение анион-радикала пентацианопиридина методом ЭПР проведено в 1966 г.<sup>228</sup>

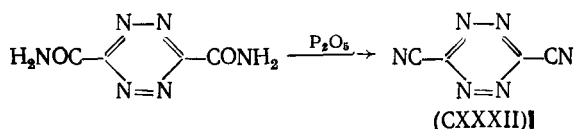
Тетрацианопиразин (СХХХ) может быть получен конденсацией диамино-малеонитрила и дииминосукцинитрила<sup>229</sup> или прямым окислением малонитрила<sup>230</sup> по схеме (10). В обоих случаях одновременно образуются 1-аминотрицианопиразин и 1,2-диаминодицианопиразин.



Сам тетрацианопиразин используют в качестве регулятора роста растений<sup>231</sup>, а производные 3,5-диамино-2,4-дицианопиразина, получаемые обработкой (СХХХ) аммиаком, первичными и вторичными аминами, применяются для синтеза флуоресцентов, красителей и «лестничных» полимеров<sup>232, 233</sup>. Реакция (СХХХ) с N,N-дизамещенными анилинами приводит к соответствующим 2-(4-аминофенил)-3,5,6-трицианопиразинам, которые используются в качестве красителей<sup>234</sup>. Масс-спектры полицианозамещенных пиразинов изучены в<sup>235</sup>.

Самым изученным и давно известным шестичленным гетероциклическим пернитрилом является трициано-1,3,5-триазин (СХХХI). Соединение (СХХХI) в отличие от обычного метода получения *симм*-триазинов не может быть получено тримеризацией дициана. С довольно низким выходом (СХХХI) было синтезировано в 1919 г. через триамид циануртрикарбоновой кислоты<sup>236</sup>. Пиролиз (СХХХI) дает дициан<sup>236, 237</sup>, а действие спиртов приводит к последовательному замещению нитрильных групп на алкокси-группы с образованием соответствующих циануратов<sup>236, 238</sup>. Восстановление щелочными металлами или облучение смеси (СХХХI) с гексаметилмеламином дает стабильный голубой ион-радикал<sup>239, 240</sup>.

Синтез 3,6-дициано-1,2,4,5-тетразина (СХХХII) был осуществлен в 1961 г.<sup>241</sup> по схеме:

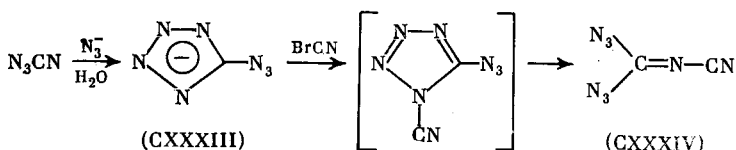


Соединение (CXXXII) было получено в количестве 0,15 г с выходом 12—18%; отличаясь крайней неустойчивостью, оно полностью разлагалось за несколько дней даже в атмосфере аргона и в отсутствие влаги<sup>241</sup>. Позднейшие исследования исчерпываются описанием масс-спектра<sup>242</sup> и расчетом молекулярных орбиталей анион-радикала (CXXXII)<sup>243</sup>.

### VIII. ПЕРНИТРИЛЫ С АЗОТУГЛЕРОДНЫМ СКЕЛЕТОМ

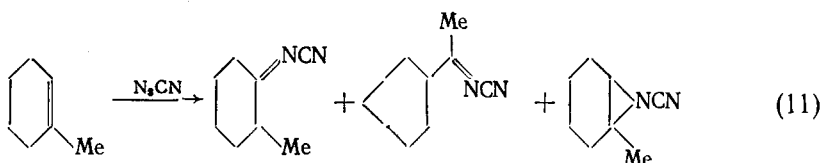
Простейший пернитрил этого ряда — трицианамид до сих пор не синтезирован. Попытка его получения из дицианамида серебра и хлорциана оказалась безуспешной<sup>244</sup>, а сообщения о синтезе этого соединения пиролизом тиоцианата ртути<sup>245</sup> и дицианамида ртути<sup>246</sup> являются, по видимому, ошибочными.

Один из наиболее изученных «азалпернитрилов» цианазид — бесцветная маслянистая жидкость, детонирующая при механическом, электрическом и термическом ударах, может быть получен практически с количественным выходом при действии хлорциана на азид натрия в безводной среде<sup>247</sup>. Действие азид-иона на цианазид, образующийся при аналогичной реакции с бромцианом в водной среде, приводит к образованию аниона 5-азидотетразола (CXXXIII), реагирующего в свою очередь с бромцианом с образованием *гем*-диазида (CXXXIV) — продукта перегруппировки неустойчивого цианазидотетразола. К образованию соли (CXXXIII) приводит также действие на цианазид водной щелочи при комнатной температуре. Сероводород легко восстанавливает циан-



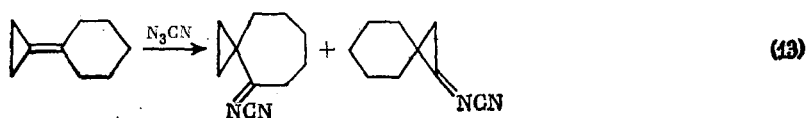
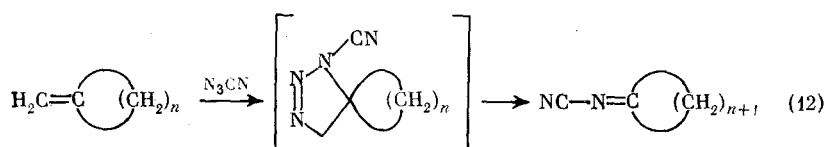
зид до цианамида<sup>247</sup>.

Ниже 60° цианазид реагирует как сильный электрофильный азид, присоединяясь к олефинам с образованием нестабильных триазилинов, разлагающихся до алкилиденцианамидов и (или) N-цианазиридинов, соотношения которых могут варьировать в широких пределах в зависимости от типа олефина и применяемого растворителя<sup>248</sup>.



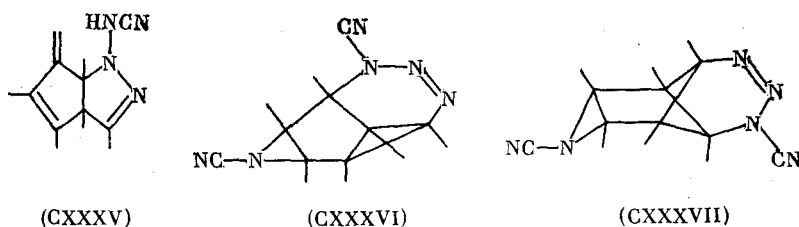
Циклоалкены могут претерпевать сужение цикла<sup>248, 249</sup> (например, по схеме (11)); реакции метиленициклоалканов, напротив, сопровождаются, как правило, расширением цикла<sup>243</sup> (схема (12)). Алкилиденциклоалканы образуют смеси изомеров (например, по схеме (13)).



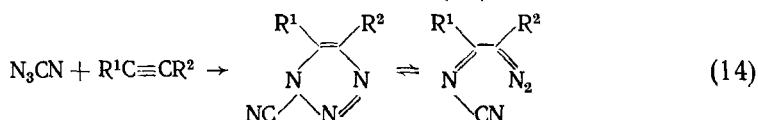


Отметим, что попытка катализировать эти реакции введением ионов серебра привела не к увеличению скорости реакции, а к изменению (в ряде случаев значительному) соотношений образующихся изомеров<sup>249</sup>. Алкилденцианамиды чрезвычайно легко гидролизуются в соответствующие кетоны, что делает эти реакции ценным синтетическим методом.

Интересна зависимость от времени и температуры реакции цианазидов с гексаметиленбицикло[2,2,0]гексадиеном, дающей за 10 час при 20° аддукт (CXXXV), за то же время при 0° — (CXXXVI), но при 0° за 20 мин (CXXXVII)<sup>250</sup>.



Реакция цианазидов с ацетиленами приводит к образованию равновесной смеси триазолов и диазоиминов по схеме (14)<sup>251</sup>.



Фотолиз и термолиз цианазидов выше 50°<sup>248, 252, 253</sup> дают цианонитрен — удобный интермедиат в процессах модификации полимеров<sup>254</sup>, в синтезе азиридинов, алкилденцианамидов и азепинов из олефинов, алифатических и ароматических углеводородов соответственно<sup>248, 255</sup>.

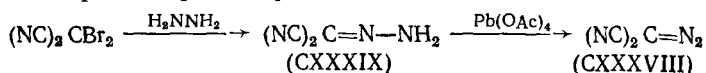
С третичными фосфинами цианазид дает N-цианофосфинимиды — эффективные репелленты, инсектициды и гематоциды<sup>256</sup>. Аналогично протекают реакции с ароматическими арсинами и фосфитами<sup>257, 258</sup>. На реакции цианазидов с эфирами и полиэфирами основан метод получения N-алкоксиалкилцианамидов<sup>259</sup>.

Рассчитаны и изучены также молекулярная<sup>260</sup> и электронная<sup>261, 262</sup> структуры, потенциалы ионизации<sup>263</sup>, микроволновые<sup>264, 265</sup>, ИК<sup>266, 267</sup> и КР<sup>267</sup> спектры цианазидов.

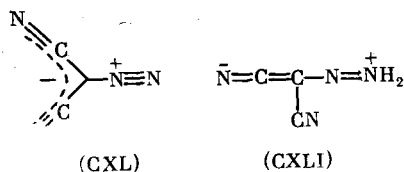
При пиролизе цианазидов в газовой фазе при 200° образуется (видимо, в результате реакции цианонитрена с непрореагировавшим цианазидом) азодинитрил  $\text{NC}-\text{N}=\text{N}-\text{CN}$ <sup>268</sup> — красно-оранжевое летучее взрывчатое соединение, синтезированное позднее из гидразина и хлорциана в присутствии азидов натрия<sup>269</sup>. Изучение ИК- и КР-спектров этого соединения показало, что оно существует исключительно в *транс*-

форме (которая, как показывает расчет, на 20 ккал/моль стабильнее *цис*-формы<sup>276-272</sup>). Азодинитрил — сильный диенофил, мгновенно реагирующий уже при комнатной температуре с циклопентадиеном и 2,3-диметилбутадиеном и даже (хотя и медленно) с антраценом<sup>268</sup>.

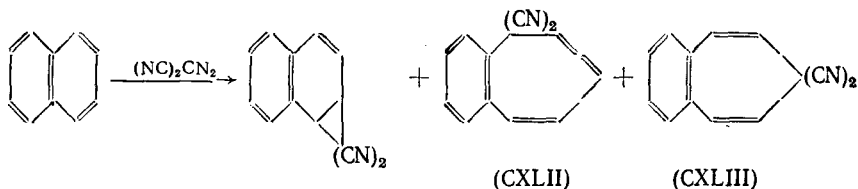
Дицианодиазометан (CXXXVIII) был впервые синтезирован из диброммалононитрила через гидразон (CXXXIX)<sup>273</sup>.



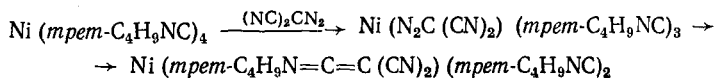
Здесь следует отметить необычную устойчивость гидразона (CXXXIX). Высокие значения дипольных моментов для соединения (CXXXVIII) и (CXXXIX) (5,82 и 3,8 Д соответственно) наряду с данными ЯМР- и УФ-спектров подтверждают вклад бетаиновых структур (CXL) и (CXLI).



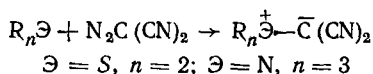
Дицианодиазометан в отличие от других диазосоединений окисляет первичные и вторичные спирты уже при 20°, восстанавливаясь при этом в гидразон (CXXXIX). Будучи устойчив к действию даже 2*N* серной кислоты, он легко реагирует с такими нуклеофилами, как трифенилфосфин и реактивы Гриньяра<sup>2</sup>. Термолиз и фотолиз<sup>2</sup> (CXXXVIII) дает дицианокарбен, что позволяет, например, получать циклопропаны реакцией с олефинами<sup>274</sup> и производные норкарadiens из бензола и ксилола<sup>275</sup>. Интересно, однако, что термолиз дицианодиазометана в нафталине дает кроме того продукты (CXLII) и (CXLIII)<sup>275</sup>.



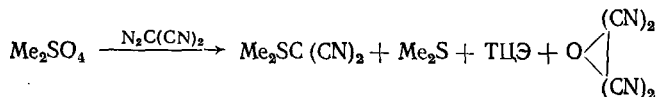
Реакция (CXXXVIII) с комплексами изонитрилов протекает через стадию замещения и приводит к образованию кетениминов<sup>276</sup>:



На взаимодействии (CXXXVIII) с сульфидами и аминами основан метод синтеза дицианометилидов сульфония и аммония<sup>277, 278</sup>:



Реакция (CXXXVIII) с диметилсульфоксидом протекает по схеме<sup>277</sup>:



Изучены также ИК-спектры (CXXXVIII) и свободного радикала  $\text{C}(\text{CN})_2$ <sup>279</sup>.

Обработка ТЦЭ гидридом натрия в ацетонитриле дает гексациано-бутендиид-анион (CVII), циклизующийся в водных кислотах через 1-амино-2,3,4,5,5-пентацианоциклопентадиен в аминотетрацианоциклопентадиенид-анион. Диазотирование последнего дает диазотетрацианоциклопентадиен <sup>280</sup> — исходное соединение для синтеза различных солей замещенных тетрацианоциклопентадиенов, применяемых в качестве пропеллантов, ядохимикатов, сенсibilизаторов и красителей <sup>281</sup>, в частности, солей пентацианоциклопентадиена и цианодиазотетрацианоциклопентадиена, а также солей азо-бис(тетрацианоциклопентадиена), используемых в синтезах органических проводников <sup>282</sup>.

\* \* \*

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что химия полицианированных соединений является предметом все возрастающего внимания исследователей на протяжении уже более полувека, причем около четырех пятых от общего числа работ, посвященных этим соединениям, приходится на последние полтора десятилетия.

Круг реакций, в которые могут быть вовлечены пернитрилы, чрезвычайно широк. Они могут быть восстановлены и окислены, испытывать различного рода фрагментации, способны к реакциям присоединения по кратным связям (если они имеются) и к присоединению по нитрильным группам, которые в свою очередь могут участвовать в реакциях замещения. Большинство пернитрилов чрезвычайно чувствительны к нуклеофильным атакам; легко образуют анион-радикалы.

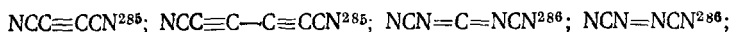
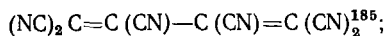
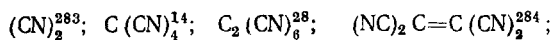
В то же время устойчивость этих соединений изменяется в очень широких пределах от тетрацианэтилена, который может быть выделен из раствора в дымящей азотной кислоте, до распадающихся со взрывом соединений типа цианазидов или азодинитрилов. Реакции пернитрилов протекают в большинстве случаев при комнатной температуре, однако идентификация некоторых продуктов этих реакций оказывается иногда крайне затруднительной вследствие их нестойкости или склонности к процессам полимеризации. Так, до сих пор не описано ни одного случая идентификации дициана, образующегося при превращениях полинитрилов, а продуктами реакций перцианированных анионов часто оказываются неидентифицируемые окрашенные аморфные вещества, имеющие, вероятно, полимерную структуру.

Несомненно, что дальнейшее развитие химии пернитрилов может оказаться чрезвычайно плодотворным в плане синтеза соединений, обладающих ценными свойствами (например, органических проводников, ингредиентов топливных смесей, термостойких полимеров и т. п.), разработки новых синтетических методов и методов изучения проблем теоретической и физической органической химии.

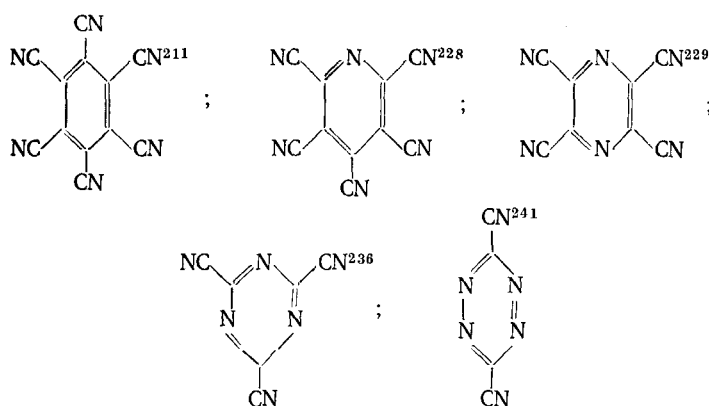
## IX. ПРИЛОЖЕНИЕ

### 1. Азотуглероды \*

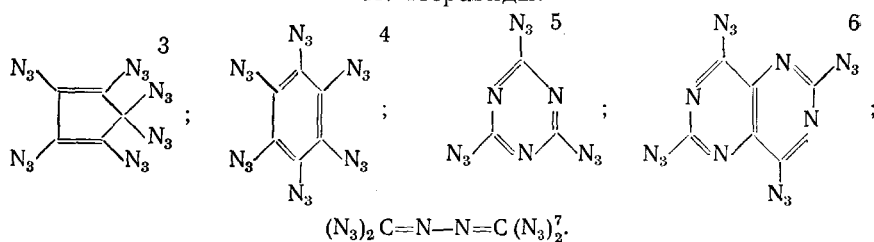
#### I. Пернитрилы:



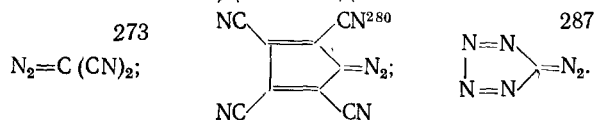
\* Литературная ссылка указывает работу с первым описанием синтеза.



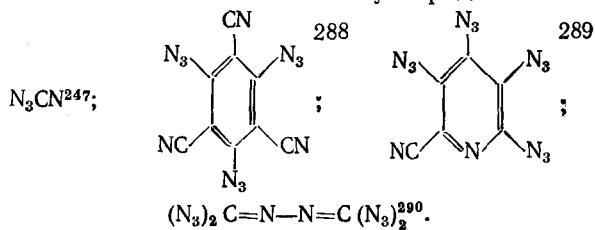
## II. Перазиды:



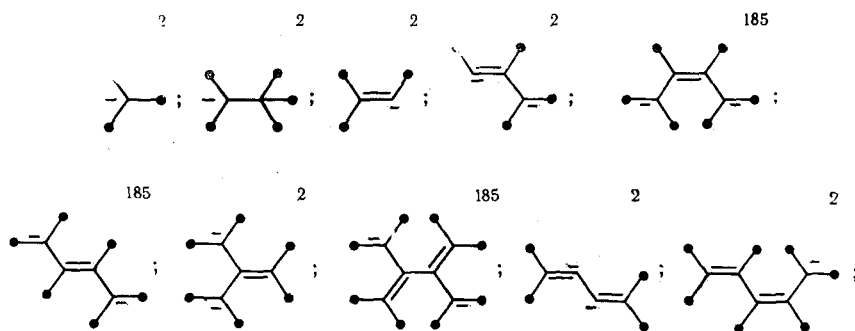
## III. Дазосоединения:

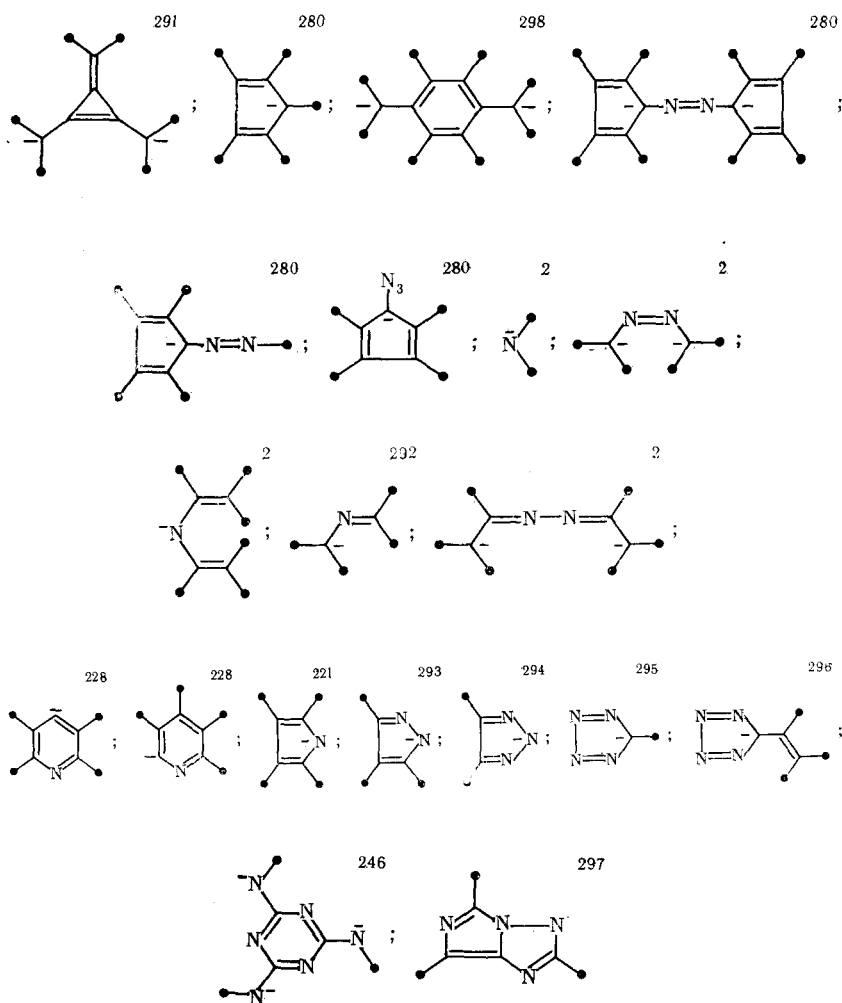


## IV. Смешанные азотуглероды:



## 2. Перцианированные азотуглеродные анионы \*

\* Знаком —●везде обозначена группа  $-\text{C}\equiv\text{N}$ .



## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Griszkievicz-Trochimowski, Bull. Soc. chim. France, 1961, 1437.
2. E. Ciganek, W. J. Linn, O. W. Webster, in The Chemistry of the Cyano Group, ed. Rappoport, Intersci. Publ. London, 1970, p. 427.
3. J. Senior, J. Org. Chem., 3, 1 (1938).
4. Пат. США 3217017 (1966); C. A., 64, 1896 (1966).
5. J. G. Morse, L. P. Kuhn, US Clearing Hous Fed. Sci. Techn. Inform., 1970, № 713665; C. A., 75, 19826 (1970).
6. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Bd. 26, II. Springer-Verlag. Berlin, 1954, S. 16.
7. Н. Б. Смирнова, И. Я. Постовский, Биол. акт. соед., 1965, 102.
8. Пат. США 2990412 (1961); C. A., 55, 25256 (1961).
9. E. W. Hughes, J. Chem. Phys., 3, 1 (1935).
10. A. Schmidtman, Chem. Ber., 29, 1174 (1896).
11. A. Hantzsch, G. Osswald, Там же, 32, 650 (1899).
12. L. Birckenbach, K. Huttner, Там же, 62, 160 (1929).
13. E. Griszkievicz-Trochimowski, O. Griszkievicz-Trochimowski, Mem. Poudres, 40, 109 (1958).
14. E. Mayer, Monatsh. Chem., 100, 462 (1969).
15. Д. И. Махоньков, Канд. дисс., МГУ, 1977.
16. D. S. Barnes, C. T. Mortimer, E. Mayer, J. Chem. Thermodyn., 5, 481 (1973).
17. H. Oberhammer, Z. Naturforsch., 26a, 2042 (1971).

18. D. Britton, *Acta Crystallogr.*, **30b**, 1818 (1974).
19. H. Bock, E. Haselbach, E. Mayer, H. Stafast, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1035 (1976).
20. Н. С. Зефи́ров, Н. М. Серге́ев, Д. И. Махоньков, Л. Я. Дьячкова, *Ж. орг. химии*, **13**, 3 (1977).
21. R. E. Hester, K. M. Lee, E. Mayer, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3373 (1970).
22. Н. С. Зефи́ров, Н. К. Чаповская, Д. И. Махоньков, *Ж. орг. химии*, **12**, 617 (1976).
23. Д. И. Махоньков, Н. С. Зефи́ров, Л. Я. Дьячкова, Там же, **13**, 968 (1977).
24. E. Mayer, *Angew. Chem.*, **81**, 627 (1969).
25. E. Mayer, *Monatsh. Chem.*, **101**, 846 (1970).
26. W. Beck, K. Schopp, C. Oetker, R. Schlodder, *Chem. Ber.*, **106**, 2145 (1973).
27. L. Birkenbach, K. Huttner, Там же, **62b**, 153 (1929).
28. S. Trofimenko, B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3677 (1962).
29. D. N. Dhar, *Chem. Rev.*, **67**, 611 [1967].
30. R. Foster, *Mol. Complexes*, **2**, 251 (1974).
31. D. N. Dhar, *Chem. Techn. Rep.*, **2** (1966).
32. W. H. Baddley, *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 7 (1968).
33. A. A. Berlin, A. J. Sherle, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 235 (1971).
34. K. Koyama, M. Nishimura, *Kagaku To Kogyo*, **45**, 243 (1971); C. A., **75**, 109890 (1971).
35. K. Venkaterswarlu, M. K. Warriar, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, **38**, 766 (1969).
36. H. Stafast, H. Bock, *Tetrahedron*, **32**, 855 (1976).
37. O. A. Ganson, A. R. Burke, R. B. King, M. S. Saran, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **10**, 291 (1974).
38. I. Murgich, S. Pissanetzky, *J. Chem. Phys.*, **62**, 92 (1975).
39. C. E. Brion, L. A. R. Olsen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **9**, 413 (1972).
40. I. Ikemoto, K. Samizo, T. Fujikawa, K. Ishii, T. Ohta, H. Kuroda, *Chem. Letters*, **1974**, 785.
41. K. N. Houk, L. L. Munchausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 937 (1976).
42. M. Rougee, C. Andre, *J. Polym. Sci.*, **16c**, 3167 (1968).
43. В. П. Нефедов, Б. П. Беспалов, В. В. Титов, *Ж. орг. химии*, **10**, 1553 (1974).
44. С. М. Шейн, Т. В. Лешина, Н. А. Герасева, А. Д. Хмелинская, Л. В. Брюховецкая, Там же, **11**, 2538 (1975).
45. H. Sakurai, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6826 (1973).
46. В. Ф. Травень, Р. Уест, *Ж. общ. химии*, **44**, 1837 (1974).
47. H. A. Gardner, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5026 (1975).
48. В. Ф. Травень, В. Ф. Донягина, Н. С. Федотов, Г. В. Эверст, Б. И. Степанов, *Ж. общ. химии*, **46**, 2761 (1976).
49. R. Gompper, D. Lash, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 2687.
50. S. R. Tanny, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.*, **39**, 2715 (1974).
51. S. Nishida, I. Moritani, Там же, **38**, 1878 (1973).
52. Y. Shiota, I. Nagata, H. Mikawa, *Chem. Letters*, **1972**, 49.
53. Y. Shiota, I. Nagata, H. Mikawa, Y. Nakata, T. Nogami, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1977**, 14.
54. K. R. Berger, E. R. Bichl, P. C. Reeves, *J. Org. Chem.*, **39**, 477 (1974).
55. P. D. Bartlett, *Quart. Rev.*, **1970**, 473.
56. N. K. Hamer, M. E. Stubbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 2971.
57. О. А. Несмеянова, С. В. Зотова, Э. И. Востокова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **11**, 2639 (1976).
58. P. Reeves, J. Henery, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5889 (1969).
59. P. Reeves, T. Devon, R. Pettit, Там же, **91**, 5890 (1969).
60. T. Miyamoto, Y. Odaira, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 43.
61. A. Huth, H. Straub, E. Muller, Там же, **1973**, 2845.
62. F. Toda, N. Dan, *Chem. Commun.*, **1976**, 30.
63. R. Schug, R. Huisgen, Там же, **1975**, 60.
64. R. Huisgen, R. Schug, G. Steiner, *Angew. Chem.*, **86**, 47 (1974).
65. I. Karle, J. Flippen, R. Huisgen, R. Schug, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5285 (1975).
66. I. R. Dombroski, M. L. Hallensleben, W. Regel, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3881.
67. G. D. Hartman, T. G. Traylor, Там же, **1975**, 939.
68. A. Cutler, D. Ehntholt, W. P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tanerode, D. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3495 (1976).
69. R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus, H. Häuser, *Chem. Ber.*, **104**, 873 (1971).
70. R. W. Hoffmann, W. Schaeffer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **9**, 733 (1970).
71. M. Ozolins, G. H. Schenk, *Anal. Chem.*, **33**, 1035 (1961).
72. F. E. Rogers, *J. Phys. Chem.*, **76**, 106 (1972).
73. А. И. Коновалов, Я. Д. Самуилов, З. А. Хайруллин, *Ж. орг. химии*, **8**, 229 (1972).
74. А. И. Коновалов, Там же, **5**, 1713 (1969).
75. T. Kojima, T. Inukai, *J. Org. Chem.*, **35**, 1342 (1970).
76. C. S. Thompson, D. D. Holder, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1972**, 257.
77. А. И. Коновалов, Б. Н. Соломонов, А. Н. Устюгов, *ДАН СССР*, **211**, 102 (1973).

78. P. Scheiss, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2365 (1972).
79. I. Gasteiger, R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **11**, 716 (1972).
80. L. A. Paquette, W. Küchling, W. E. Heyd, R. H. Meisinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7371 (1974).
81. R. Huisgen, W. E. Konz, G. A. Gream, Там же, **92**, 4105 (1970).
82. G. Köbrich, B. Rösner, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 2031.
83. N. Morita, T. Asao, *Chem. Letters*, **1975**, 71.
84. D. N. Butler, R. A. Snow, *Canad. J. Chem.*, **53**, 256 (1975).
85. H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 3747.
86. G. Capozzi, H. Hogeveen, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1479 (1975).
87. F. A. Carey, A. S. Court, *J. Org. Chem.*, **37**, 4474 (1972).
88. T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Iizuka, Там же, **41**, 1105 (1976).
89. N. J. Mruk, H. Tieckelmann, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 1209.
90. Пат. США 3978171; (1976); C. A., **85**, 192180 (1976).
91. A. R. Bursies, P. Laszlo, M. Murray, F. Stone, A. Gordon, *J. Organomet. Chem.*, **111**, 31 (1976).
92. U. Moedhammer, H. Hopf, *Angew. Chem.*, **87**, 492 (1975).
93. H. Maurer, H. Hopf, Там же, **88**, 687 (1976).
94. H. Duerr, B. Ruge, B. Weiss, *J. Lieb. Ann. Chem.*, **1974**, 1150.
95. M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8637 (1972).
96. K. H. Pfoertner, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 833 (1975).
97. A. M. Andrews, *Diss. Abstr., Int. B*, **32**, 6286 (1972).
98. А. И. Коновалов, В. Д. Киселев, А. Н. Устюгов, Н. Г. Гесс, *Ж. орг. химии*, **12**, 2541 (1976).
99. G. J. Miller, A. Singermann, L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7109 (1971).
100. S. Kuroda, M. Oda, Y. Kitahara, *Angew. Chem.*, **85**, 93 (1973).
101. J. T. Barton, M. Juvet, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 2561.
102. M. Green, S. Heathcock, D. S. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 1564.
103. L. A. Paquette, S. V. Ley, S. Maiorana, D. F. Schneider, M. J. Broadhurst, R. A. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4658 (1975).
104. Z. Goldschmidt, Y. Bakal, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 1229.
105. J. M. Photis, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 1249 (1970).
106. R. A. Abramovitch, S. R. Challand, E. F. V. Seriven, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1374 (1972).
107. J. M. Photis, *J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 729 (1971).
108. R. M. Acheson, J. Woollard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 744.
109. E. Haselbach, M. Rossi, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 2635 (1976).
110. H. Iwamura, Y. Tanabe, H. Kobayashi, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 1987.
111. H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippoosian, *Chem. Ber.*, **107**, 1971 (1974).
112. H. P. Loeffler, T. Martini, H. Musso, G. Schroeder, Там же, **103**, 2109 (1970).
113. K. Kurabayashi, T. Mukai, *Chem. Commun.*, **1972**, 1016.
114. T. Martini, J. A. Kampmeier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **9**, 236 (1970).
115. A. A. P. Noordstand, H. Steinberg, Th. I. DeBoer, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 2611.
116. R. Noyori, N. Hayashi, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4948 (1971).
117. J. E. Baldwin, E. R. Peavy, *J. Org. Chem.*, **36**, 1441 (1971).
118. J. E. Baldwin, R. K. Pinschmidt, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 935.
119. L. Paquette, M. J. Broadhurst, L. K. Read, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4639 (1973).
120. G. Boche, H. Weber, J. Benz, *Angew. Chem.*, **86**, 238 (1974).
121. M. E. Battiste, J. M. Coxon, G. P. Posey, W. R. King, M. Mathew, G. J. Palenic, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 947 (1975).
122. J. Coxon, M. De Bruin, C. K. Lau, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 337.
123. H. Prinzbach, G. Philippoosian, U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 857 (1970).
124. D. M. Lemal, J. P. Lokemsgard, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 593 (1966).
125. C. D. Smith, Там же, **88**, 4273 (1966).
126. N. Shimizu, Sh. Ishizuka, T. Takashi, S. Nishida, *Chem. Letters*, **1975**, 751.
127. S. Nishida, J. Moritati, T. Teraji, *J. Chem. Soc., D*, **1971**, 36.
128. F. Effenberger, O. Gerlach, *Chem. Ber.*, **107**, 278 (1974).
129. A. De Meijere, Там же, **107**, 1702 (1974).
130. D. Kaufmann, A. De Meijere, B. Hingerty, W. Saender, *Angew. Chem.*, **87**, 842 (1975).
131. S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, *Chem. Commun.*, **1973**, 859.
132. S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, Там же, **1974**, 753.
133. A. Felzenstein, S. Sarel, J. Yovell, Там же, **1975**, 918.
134. R. Askani, J. P. Chesick, *Chem. Ber.*, **106**, 8 (1973).
135. G. Subrahmanyam, *Indian J. Chem.*, **14b**, 365 (1976).
136. R. Askani, M. Wieduwilt, *Chem. Ber.*, **109**, 1887 (1976).
137. A. Cornelis, P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 244 (1975).

138. T. Kaneda, T. Ogawa, S. Misumi, *Tetrahedron Letters*, 1973, 3373.
139. H. Junek, *Monatsh. Chem.*, 96, 1421 (1965).
140. H. Junek, H. Aigner, *Z. Naturforsch.*, 25b, 1423 (1970).
141. H. Junek, H. Aigner, *Chem. Ber.*, 106, 914 (1973).
142. O. S. Wolfbeis, G. Zacharias, H. Junek, *Monatsh. Chem.*, 106, 1207 (1975).
143. Z. Rappoport, D. Ladkani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1974, 2595.
144. J. W. Ducker, H. J. Gunter, *Austral. J. Chem.*, 26, 1551 (1973).
145. H. Junek, H. Sterk, *Tetrahedron Letters*, 40, 4309 (1968).
146. H. Junek, H. Aigner, *Monatsh. Chem.*, 102, 622 (1971).
147. A. Cornelis, P. Laszlo, C. Pasquet, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4335.
148. M. Acar, A. Cornelis, P. Laszlo, Там же, 1972, 3625.
149. G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, 30b, 403 (1976).
150. A. Rouessac, J. Vialle, *Bull. Soc. chim. France*, 1968, 2054.
151. T. Machiguchi, K. Okuma, M. Hoshino, Y. Kitahara, *Tetrahedron Letters*, 1973, 2011.
152. R. Okazaki, A. Kitamura, N. Inamoto, *Chem. Commun.*, 1975, 257.
153. H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie, M. Wittmer-Metz, A. M. Braun, *Chem. Ber.*, 109, 1787 (1976).
154. T. Nishigushi, H. Sakakibara, K. Fukuzumi, *Chem. Letters*, 1976, 649.
155. A. J. Andrews, R. C. Fort, P. W. L. Quesne, *J. Org. Chem.*, 36, 83 (1971).
156. J. Dickmann, C. J. Pedersen, Там же, 28, 2879 (1963).
157. I. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, Там же, 41, 620 (1976).
158. H. Person, A. Foucaud, K. Luauglath, C. Fayat, Там же, 41, 2141 (1976).
159. W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2783 (1958).
160. W. J. Linn, O. W. Webster, R. E. Benson, Там же, 85, 2032 (1963).
161. R. Criegee, P. Gunther, *Chem. Ber.*, 96, 1564 (1963).
162. C. L. Dickinson, B. C. McKusick, *J. Org. Chem.*, 29, 3087 (1964).
163. J. Bastus, J. Castells, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 216.
164. C. W. Rigby, E. Lord, M. P. Naan, C. D. Hall, *J. Chem. Soc., B*, 1971, 1192.
165. Y. Tamura, K. Sumoto, H. Matsushima, H. Tanigushi, M. Ikeda, *J. Org. Chem.*, 38, 4324 (1973).
166. P. N. Ngo, *Diss. Abst., Int. B*, 1974, 4209.
167. P. Farrell, R. K. Wojtowski, *J. Chem. Soc., C*, 1970, 1394.
168. M. J. T. Robinson, S. M. Rosenfeld, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1431.
169. P. Farrell, R. K. Wojtowski, *J. Chem. Soc., C*, 1970, 1390.
170. S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 836 (1972).
171. T. Nogami, T. Gasegawa, Y. Shiota, H. Mikawa, Там же, 48, 3048 (1975).
172. D. D. Traficante, M. Sundaralingam, P. Prusiner, T. Ito, T. Sakurai, *J. Org. Chem.*, 40, 1815 (1975).
173. R. A. Earl, R. J. Pugmire, R. R. Ganopatti, L. B. Townsend, Там же, 40, 1822 (1975).
174. Y. M. Chang, J. Sims, K. N. Honk, *Tetrahedron Letters*, 1975, 4445.
175. H. C. Gardner, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 558 (1976).
176. М. Н. Пономарчук, Л. Ф. Касухин, В. Д. Походенко, *Ж. общ. химии*, 41, 43 (1971).
177. C. D. Hall, M. P. Naan, R. L. Powel, *J. Chem. Soc., B*, 1971, 1683.
178. M. A. Shaw, J. C. Tebby, R. S. Ward, D. H. Williams, Там же, C, 1968, 1609.
179. C. E. Looney, J. R. Downing, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2840 (1958).
180. S. Freireich, D. Gertner, A. Zilkna, *Europ. Polym. J.*, 9, 411 (1973).
181. R. F. Tarvin, S. Aoki, J. K. Stille, *Macromolecules*, 5, 663 (1972).
182. Пат. США 3963676 (1978); *C. A.*, 85, 124681 (1976).
183. G. Heublein, O. Barth, W. Roemer, *Adv. Ionic Polym., Proc. Int. Symp.*, 1972, 175.
184. А. А. Берлин, А. И. Каданцева, А. А. Иванов, Г. К. Горячева, Н. И. Воробьева, *ДАН СССР*, 228, 1364 (1976).
185. O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2898 (1964).
186. F. Wudl, W. E. Southwick, *Chem. Commun.*, 1974, 254.
187. J. A. Meger, D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, 74, 3452 (1970).
188. W. C. Hand, M. R. Richard, Там же, 80, 557 (1976).
189. W. C. Hand, H. R. Obenauf, Там же, 76, 269 (1972).
190. R. H. Obenauf, *Diss. Abstr., Int. B*, 33, 1075 (1972).
191. А. Н. Волков, А. Н. Никольская, *Успехи химии*, 46, 712 (1977).
192. M. Franck-Neumann, G. Leclerc, *Bull. Soc. chim. France*, 1975, 247.
193. R. J. Bushby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1974, 274.
194. C. Moureu, J. C. Bongrand, *Ann. Chim.*, 14, 5 (1920).
195. C. Moureu, J. C. Bongrand, *Compt. rend.*, 170, 1025 (1920).
196. E. Kloster-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1866 (1963).
197. S. Murahashi, T. Takizawa, S. Kurioka, *Nippon Kagaku Zassi*, 77, 1689 (1956); *C. A.*, 53, 5163 (1959).
198. E. Ciganek, *Tetrahedron Letters*, 1967, 3321.
199. Пат. США 2200689 (1940); *C. A.*, 34, 6455 (1940).



200. D. N. Reinhoudt, C. G. Kowenhoven, *Tetrahedron*, **30**, 2093 (1974).  
201. F. G. Klaerner, E. Vogel, *Angew. Chem.*, **85**, 864 (1973).  
202. H. Hopf, E. T. Lenich, *Chem. Ber.*, **107**, 1891 (1974).  
203. P. G. Gassman, G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2093 (1970).  
204. M. Martin, M. Regitz, *J. Lieb. Ann. Chem.*, **1974**, 1702.  
205. A. Hartmann, M. Regitz, *Phosphorus*, **5**, 21 (1974).  
206. K. T. Potts, E. Houghton, U. P. Singh, *J. Org. Chem.*, **39**, 3627 (1974).  
207. S. R. Challand, S. F. Gait, M. J. Rane, W. C. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 26.  
208. M. Franck-Neumann, D. Martina, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1767.  
209. Пат. США 3419537 (1968); *C. A.*, **70**, 48028 (1969).  
210. E. Machowska, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 4395 (1968).  
211. K. Wallenfels, K. Friedrich, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1223.  
212. K. Friedrich, S. Oeckl, *Chem. Ber.*, **103**, 3951 (1970).  
213. Герм. пат. 2205226 (1973); *C. A.*, **79**, 115334 (1973).  
214. В. Н. Шварц, *Общая и прикладная химия, Республиканск. межведомствен. сборник*, **1972**, вып. 4, стр. 59.  
215. Герм. пат. 1183900 (1965); *C. A.*, **62**, 9074 (1965).  
216. A. Sucharda-Sobczyk, L. Syper, *Rocz. Chem.*, **49**, 479 (1975).  
217. K. Friedrich, S. Oeckl, *Chem. Ber.*, **106**, 2361 (1973).  
218. K. Friedrich, S. Oeckl, Там же, **106**, 3796 (1973).  
219. K. Friedrich, S. Oeckl, Там же, **106**, 3803 (1973).  
220. A. Zinke, A. Dadieu, A. Pongratz, *Monatsh. Chem.*, **50**, 77 (1928).  
221. R. D. West, H. E. Simmons, Пат. США 3221113 (1965); *C. A.*, **64**, 8359 (1966).  
222. C. D. Weis, *J. Org. Chem.*, **27**, 3695 (1962).  
223. L. E. Hinkel, G. O. Richards, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1432.  
224. H. Bredereck, G. Schmolzer, *J. Lieb. Ann. Chem.*, **600**, 95 (1956).  
225. E. Griszkievicz-Trochimowski, *Rocz. Chem.*, **1**, 468 (1921).  
226. Е. Гришкевич-Трохимовский, *ЖРФХО*, **55**, 548 (1924).  
227. Е. Гришкевич-Трохимовский, Там же, **55**, 551 (1924).  
228. P. Neumann, Dissertation, University of Freiburg, 1967.  
229. R. W. Begland, D. R. Hartter, D. S. Donald, *J. Org. Chem.*, **39**, 1235 (1974).  
230. Герм. пат. 2425928 (1974); *C. A.*, **83**, 10144 (1975).  
231. Герм. пат. 2134946 (1972); *C. A.*, **76**, 140884 (1972).  
232. Пат. США 3808209 (1974); *C. A.*, **83**, 81219 (1975).  
233. Пат. США 3928351 (1975); *C. A.*, **84**, 122557 (1976).  
234. Пат. США 3963715 (1976); *C. A.*, **85**, 178975 (1976).  
235. G. Holzmann, H. W. Rothkopf, R. Mueller, D. Woehlre, *Org. Mass Spectr.*, **10**, 97 (1975).  
236. E. Ott, *Chem. Ber.*, **52b**, 656 (1919).  
237. I. B. Johns, E. A. McElhill, I. O. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 277 (1962).  
238. A. S. Bayley, B. R. Henn, J. M. Langdom, *Tetrahedron*, **19**, 161 (1963).  
239. A. Carrington, H. C. Longuet-Higgins, P. F. Todd, *Mol. Phys.*, **9**, 211 (1965).  
240. M. T. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5060 (1966).  
241. E. Griszkievicz-Trochimowski, M. Bousquet, *Compt. rend.*, **258**, 2992 (1961).  
242. S. J. Weininger, E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2950 (1967).  
243. J. A. Pople, D. Beveridge, P. A. Dobosh, Там же, **90**, 4201 (1968).  
244. C. Mauguin, L. J. Simon, *Compt. rend.*, **170**, 993 (1920).  
245. E. S. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 486 (1922).  
246. W. L. Burdick, Там же, **47**, 1485 (1925).  
247. F. D. Marsh, *J. Org. Chem.*, **37**, 2966 (1972).  
248. M. E. Hermes, F. D. Marsh, Там же, **37**, 2969 (1972).  
249. J. E. McMurry, A. F. Coppolino, Там же, **38**, 2881 (1973).  
250. A. Anastassiou, S. W. Eachus, *J. Chem. Soc., D*, **1970**, 429.  
251. M. E. Hermes, F. D. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4760 (1967).  
252. H. Okabe, A. Mele, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2100 (1969).  
253. H. W. Kroto, T. F. Morgan, H. H. Sheena, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2237 (1976).  
254. Заявка США 620 292 (1968); *C. A.*, **71**, 22556 (1969).  
255. A. G. Anastassiou, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5512 (1965).  
256. Пат. США 3896188 (1975); *C. A.*, **83**, 164373 (1975).  
257. Пат. США 3776950 (1973); *C. A.*, **81**, 63769 (1974).  
258. J. I. G. Cadogan, I. Gosney, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 460.  
259. Пат. США 3427323 (1969); *C. A.*, **71**, 70149 (1969).  
260. A. Almennigen, B. Bak, J. Peter, T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1538 (1973).  
261. K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden, *Chem. Phys. Letters*, **15**, 79 (1972).  
262. В. В. Мельников, С. А. Зачеславский, Л. Ф. Баева, Б. В. Гудаснов, *Ж. орг. химии*, **8**, 1805 (1972).  
263. B. Bak, P. Jansen, H. Stafst, *Chem. Phys. Letters*, **35**, 247 (1975).

264. G. L. Blackman, K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden, A. Mishra, J. Mol. Spectrosc., 47, 457 (1973).
265. C. C. Costain, H. W. Kroto, Canad. J. Phys., 50, 1453 (1972).
266. H. F. Shurvell, D. W. Hyslop, J. Chem. Phys., 52, 881 (1970).
267. B. Bak, O. Bang, F. Nicolaisen, O. Rump, Spectrochim. Acta, 27a, 1865 (1971).
268. F. D. Marsh, M. E. Hermes, J. Am. Chem. Soc., 87, 1819 (1965).
269. B. Bak, R. Eskildsen, P. Jansen, Acta Chem. Scand., 25, 3181 (1971).
270. B. Bak, R. Eskildsen, P. Jansen, J. Mol. Struct., 11, 25 (1972).
271. B. Bak, P. Jansen, Там же, 12, 167 (1973).
272. B. Bak, Dansk. Kem., 53, 81 (1972).
273. E. Ciganek, J. Org. Chem., 30, 4198 (1965).
274. Y. Tatsuno, A. Konishi, A. Nakamura, S. Otsuka, Chem. Commun., 1974, 558.
275. E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc., 89, 1454 (1967).
276. D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno, Там же, 95, 8590 (1973).
277. J. Rieser, K. Friedrich, J. Lieb. Ann. Chem., 1976, 641.
278. J. Rieser, K. Friedrich, Там же, 1976, 669.
279. W. H. Smith, G. E. Leroi, Spectrochim. Acta, 25a, 1917 (1969).
280. O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc., 88, 4055 (1966).
281. Пат. США 3536694 (1970); C. A., 74, 65559 (1971).
282. R. C. Wheland, J. L. Gillson, J. Am. Chem. Soc., 98, 3916 (1976).
283. V. Migridichian, The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds, N. Y., 1947.
284. T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, R. E. Heckert, E. L. Little, B. C. McKusick, R. M. Scribner, H. L. Winberg, J. Am. Chem. Soc., 80, 2775 (1958).
285. C. Moureu, J. C. Bongrand, Bull. Soc. Chim. France, 1909, 846.
286. D. R. Williams, R. Damrauer, Theoret. Chim. Acta, 23, 195 (1971).
287. R. Kuhn, H. Kainer, Angew. Chem., 65, 442 (1953).
288. E. Wassermann, K. Schueller, W. Yager, Chem. Phys. Letters, 1968, 259.
289. C. Pannel, Пат. США 3773774 (1973); C. A., 80, 59869 (1974).
290. C. V. Hart, J. Am. Chem. Soc., 50, 1922 (1928).
291. T. Fukunaga, Там же, 98, 610 (1976).
292. L. Bucsts, K. Friedrich, Chem. Ber., 109, 2469 (1976).
293. K. Friedrich, W. Ertel, Tetrahedron Letters, 1972, 4771.
294. C. D. Weis, J. Org. Chem., 27, 3695 (1962).
295. L. E. Hinkel, G. O. Richards, J. Chem. Soc., 1937, 1432.
296. P. Scheiner, Tetrahedron Letters, 1971, 4489.
297. M. Brown, Пат. США 3338915; C. A., 68, 87299 (1970).
298. O. W. Webster, D. R. Hartter, R. W. Begland, W. A. Sheppard, A. Cairncross, J. Org. Chem., 37, 4134 (1972).

Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
химический факультет