

УДК 547.232 : 547.239.2

 α -НИТРОНИТРИЛЫ**Злотин С. Г., Варнаева Г. Н., Лукьянов О. А.**

Рассмотрены методы синтеза и химические превращения нитроциансоединений, в которых нитро- и циангруппы связаны общим атомом углерода.

Библиография — 134 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	798
II. Методы синтеза	796
III. Свойства	796
IV. Применение	808

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор посвящен рассмотрению методов синтеза и химических свойств нитроциансоединений, в которых нитро- и циангруппы связаны с общим атомом углерода. Соединения такого типа находят применение в качестве биологически активных веществ [1—3], инициаторов цепных реакций полимеризации [4], ингибиторов термоокислительного старения полимеров [5], компонентов энергоемких составов [6—8], а также полупродуктов для их получения [9—12].

α -Нитроциансоединения широко используются в органическом синтезе. Наличие в их молекулах нескольких реакционных центров позволяет вовлекать эти соединения в многочисленные превращения, приводящие к широкому ассортименту полифункциональных продуктов алифатического и гетероциклического рядов. Многие реакции, при этом, протекают нетривиально, что связано со специфическими особенностями взаимного влияния функциональных групп и способностью реакционных интермедиатов вступать во вторичные внутримолекулярные процессы.

α -Нитронитрилы использовались для изучения индуктивных и резонансных эффектов заместителей [13—18], исследования электронного и пространственного строения карбанионов [19—24].

Химические свойства нитрилов и нитросоединений подробно освещены в монографиях и обзорах [25—28], методы синтеза и химические превращения α -нитронитрилов фрагментарно отражены лишь в книге [27].

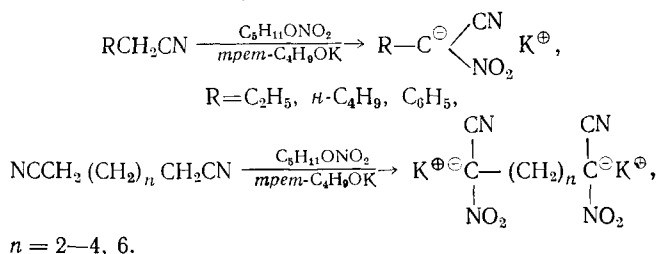
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Методы получения α -нитроцианалканов

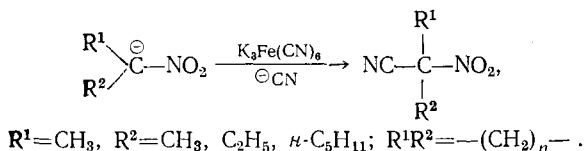
Первый член ряда — нитроацетонитрил — синтезирован дегидратацией метазоновой кислоты [29—35]. Его гомологи получены окислением [36—37] и фотолизом [39] α -нитрозоцианалканов, окислением α -гидроксиламиноцианалканов [38] и пиролизом 1,1-азо-*бис*-1,1-дицианалканов [40], реакцией α -бромцианалканов с NaNO_2 [41, 42].

Общий характер имеют методы синтеза α -нитроцианалканов, включающие нитрование нитрилов или цианирование солей нитросоединений. Процесс нитрования нитрилов кислотными нитрующими агентами за редкими исключениями [43] не удается остановить на стадии образования моонитроцианалканов. Ввести одну нитрогруппу позволяет про-

ведение реакции в щелочных условиях [44, 45].



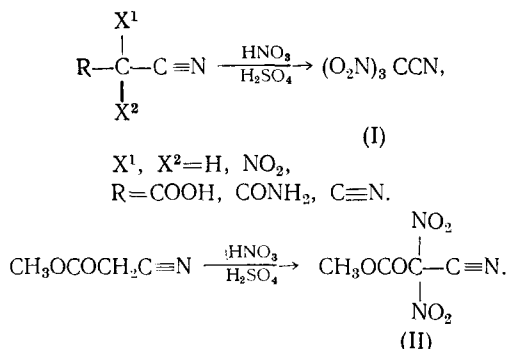
α -Нитроцианалканы синтезированы с выходами 60—80% окислительным цианированием солей вторичных нитроалканов и нитроциклянов [46, 47]. Предполагается одноэлектронный окислительно-восстановительный механизм процесса [47].



Описано получение функциональных производных нитроацетонитрила, содержащих в своем составе аминокарбонильные [48—51], алкоксикарбонильные [51] и ацильные [52] группы.

2. Методы получения α -полинитроцианалканов

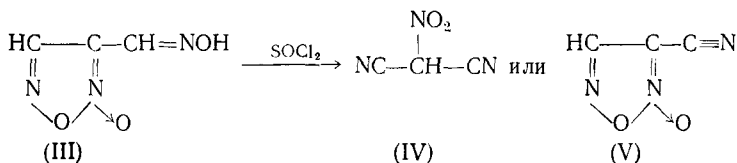
Взаимодействие циануксусной кислоты и ее производных (амид, эфиры, нитрил, а также их моно- и динитропроизводные) с нитрующей смесью приводит к образованию тринитроацетонитрила (I) [53, 54]. Нитрование метилцианацетата, однако, дает метилдинитроцианацетат (II) [55]



Более общим методом синтеза α,α -динитроцианалканов является нитрование α -оксиминонитрилов [4, 55—57]. Примером другого подхода к синтезу α -полинитроцианалканов служит цианирование Ag-соли тринитрометана иодцианом, приводящее к тринитроацетонитрилу [58].

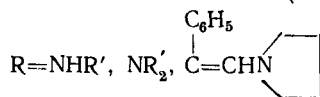
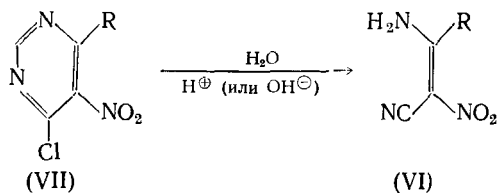
3. Методы получения α -полицианнитроалканов

Дегидратация фуруксанальдоксима (III) (которому ранее ошибочно приписывалась структура нитроцианацетальдоксима [59]) дает дицианнитрометан (IV), либо изомерный ему цианфуроксан (V) [51]. Получены NH_4 -, K- и Ag-соли (IV) [59, 60].

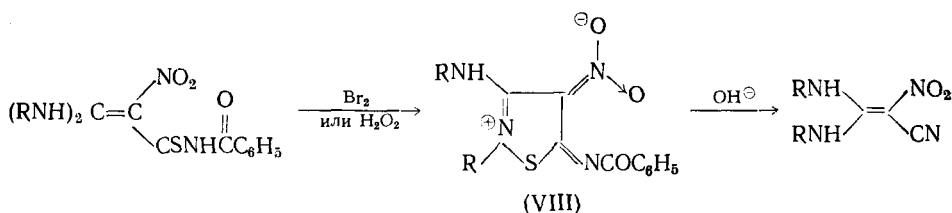


4. Методы получения α -нитронитрилов, функциональные группы в которых связаны с sp^2 -гибридизованным атомом углерода

Простейший представитель α -нитроцианалкенов — α -нитроакрилонитрил — неустойчив [61], однако многие его β -замещенные производные стабильны. 1-Амино- и 1,1-диамино-2-нитро-2-цианалкены (VI) образуются при деструктивном гидролизе нитрохлорпиримидинов (VII) в кислых [62—64] или щелочных [65] условиях

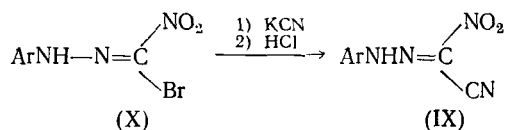


К 1,1-диамино-2-нитро-2-цианэтиленам приводит и щелочной гидролиз производных изотиазолина (VIII), получаемых окислением нитрокетенаминалей [66]

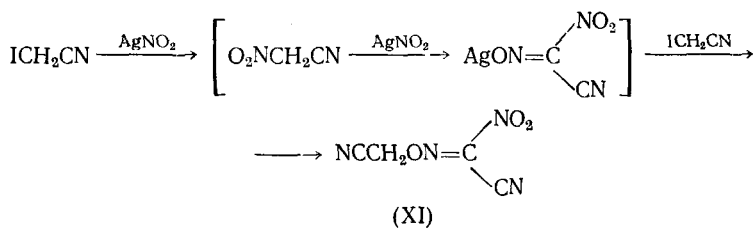


Разработаны методы получения 1-амино-2-нитро-2-цианэтиленов взаимодействием 3-хлор-4-нитроизотиазола [67] и 4-нитро-5-метилизоксазола [68] с аминами.

Общим методом синтеза арилгидразонов цианнитроформальдегида (IX) является цианирование арилгидразонов бромнитроформальдегида (X) [2, 69]



Взаимодействие иодацетонитрила с AgNO_2 приводит к производному цианнитроформальдоксима (XI) [70]



III. СВОЙСТВА

1. Строение и кислотно-основные свойства α -нитроцианалкенов

α -Нитронитрилы, содержащие атомы водорода в α -положении к нитро- и циангруппам, являются сильными СН-кислотами и способны образовывать соли с металлами или органическими основаниями. Термодинамическая устойчивость анионов α -нитроцианалкенов обусловле-

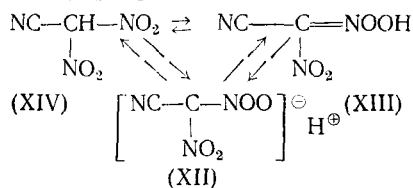
на сильными —I-эффектами нитро- и циангрупп (значения σ^+ -констант Тафта составляют соответственно 3,9 и 3,6 [71]), а также способностью последних участвовать в делокализации заряда карбаниона (мезомерный эффект). Значения pK_a некоторых α -нитроцианалканов приведены в таблице.

Значения pK_a α -нитроцианалканов в воде [72]

Соединение	pK_a	$T, ^\circ C$
$NCCH_2NO_2$	4,86	27
$NCCH(C_6H_5)NO_2$	0,29	20
$NCCH(CO_2CH_3)NO_2$	-5,20	20
$NCCH(NO_2)_2$	-6,22	20

Анион динитроацетонитрила имеет практически плоское строение, что следует из данных рентгеноструктурного анализа его K-, Rb- и Cs-солей [22—24]. При этом, длина связи $C \equiv N$ (1,20 Å) превышает длину связи $C \equiv N$ в цианалканах (1,14—1,16 Å), а связь $C—C(N)$ (1,36 Å) короче обычной одинарной $C—C$ -связи (1,43 Å), что указывает на участие нитрильной группы в сопряжении. Этот вывод подтверждается результатами изучения ИК-спектров [22] и спектров ЯМР ^{15}N [19, 20] аниона динитроацетонитрила.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что в растворах динитроацетонитрил может существовать в трех таутомерных формах: в виде ионной пары (XII) (в воде и полярных органических растворителях) [73], термолabileйной *аци*-формы (XIII) (в 100%-ной H_2SO_4 или в безводном дихлорэтано) [74] и «истинного» динитросоединения (XIV)

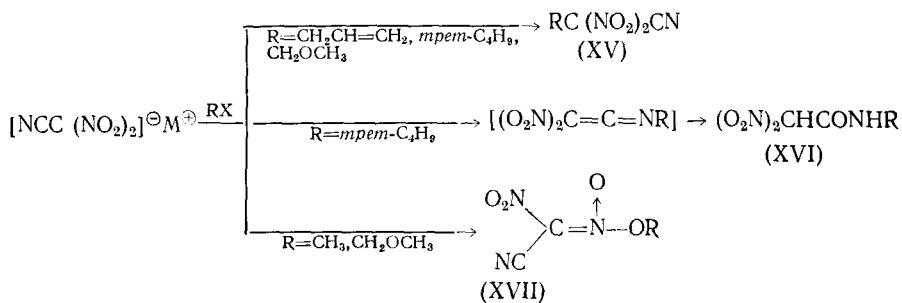


Строение α -нитронитрилов, нитро- и циангруппы в которых связаны с sp^2 -гибридизованным атомом углерода, не изучалось.

2. Реакции α -нитронитрилов с электрофильными реагентами

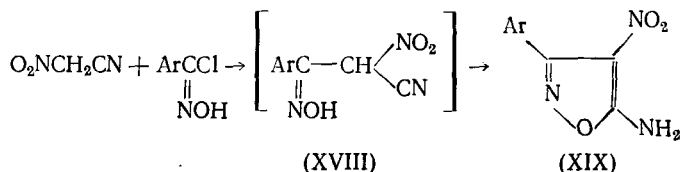
а) Алкилирование α -нитроцианалканов

Взаимодействие Ag-соли динитроцианметана с алкилгалогенидами в зависимости от природы алкилирующего агента может протекать по атому C, связанному с нитро- и циангруппами (C-алкилирование), по атому N нитрильной группы (N-алкилирование) и по атому O нитрогруппы (O-алкилирование). Продуктами реакции являются соответственно динитроцианалканы (XV), динитрокарбоксамиды (XVI) и нитроновые эфиры (XVII) [75, 76, 134].



Взаимодействие Ag-соли фенолнитроацетонитрила с тритилхлоридом приводит только к продукту О-алкилирования [77]. Образование нитроновых эфиров наблюдается при алкилировании α -нитроцианалканов диазометаном [78—80]. Нитронаты, обладающие невысокой стабильностью, могут вступать в условиях реакции в дальнейшие превращения [81].

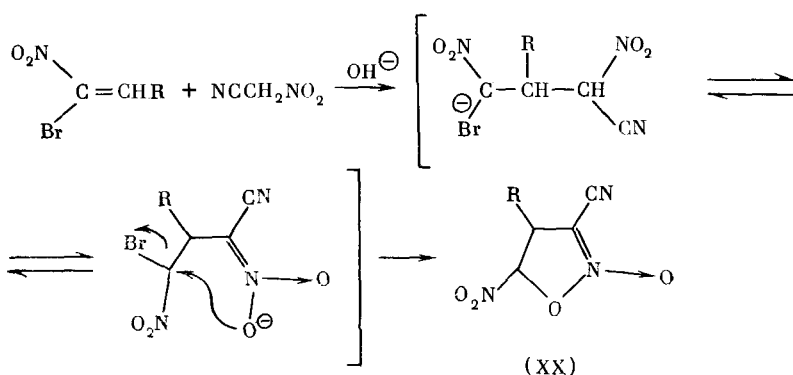
Взаимодействие нитроацетонитрила с основаниями Манниха [33, 61] или с арилхлороксимами [52] приводит к продуктам С-замещения. В последнем случае выделен продукт циклизации интермедиата (XVIII) — 3-арил-4-нитро-5-аминоизоксазол (XIX):



Способность нитрильной группы вступать в реакции внутримолекулярной конденсации в мягких условиях является характерным свойством α -нитронитрилов, которое отличает их от других типов цианосоединений и позволяет конструировать на их основе различные гетероциклические системы (см. ниже).

б) Реакции α -нитроцианалканов с олефинами, содержащими активированные кратные связи

α -Нитроцианалканы, содержащие подвижный атом водорода в α -положении к нитро- и циангруппам, способны присоединяться к соединениям, содержащим кратную связь $\text{C}=\text{C}$, активированную сильными электроноакцепторными заместителями. Реакции динитроацетонитрила с метилакрилатом, акриламидом, акролеином, бутеноном, метилен-бис-акриламидом и N,N',N'' -триакрилилпергидро- s -триазином приводят к образованию соответствующих аддуктов Михаэля [76]. Процесс не требует основного катализа, что обусловлено высокой кислотностью динитроацетонитрила. Реакция нитроацетонитрила с винилкетонами может давать продукты присоединения как по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, так и по карбонильной группе [82]. При взаимодействии Na-соли нитроацетонитрила с 1-нитро-1-бромалкенами образуются N-окиси 3-циан-4-алкил-(арил)-5-нитроизоксазолинов (XX) по следующей схеме [83]:

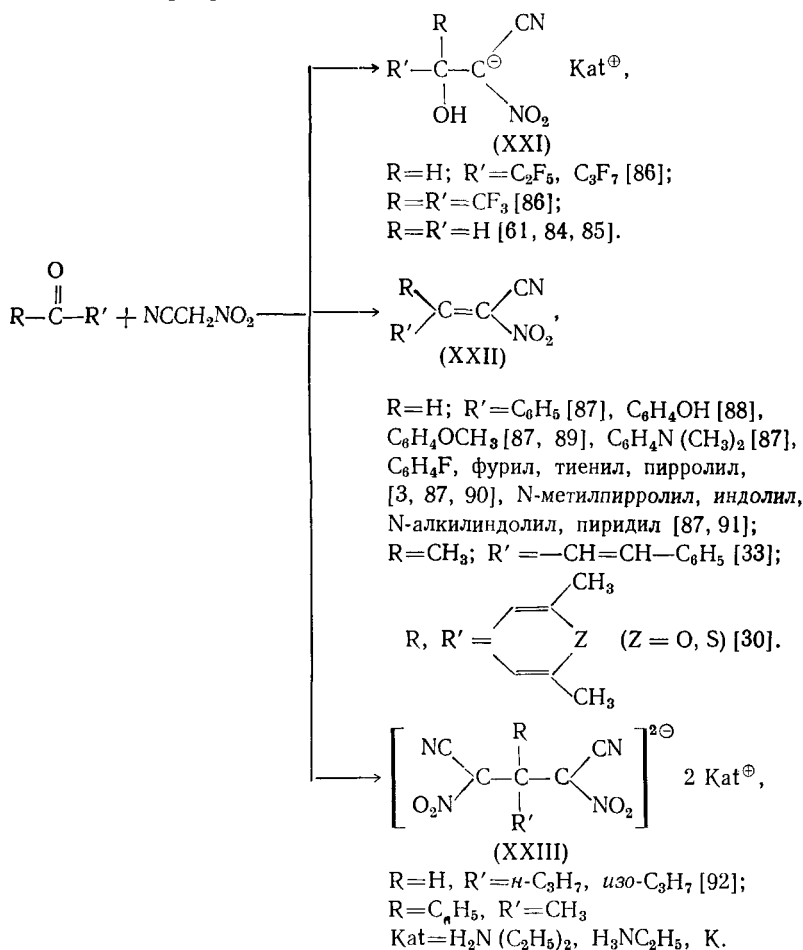


в) Реакции α -нитроцианалканов с соединениями, содержащими связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$

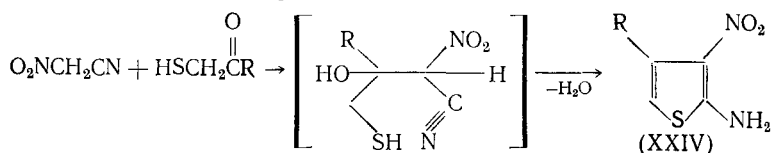
Взаимодействие нитроацетонитрила с альдегидами приводит, как правило, к трем типам продуктов: солям 1-нитро-1-циан-2-гидроксиалканов (XXI), 1-нитро-1-цианалкенам (XXII) и солям динитрилов заме-

щенных 2,4-динитроглютаровых кислот (XXIII). Остановить реакцию на стадии образования (XXI) удастся при использовании формальдегида [61, 84, 85], перфторальдегидов и перфторкетонов [86] в качестве карбонильных компонентов. Продуктами реакции нитроацетонитрила с ароматическими и гетероароматическими альдегидами являются ненасыщенные соединения (XXII) [6, 61, 87—91]. При взаимодействии нитроацетонитрила с алифатическими альдегидами первоначально образующиеся соли (XXII) присоединяют вторую молекулу нитроацетонитрила, превращаясь в соли динитродинитрилов (XXIII) [61, 92].

Реакция нитроацетонитрила с кетонами также приводит к образованию соединений (XXII) и (XXIII). Первая возможность реализуется в случае бензальацетона [33], 2,6-диметил-γ-пирона и 2,6-диметил-γ-тиапирона [30], вторая — в реакциях нитроацетонитрила с ацетофеноном и циклогексаном [33].



Взаимодействие нитроацетонитрила с α-меркаптокетонами сопровождается внутримолекулярной конденсацией, причем образуются производные 1-амино-2-нитротиафена (XXIV) [9].

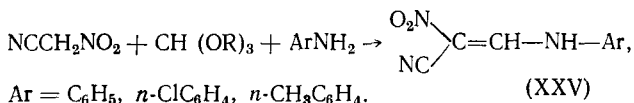


Продуктом реакции динитроацетонитрила с формальдегидом является 2,2-динитро-2-цианэтанол [76].

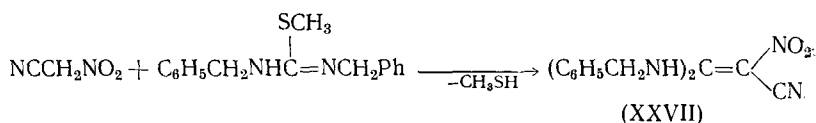
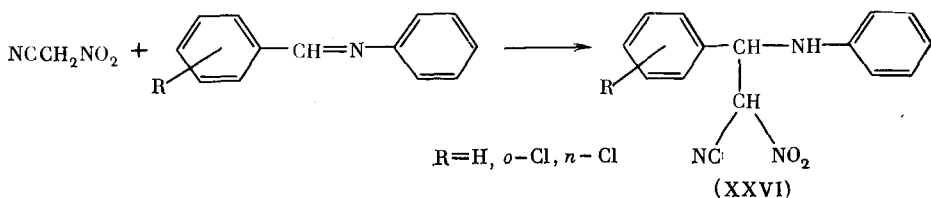
Реакции α-нитроцианалканов с карбонильными соединениями требуют, как правило, основного [33, 86, 88, 89, 92] или кислотного [91]

катализа. Некоторые реакции легко протекают и в отсутствие катализатора [31, 76].

Нитроацетонитрил вступает в трехкомпонентные реакции с системами формальдегид—амин и алкилортоформиат—амин. В первом случае процесс протекает по типу реакции Манниха и приводит к образованию 1-нитро-1-циан-2-аминоалканов [33], во втором образуются производные 1-нитро-1-циан-2-аминоэтилена (XXV) [93, 94].

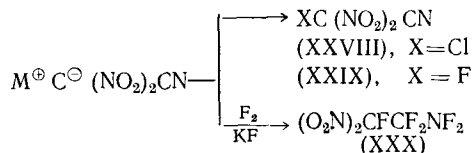


Присоединение α -нитроцианалканов к кратным связям $\text{C}=\text{N}$ мало исследовано. Взаимодействие нитроацетонитрила с бензальанином и его производными завершается образованием аддуктов (XXVI) [33]. Продуктом реакции нитроацетонитрила с $\text{N,N'$ -дибензил-S-метилизотиомочевинной является 1,1-ди(бензиламино)-2-нитро-2-цианэтилен (XXVII) [34]



г) Реакции α -нитроцианалканов, приводящие к образованию связи углерод—гетероатом

Соли α -нитро- [29, 44, 45] и α,α -динитроцианалканов [53] легко бромруются с образованием α -бромпроизводных. Продуктом взаимодействия Na-соли динитроацетонитрила с Cl_2 является хлординитроцианметан (XXVIII) [53]. В качестве хлорирующих агентов для синтеза (XXVIII) использовались также фторсульфонат хлора [95] и система $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ [53]. Фторирование солей динитроацетонитрила элементарным фтором в водной среде [96] и в системе CaF_2-Ni [97] приводит к образованию фтординитроацетонитрила (XXIX). В присутствии KF первоначально образующийся нитрил (XXIX) присоединяет 2 молекулы F_2 по кратной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, давая 1,1-динитро-2-дифтораминаотрифторэтан (XXX) [97]

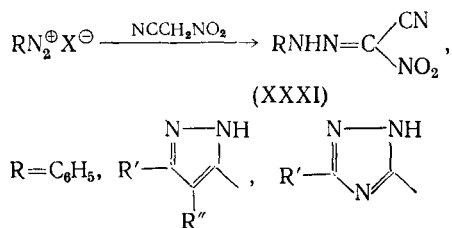


Реакция Na-соли динитроацетонитрила с перхлорилфторидом не позволяет синтезировать (XXIX) [98], однако фторирование K-соли этилнитроцианата этим фторирующим агентом дает этилфторнитроцианат [99].

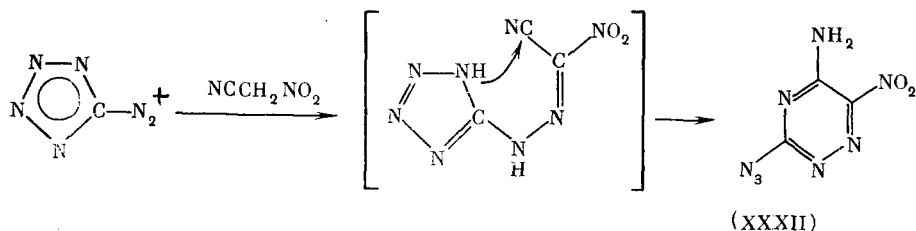
Динитроацетонитрил гладко нитруется дымящей HNO_3 и серно-азотными смесями до тринитроацетонитрила [53]. Реакция описывается кинетическим уравнением третьего порядка, в которое входят концентрации динитроацетонитрила, HNO_3 и присутствующих в системе воды или H_2SO_4 [100].

Взаимодействие нитроацетонитрила с ароматическими [29] и гетероароматическими [32] солями диазония приводит к образованию соот-

ветствующих гидразонов нитроцианформальдегида (XXXI)

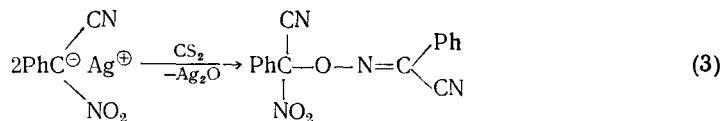
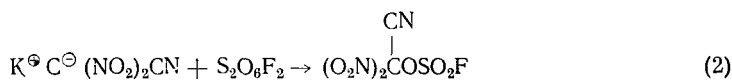
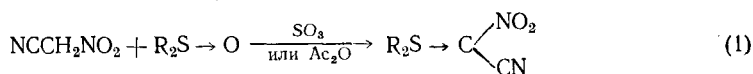


В случае диазотетразола процесс не удается остановить на стадии образования гидразона; в условиях реакции он превращается в недоступный другими путями 3-азидо-5-амино-6-нитро-1,2,4-триазин (XXXII) [101]



В отличие от нитроацетонитрила, динитроацетонитрил дает с ароматическими диазосоединениями лишь арилдиазониевые соли, содержащие анион $(\text{O}_2\text{N})_2\text{CCN}^{\ominus}$ [102].

В ряде случаев реакции α -нитроцианалканов с электрофилами приводят к образованию связи между атомом С и атомами элементов VI группы периодической системы. Образование илльной связи $\text{C} \leftarrow \text{S}$ наблюдается при взаимодействии нитроацетонитрила и его солей с диалкилсульфоксидами [103, 104] (уравнение (1)). Формированием связи $\text{C}-\text{O}$ сопровождаются реакции К-соли динитроацетонитрила с пероксисульфурилдифторидом [105] (уравнение (2)) и Ag-соли α -нитрофенилацетонитрила с CS_2 [106, 107] (уравнение (3)).



3. Реакции α -нитронитрилов с нуклеофильными реагентами

а) Реакции α -нитроцианалканов с нуклеофилами, сопровождающиеся отщеплением функциональных групп

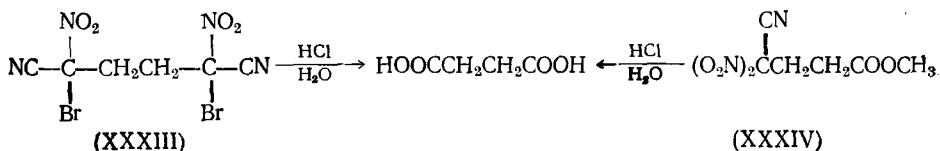
α -Нитроцианалканы проявляют двойственную реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам. Атака нуклеофила на углеродный атом нитрильной группы приводит к образованию продуктов присоединения. Атака на углеродный атом, связанный с нитро- и циан-группами, сопровождается отщеплением одной из них.

Направление элиминирования зависит от природы нуклеофила и строения α -нитроцианалкана. Так, при действии аниона OH^{\ominus} , имеющего высокий окислительный потенциал, на тринитроацетонитрил [53] или фтординитроацетонитрил [98] отщепляется нитрильная группа. Однако

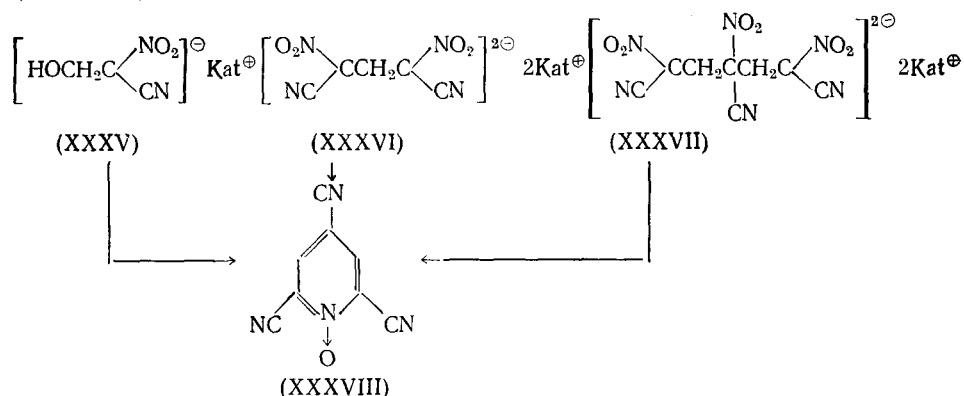
реакции тринитроацетонитрила с восстановителями (H_2S , Br^\ominus) приводят к отщеплению нитрогруппы [53, 54].

Действие нуклеофильных реагентов на алкильные производные нитро- и динитроацетонитрила во всех случаях сопровождается децианированием и образованием солей соответствующих нитроалканов [45, 56, 76]. В достаточно жестких условиях (нагревание с водной щелочью) децианированию под действием нуклеофилов подвергаются и соли α -нитроцианалканов [44, 57].

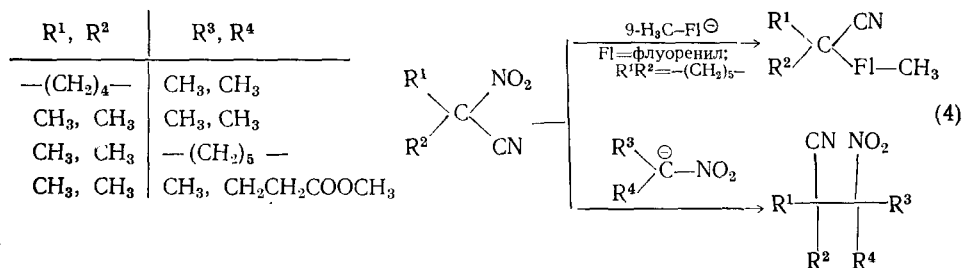
Отщепление функциональных групп наблюдается при взаимодействии α -нитроцианалканов с водными кислотами. Продуктом реакции соединений (XXXIII) и (XXXIV) с HCl является янтарная кислота [45, 76]



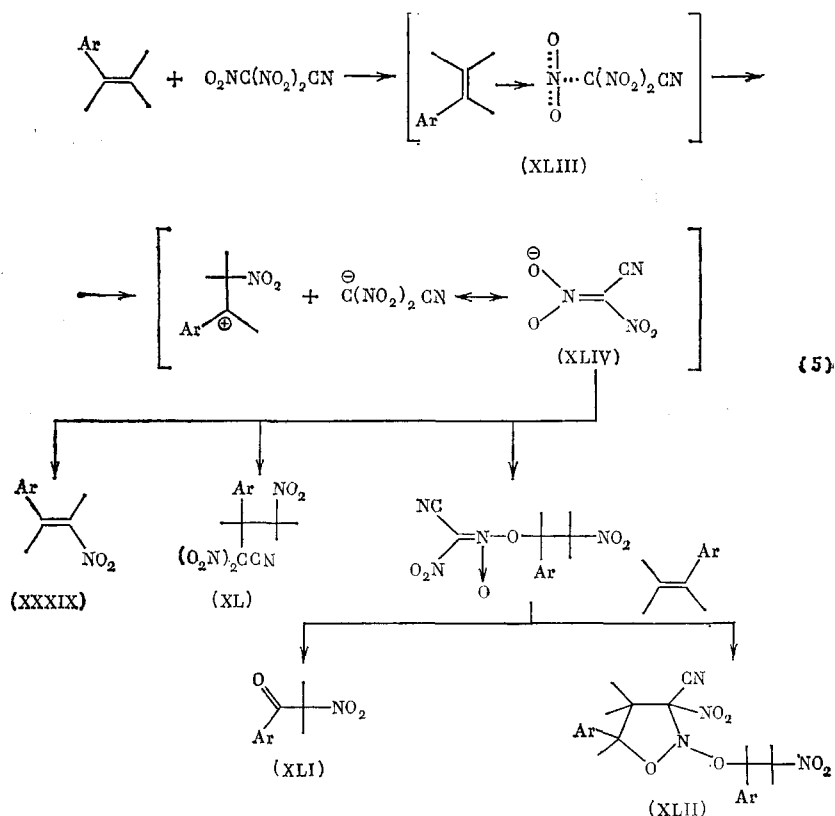
Кислотный гидролиз солей (XXXV)—(XXXVII) протекает с сохранением циангрупп и образованием 2,4,6-трицианпиридин-N-оксида (XXXVIII) [61, 84, 85]



Циангруппы сохраняются и в реакциях «деструктивного алкилирования» диалкильных производных нитроацетонитрила 9-метилфлуоренильным анионом [108] или солями нитроалканов [109—111], приводящих к образованию высокоразветвленных цианосоединений (уравнение (4)).



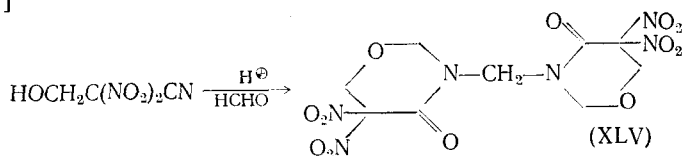
Денитрованием сопровождается реакция тринитроацетонитрила с арилалканами, которые выступают в этом случае в качестве нуклеофильных реагентов. В результате реакции может образоваться целая гамма продуктов: сопряженные нитроалкены (XXXIX), 1-циан-1,1,3-тринитроалканы (XL), α -нитрокетоны (XLI) и 2-(β -нитроалкокси)-3-циан-3-нитроизоксазолидины (XLII) [112—115]. Предлагается [113, 115] схема процесса, включающая образование комплекса с переносом заряда (XLIII) и ионной пары (XLIV), которая стабилизируется либо путем отщепления H^+ из катиона, либо путем C- или O-алкилирования аниона динитроацетонитрила (уравнение (5))



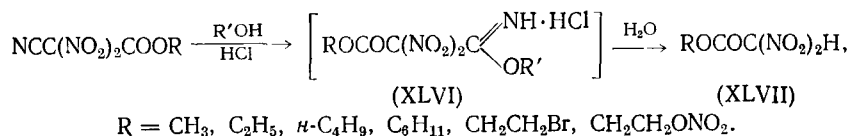
б) Реакции α -нитроцианалканов с нуклеофилами, сопровождающиеся присоединением по связи $C\equiv N$

Нитрильная группа в α -нитроцианалканах активирована соседней нитрогруппой и легко присоединяет нуклеофильные реагенты: воду, спирты, амины, фторсульфат хлора.

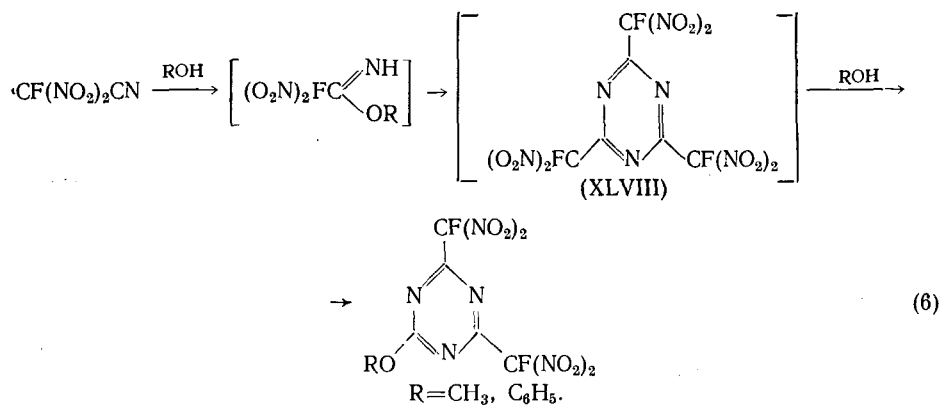
Гидролиз α -нитроцианалканов удается остановить на стадии образования амидов α -нитрокарбоновых кислот при действии HCl в среде инертных органических растворителей [96, 116] или при проведении реакции в 85—99%-ной H_2SO_4 [99, 117]. Гидролиз 2,2-динитро-2-цианэтанол в присутствии формальдегида сопровождается реакциями конденсации и приводит к образованию бициклического метилен-*бис*-амида (XLV) [76]



Продуктами реакции α -нитроцианалканов со спиртами в присутствии HCl являются гидрохлориды иминоэфиров (реакция Пиннера) [55, 118]. В случае динитроцианацетатов гидрохлориды иминоэфиров (XLVI) отличаются малой стабильностью и легко превращаются в α -динитроэфиры (XLVII) [55]

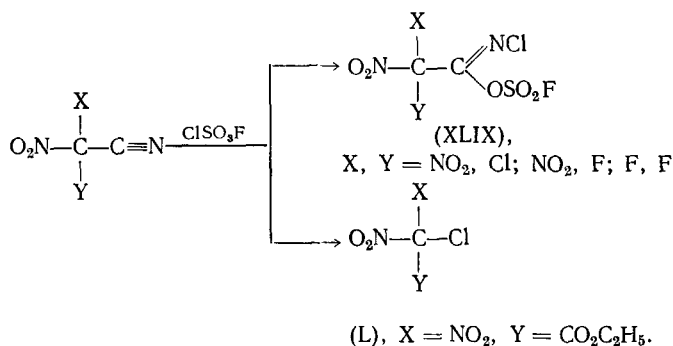


Фтординитроацетонитрил присоединяет спирты в присутствии основных катализаторов (CH_3ONa , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) [97] либо без катализатора [98], давая свободные иминоэфиры. Стадию образования иминоэфиров включает, по-видимому, реакция циклотримеризации фтординитроацетонитрила в производные 1,3,5-триазина (XLVIII) в присутствии спиртов под давлением 8—10 кбар, протекающая по схеме (6) [119].



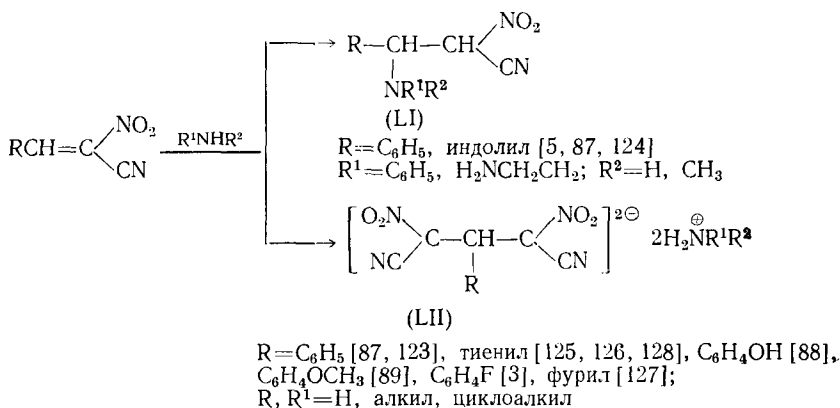
Взаимодействие α -нитроцианалканов с аминами обычно приводит к образованию амидинов [97, 120]. В ряде случаев амидины способны вступать в условиях реакции в дальнейшие превращения (гидролиз [10], циклизация [121]). Присоединение гидроксилamina к нитроацетонитрилу приводит к амидоксиму нитроуксусной кислоты [29].

Фторсульфат хлора присоединяется по связи $\text{C}\equiv\text{N}$ хлординитро-, фтординитро- и дифтординитроацетонитрилов, давая хлориминофторсульфоэфиры (XLIX) [95, 122]. Реакция с этилдинитроацетатом приводит, однако, не к продукту присоединения, а к продукту замещения нитрильной группы на хлор (L) [95]

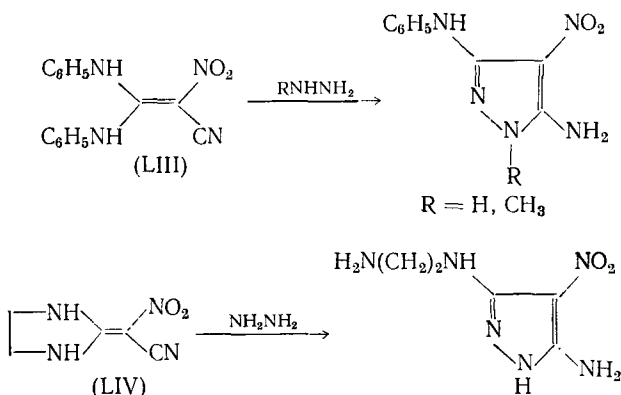


в) Реакции с нуклеофилами α -нитронитрилов, функциональные группы в которых связаны с sp^2 -гибридизованным атомом углерода

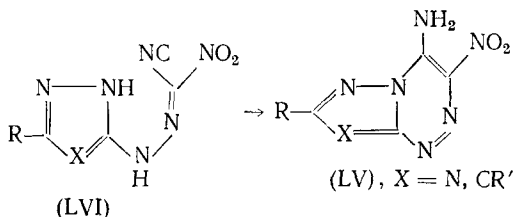
α -Нитроцианалкены способны присоединять нуклеофилы в β -положение. Взаимодействие 1-арил- и 1-гетерил-2-нитро-2-цианэтиленов с аминами, в зависимости от основности последних, дает 2 типа продуктов: 1-амино-2-нитро-2-цианэтилены (LI) и соли динитрилов 2,4-динитро-3-R-глутаровых кислот (LII). Менее основные ароматические амины ($pK_b=9,0-9,5$) образуют аддукты (LI) [5, 87, 124], а алкиламины ($pK_b=3,0-4,8$) (за исключением этилендиамина) дают соли (LII) [87—89, 123, 125, 126, 128].



В ряде случаев присоединение нуклеофилов к производным 1-нитро-1-цианэтилена может сопровождаться внутримолекулярной конденсацией с участием нитрильной группы. Так, реакция нитроцианкетенаминов (LIII), (LIV) с гидразином и метилгидразином приводит к полифункциональным соединениям ряда пиразола [129].



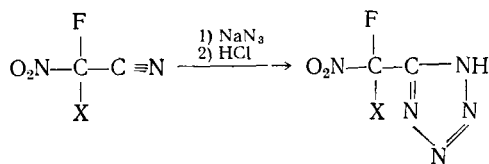
Циклизация с образованием конденсированных производных 1,2,4-триазина (LV) наблюдается в случае пиразолил- и триазолилгидразонов цианнитроформальдегида (LVI) [32]. Роль нуклеофила, атакующего атом углерода нитрильной группы, играет при этом один из атомов азота гетероцикла.



4. Реакции циклоприсоединения α -нитронитрилов

α -Нитроцианалканы способны вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Диполярофильная активность нитрильной группы в этих соединениях превосходит активность большинства нитрилов алифатического ряда, что обусловлено наличием в их составе электроноакцепторных нитрогрупп.

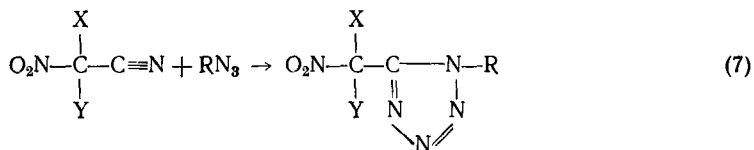
Фтординитро- и дифторнитроацетонитрилы легко присоединяют NaN_3 , образуя соответствующие производные тетразола (LVII) [130, 131]



(LVII), X = F, NO₂

Азид натрия присоединяется и к солям α-нитроцианалканов, однако реакция требует значительно более жестких условий [132].

Реакция α-нитроцианалканов с органическими азидами как правило приводит к образованию 1,5-дизамещенных производных тетразола. Условия проведения реакции зависят от пространственного строения азида. Если метилазид присоединяется к фтординитро- и дифторнитроацетонитрилу уже при комнатной температуре [130], то циклоприсоединение более пространственно затрудненных *n*-гексил- и триметилсилилазидов осуществляется лишь при многочасовом нагревании при 60—70° C [131] (уравнение (7)).

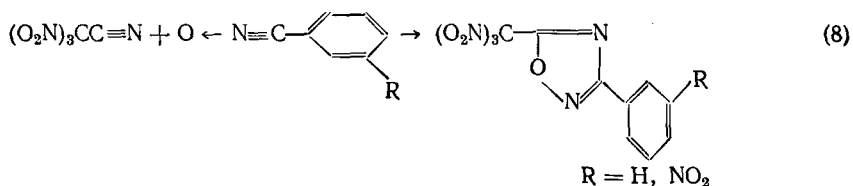


X = Y = F; R = CH₃;

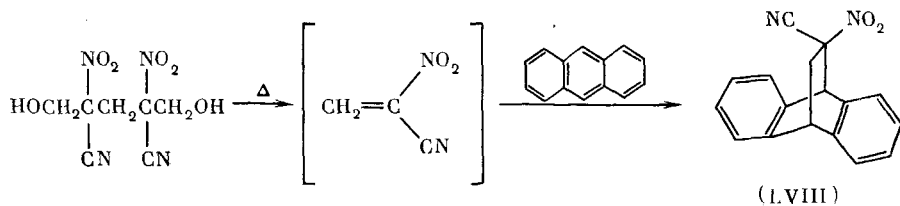
X = NO₂, Y = F; R = CH₃, *n*-C₆H₁₃, Si (CH₃)₃;

X = Y = NO₂; R = Si (CH₃)₃.

В мягких условиях протекает реакция тринитроацетонитрила с ароматическими нитрилоксидами, приводящая к тринитрометильным производным 1,2,4-оксадиазола с высокими выходами [133] (уравнение (8)).



α-Нитроцианалкены способны вступать в реакцию Дильса — Альдера. 1-Нитро-1-цианэтилен, генерируемый *in situ* из динитрила 2,4-ди(гидроксиметил)-2,4-динитроглутаровой кислоты, присоединяет антрацен с образованием аддукта (LVIII) [61].



IV. ПРИМЕНЕНИЕ α-НИТРОНИТРИЛОВ

Многие α-нитронитрилы, функциональные группы в которых связаны с *sp*²-гибридизованным атомом углерода, проявляют биологическую активность. Так, 2-(нитроцианметил)-1,3-дитаициклобутан обладает фунгицидным действием [1]. Арилгидразоны цианнитроформальдегида проявляют инсектицидную и фунгицидную активность [2].

бис-2,2-Дихлордиэтиламмониевая соль 2,4-динитро-3-фенилглутаронитрила обладает противоопухолевой активностью [3], ряд солей нит-

ронитрилов являются ингибиторами термоокислительного старения полимеров [5].

Соли К, Na и Ba динитроацетонитрила рекомендованы в качестве регуляторов скорости горения твердых ракетных топлив [6, 7]. α, α -Динитроацетаты предложены как добавки к взрывчатым и горючим смесям, инициаторы цепных реакций полимеризации и реагенты для определения OH- и NH_2 -групп [4].

Эпокси- α, α -динитроацеталканы запатентованы как мономеры для получения высокоэнергетических полимерных связующих [8]. Тринитро- и фтординитроацетонитрилы могут быть использованы в качестве полу-продуктов для получения солей тринитрометил- и фтординитрометил-тетразолов — компонентов твердых ракетных топлив [11, 12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Philips Gloeilampenfabrieken N. V. Заявка 7101259 Нидерланды//С. А. 1972. V. 77, 152151.
2. Лозинский М. О., Пупко Л. С., Диченко А. И. и др.//Физиол. активн. в-ва. 1971. № 3. С. 131.
3. Мешков Т. Д., Демирева З. И.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 1884.
4. Parker C. O. Пат. 2925434 США//РЖХим. 1961. 12Л66.
5. Демирева З. И., Пелянская А. С., Младенов И., Перекалин В. В.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 1192.
6. Parker C. O. Пат. 3415867 США//РЖХим. 1970. 11Н147.
7. Chaille J. L., Walker R. W. Пат. 3450583 США//С. А. 1969. V. 71, 51834.
8. Frankel M. B., Ogimachi N. N. Пат. 4092336 США//РЖХим. 1979, 4Н38.
9. Nippon Kayaku Co. Пат. 81100780 Япония//С. А. 1982. V. 96, 1954.
10. Shibuya Chisei, Ishii Kunihiro, Ito Hirataka, et al. Пат. 7759181 Япония//С. А. 1977. V. 87, 135369.
11. Grakauskas V., Albert T. H.//Report 1979. UCRL-15119. From Energy Res. Abstr. 1980. V. 5(6). № 8926; С. А. 1980. V. 93, 204553.
12. Grakauskas V., Albert T. H.//Report 1980. UCRL-15187. From Energy Res. Abstr. 1980. V. 5(16). № 26207; С. А. 1981. V. 94, 84021.
13. Hamdi S. T., Ebraheem K. A. K., Jones John R.//Indian J. Chem. Sect. A. 1979. V. 18A, P. 66.
14. Talvik A., Pihl A., Parve O., Haller A.//Org. React. (Tartu). 1978. V. 15. P. 559.
15. Jonson H., Klewe B., Tjelta E.//Acta Chem. Scand. Ser. A. 1977. V. 31. P. 151.
16. Тальвик А. И., Пальм В. А.//Реакц. способн. орг. соед. 1974. Т. 11. С. 285.
17. Петросян В. А., Парамонов В. В., Словецкий В. И., Файнзильберг А. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 793.
18. Парамонов В. В., Петросян В. А., Словецкий В. И.//Там же. 1978. С. 786.
19. Мяги М. Я., Липпмаа Э. Т., Целинский И. В.//Реакц. способн. орг. соед. 1972. Т. 9. С. 9.
20. Липпмаа Э. Т., Мяги М. Я., Паст Я. О. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1006.
21. Целинский И. В., Космынина А. С., Дронов В. Н., Шохор И. Н.//Реакц. способн. орг. соед. 1970. Т. 7. С. 50.
22. Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Шохор И. Н. и др.//Журн. структ. химии. 1969. Т. 10. С. 943.
23. Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Шохор И. Н. и др.//Там же. 1968. Т. 9. С. 550.
24. Григорьева Н. В., Марголис Н. В., Шохор И. Н. и др.//Там же. 1967. Т. 8. С. 175.
25. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972.
26. Химия нитро- и нитрозогрупп/Под ред. Фойера Г. М.: Мир, 1972.
27. Новиков С. В., Швехгеймер Г. А., Севостьянова В. В., Шляпочников В. А. Химия алифатических и алициклических нитросоединений. М.: Химия, 1974.
28. Перекалин В. В., Сопова А. С. Непредельные нитросоединения. М.; Л.: Химия, 1966.
29. Steinkopf W., Bohrmann L.//Chem. Ber. 1908. B. 41. S. 1044.
30. Belsky J., Dodiuk H., Shvo Y.//J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 989.
31. Полянская А. С., Перекалин В. В., Абоскалова Н. И. и др.//Журн. орг. химии. 1979. Т. 15. С. 2057.
32. Русinov В. Л., Петров А. Ю., Чупахин О. Н. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1985. С. 682.
33. Ried W., Kohler E.//Liebigs Ann. Chem. 1956. B. 598. S. 145.
34. Канищев М. И., Корнеева Н. В., Шевелев С. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2342.
35. Matthews V. E., Kubler D. G.//J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 266.
36. Piloty O.//Ber. 1898. B. 31. S. 1878.
37. Piloty O.//Ibid. 1901. B. 34. S. 1863.
38. Steinkopf W., Supan A.//Ibid. 1911. B. 44. S. 2891.
39. Gowenlock B. G., Pfab J., Kresze G.//Lieb. Ann. Chem. 1975. S. 1903.
40. Tilney-Bassett J. F., Waters W. A.//J. Chem. Soc. 1957. P. 3129.
41. Weaver W. M. Ph. D. Thesis. Purdue University, West Lafayette. 1958.

42. Boyd S. D. Ph. D. Thesis. Purdue University, West Lafayette. 1971.
43. Schöllkopf U., Tonne P., Schäfer H., Markusch P.//Lieb. Ann. Chem. 1969. B. 722. S. 45.
44. Feuer H., Savides C.//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 5826.
45. Feuer H., Savides C.//Ibid. 1959. V. 81. P. 5830.
46. Matacz Z., Piotrowska H., Urbanski T.//Polish J. Chem. 1979. V. 53. P. 187.
47. Kornblum N., Singh H. K., Kelly W. J.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 332.
48. Liebig J.//Ann. Chem. Pharm. 1856. B. 95. S. 282.
49. Schischkoff L.//Ibid. 1857. B. 97. S. 53.
50. Conrad M., Schulze A.//Ber. 1909. B. 42. S. 735.
51. Grundmann Ch., Bansal R. K., Osmaski P. S.//Lieb. Ann. Chem. 1973. S. 898.
52. Piaz V. D., Pinzauti S., Lacrimini P.//Synthesis. 1975. P. 664.
53. Parker C. O., Emmons W. D., Rolewicz H. A., Mccallum K. S.//Tetrahedron. 1962. V. 17. P. 79.
54. Schischkoff L.//Ann. chim. phys. [3]. 1861. B. 49. S. 310.
55. Parker C. O.//Tetrahedron. 1962. V. 17. P. 109.
56. Kissinger L. W., Ungnade H. E.//J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 1471.
57. Grakauskas V., Guest A. M.//Ibid. 1978. V. 43. P. 3485.
58. Hantzsch A., Rickenberger A.//Ber. 1899. B. 32. S. 628.
59. Ruske W., Ruske E.//Chem. Ber. 1958. B. 91. S. 2505.
60. Köhler H., Eihler B., Kolbe A.//Z. Chem. 1970. B. 10. S. 154.
61. Garman A., Redwan D., Gelbke P. et al.//Ann. Chem. 1975. S. 17.
62. Clark J., Gelling J., Scuihon J. W., Morton M. S.//J. Chem. Soc. C. 1970. P. 494.
63. Clark J., Curphey M., Southon J. W.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 1611.
64. Montgomery I. A., Lazeter A. G.//J. Heterocycl. Chem. 1972. V. 9. P. 1077.
65. Clark I., Parvizi B., Colman R.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1976. P. 1004.
66. Rajappa S., Advani B. G., Sreenivasan R.//Tetrahedron. 1977. V. 33. P. 1057.
67. Winn M.//J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 955.
68. Alberola A., Antolin L. F., Gonzalez A. M. et al.//J. Heterocycl. Chem. 1986. V. 23. P. 1035.
69. Пунко Л. С., Дыченко А. И., Пелькис П. С.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 39.
70. Pillai T. P., Boyer J. H.//Org. Prep. Proc. Int. 1982. V. 14. P. 365.
71. Пальм В. А.//Успехи химии. 1961. Т. 30. С. 1069.
72. Тальвик А. И.//Реакц. способн. орг. соед. 1972. Т. 9. С. 233.
73. Словецкий В. И., Иванов А. И., Файнзильберг А. А. и др.//Журн. орган. химии. 1966. Т. 2. С. 937.
74. Оленева Г. И., Иванов А. И., Шляпочников В. В., Новиков С. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 638.
75. Hammond G. S., Emmons W. D., Parker C. O. et al.//Tetrahedron. 1963. V. 19. Suppl. 1. P. 177.
76. Parker C. O., Emmons W. D., Pagano A. S. et al.//Ibid. 1962. V. 17. P. 89.
77. Boyer J. H., Manimaran T.//Heterocycles. 1986. V. 24. P. 2813.
78. Gree R., Carrie R.//Tetrahedron Lett. 1971. P. 4117.
79. Gree R., Carrie R.//Bull. Soc. chim. France. 1975. P. 1314.
80. Gree R., Tonard F., Carrie R.//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 675.
81. Мельников В. В., Целинский И. В., Мельников А. А. и др.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 658.
82. Печенко Л. М., Полянская А. С., Перекалин В. В. и др.//XXXI Герценовские чтения. Химия. Л., 1978. С. 63.
83. Метелкина Э. Л., Сопова А. С., Перекалин В. В., Ионин В. И.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. С. 209.
84. Gundermann K. D., Alles H. U.//Angew. Chem. 1966. B. 78. S. 906.
85. Gundermann K. D., Alles H. U.//Chem. Ber. 1969. B. 102. S. 3014.
86. Мартынов В. Ф., Гребенкина В. М.//Журн. общ. химии. 1968. Т. 38. С. 2338.
87. Полянская А. С., Абоскалова Н. И., Демирева З. И. и др.//XXVI Герценовские чтения. Химия. Л., 1973. Вып. 2. С. 34; РЖХим. 1973. 21Ж227.
88. Мечков Ц., Демирева З.//Годишн. Высш. хим.-технол. ин-т. Бургас, 1984 (1985). Т. 19. № 2. С. 73; РЖХим. 1986, 5Ж176.
89. Metchkov T., Demireva Z.//Z. Chem. 1985. B. 25. S. 169.
90. Соколова Л. Н., Полянская А. С., Абоскалова Н. И. и др.//XXX Герценовские чтения. Химия. Л., 1977. С. 59; РЖХим. 1978. 7Ж142.
91. Абоскалова Н. И., Полянская А. С., Перекалин В. В. и др.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 1332.
92. Шадрин В. Ю., Полянская А. С., Абоскалова Н. И.//Методы синтеза, строение и химич. превращ. нитросоед. Межвуз. сб. научн. трудов. Л., 1980. С. 85.
93. Wolfbeis O. S.//Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 2480.
94. Wolfbeis O. S.//Ibid. 1981. B. 114. S. 3471.
95. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 489.
96. Wiesboeck R. A., Ruff J. K.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 1257.
97. Фокин А. В., Палахов В. С., Узун А. Т. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 456.
98. Хуторецкий А. В., Охлобыстина Л. В., Фанзильберг А. А.//Там же. 1970. С. 387.
99. Adolph H. G., Oesterling R. E., Sitzmann M. E.//J. Org. Chem. 1968. V. 33. P. 4296.
100. Минц Е. С., Голод Е. Л., Вагал Л. И.//Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 1137.

101. Русинов В. Л., Драгунова Т. В., Зырянов В. А. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1984. С. 557.
102. Певзнер М. С., Паньков А. К., Шохор И. Н. и др.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 118.
103. Шитов О. П., Кондратьев В. Н., Селезнев А. П., Тартаковский В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 479.
104. Шитов О. П., Кондратьев В. Н., Селезнев А. П., Тартаковский В. А.//Там же. 1977. С. 240.
105. Ruff J. K., Merritt R. F.//Inorg. Chem. 1968. V. 7. P. 1219.
106. Alexandrov N. E.//J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 1335.
107. Alexandrov N. E., Lianis P. S.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 421.
108. Bordwell F. G., Clemens A. N.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 2510.
109. Kornblum N., Boyd S. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5784.
110. Kornblum N., Boyd S. D., Stuchal F. W.//Ibid. 1970. V. 92. P. 5783.
111. Noboru Ono, Hideyoshi Miyake, Rui Tamura, Aritsune Kajii//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 1705.
112. Рацино Е. В., Андреева Л. М., Алтухов К. В., Жеведь Т. Д.//XXVI Герценовские чтения. Химия. Л., 1973. Вып. 2. С. 68; РЖХим. 1973, 24Ж441.
113. Рацино Е. В., Андреева Л. М., Алтухов К. В., Перекалин В. В.//Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 728.
114. Жеведь Т. Д., Алтухов К. В., Андреева Л. М., Рацино Е. В.//XXVIII Герценовские чтения. Химия. Л., 1976. С. 141; РЖХим. 1977, 5Ж306.
115. Жеведь Т. Д., Алтухов К. В.//Тез. VI совещ. по химии. нитросоед. М., 1977. С. 98.
116. Parker C. O.//Tetrahedron. 1962. V. 17. P. 105.
117. Миц Е. С., Теслер Р. С., Голод Е. Л., Багал Л. И.//Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. С. 698.
118. Ried W., Sinharay A.//Chem. Ber. 1963. B. 96. S. 3306.
119. Koppes W. M., Adolph H. G.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 406.
120. Bissell E. R.//J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 1717.
121. Киприанов А. И., Вербовская Т. И.//Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. С. 3703.
122. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2370.
123. Demireva Z. I., Vinev I. G., Juchnovski I. N.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 1523.
124. Демирева З. И.//Годишн. Выш. хим.-технол. ин-т. Бургас. 1977 (1978). Т. 12. № 2. С. 37; РЖХим. 1979, 12Ж163.
125. Демирева З. И., Мечков Ц. Д.//Там же. 1980. (1981). Т. 15. № 2. С. 19; РЖХим. 1982, 17Ж192.
126. Metchkow T., Demireva Z., Tontcheva E.//Z. Chem. 1985. B. 25. S. 62.
127. Metchkow T. D., Demireva Z. I.//J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. P. 483.
128. Metchkow T., Demireva Z., Tontcheva E.//Z. Chem. 1985. B. 25. S. 62.
129. Rajappa S., Advani B. G.//Indian J. Chem. 1978. V. 15B. P. 890.
130. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1592.
131. Garakauskas V., Albert A.//J. Hetrocycl. Chem. 1981. V. 18. P. 1477.
132. Eiberg F.//J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 2021.
133. Ладъжникова Т. Г., Алтухов К. В., Соловьев Н. А.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 2618.
134. Kyung E. K., Horst G. A.//Synthesis. 1987. P. 1029.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР