

УДК 547.232 : 547.239.2

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

Рассмотрены методы синтеза и химические превращения нитроцианоединений, 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 нитроцианоединений, 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 -Нитроцианоединения 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].

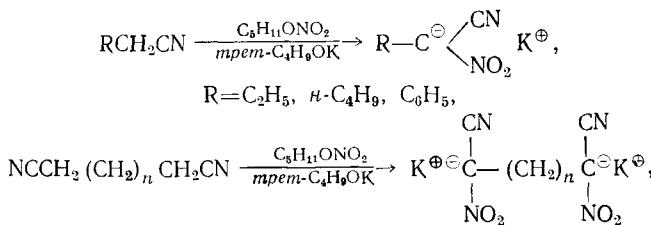
Химические свойства нитрилов и нитро соединений подробно освещены в монографиях и обзора [25—28], методы синтеза и химические превращения α -нитронитрилов фрагментарно отражены лишь в книге [27].

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].

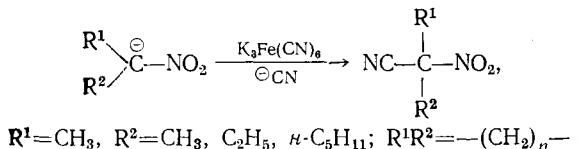
Общий характер имеют методы синтеза α -нитроцианалканов, включающие нитрование нитрилов или цианирование солей нитро соединений. Процесс нитрования нитрилов кислотными нитрующими агентами за редкими исключениями [43] не удается остановить на стадии образования мононитроцианалканов. Ввести одну нитрогруппу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

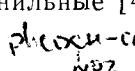
ведение реакции в щелочных условиях [44, 45].



$n=2-4, 6.$

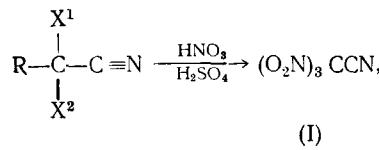
α -Нитроцианалканы синтезированы с выходами 60—80% окислительным цианированием солей вторичных нитроалканов и нитроциклических [46, 47]. Предполагается одноэлектронный окислительно-восстановительный механизм процесса [47].



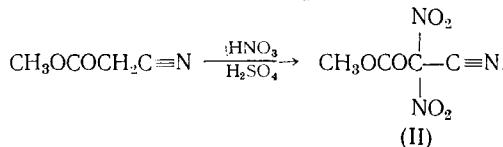
Описано получение функциональных производных нитроацетонитрила, содержащих в своем составе аминокарбонильные [48—51], алкоокарбонильные [51] и ацильные [52] группы. 

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]



$\text{X}^1, \text{X}^2=\text{H, NO}_2,$
 $\text{R}=\text{COOH, CONH}_2, \text{C}\equiv\text{N}.$

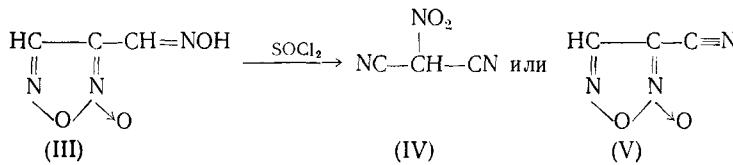


(II)

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].

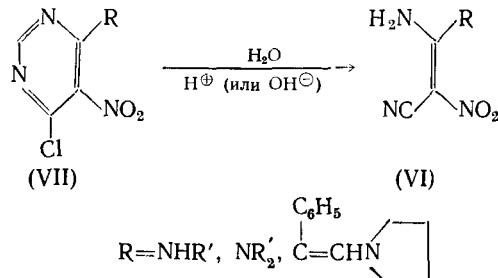
3. Методы получения α -полицианнитроалканов

Дегидратация фуроксаналльдоксима (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].

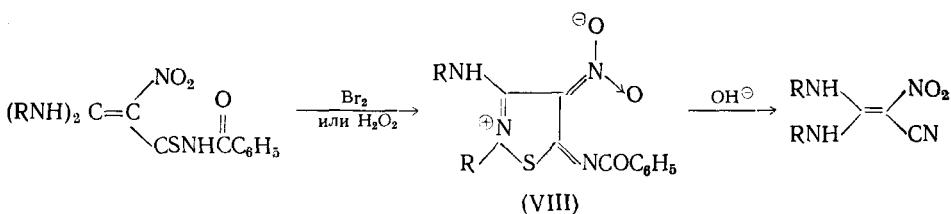


4. Методы получения α -нитронитрилов, функциональные группы в которых связаны с sp^2 -гибридизированным атомом углерода

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

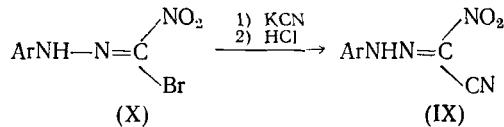


К 1,1-диамино-2-нитро-2-цианэтиленам приводят и щелочной гидролиз производных изотиазолина (VIII), получаемых окислением нитрокетенаминалей [66]

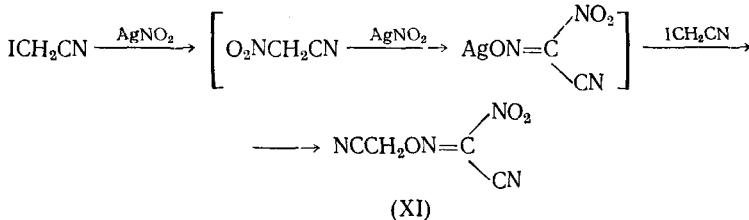


Разработаны методы получения 1-амино-2-нитро-2-цианэтиленов взаимодействием 3-хлор-4-нитроизотиазола [67] и 4-нитро-5-метилизоксазола [68] с аминами.

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 -нитроцианалканов

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 -нитроцианалканов обусловлена

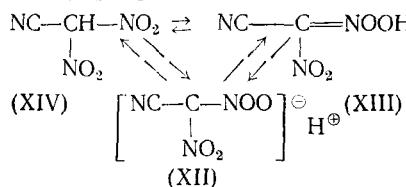
на сильными $-I$ -эффектами нитро- и циангрупп (значения σ^* -констант Тафта составляют соответственно 3,9 и 3,6 [71]), а также способностью последних участвовать в делокализации заряда карбаниона (мезомерный эффект). Значения pK_a некоторых α -нитроцианалканов приведены в таблице.

Значения pK_a α -нитроцианаалканов в воде [72]

Соединение	pK_a	$T, ^\circ\text{C}$
NCCH_2NO_2	4,86	27
$\text{NCCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$	0,29	20
$\text{NCCH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{NO}_2$	—5,20	20
$\text{NCCH}(\text{NO}_2)_2$	—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 ^{14}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], термолабильной *аци*-формы (XIII) (в 100%-ной H_2SO_4 или в безводном дихлорэтане) [74] и «истинного» динитросоединения (XIV)

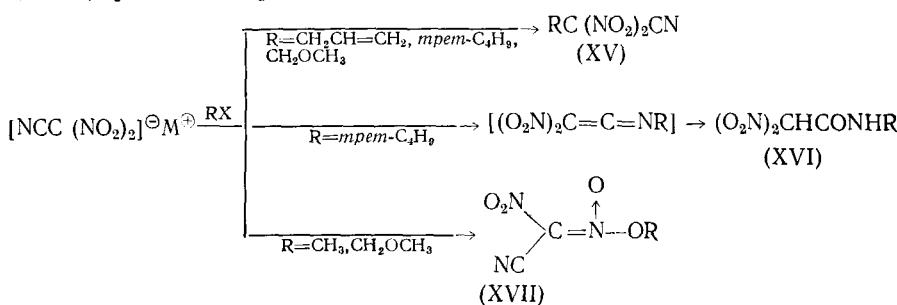


Строение α -нитронитрилов, нитро- и циангруппы в которых связаны с sp^2 -гибридизованным атомом углерода, не изучалось.

2. Реакции α -нитронитрилов с электрофильными реагентами

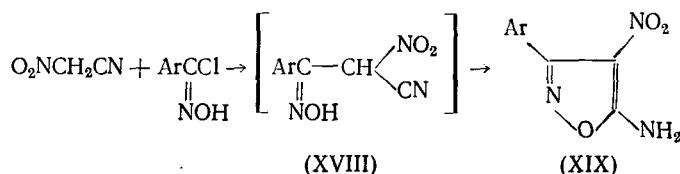
а) Алкилирование α -нитроцианаалканов

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



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

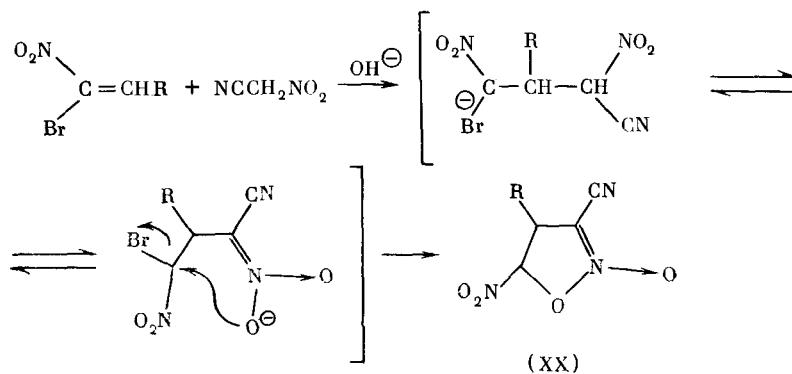
Взаимодействие нитроацетонитрила с основаниями Манниха [33, 61] или с арилхлороксимами [52] приводит к продуктам С-замещения. В последнем случае выделен продукт циклизации интермедиата (XVIII) — 3-арил-4-нитро-5-аминоизоксазол (XIX):



Способность нитрильной группы вступать в реакции внутримолекулярной конденсации в мягких условиях является характерным свойством α -нитронитрилов, которое отличает их от других типов циансоединений 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 $C=C$, 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 $C=C$, 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]:

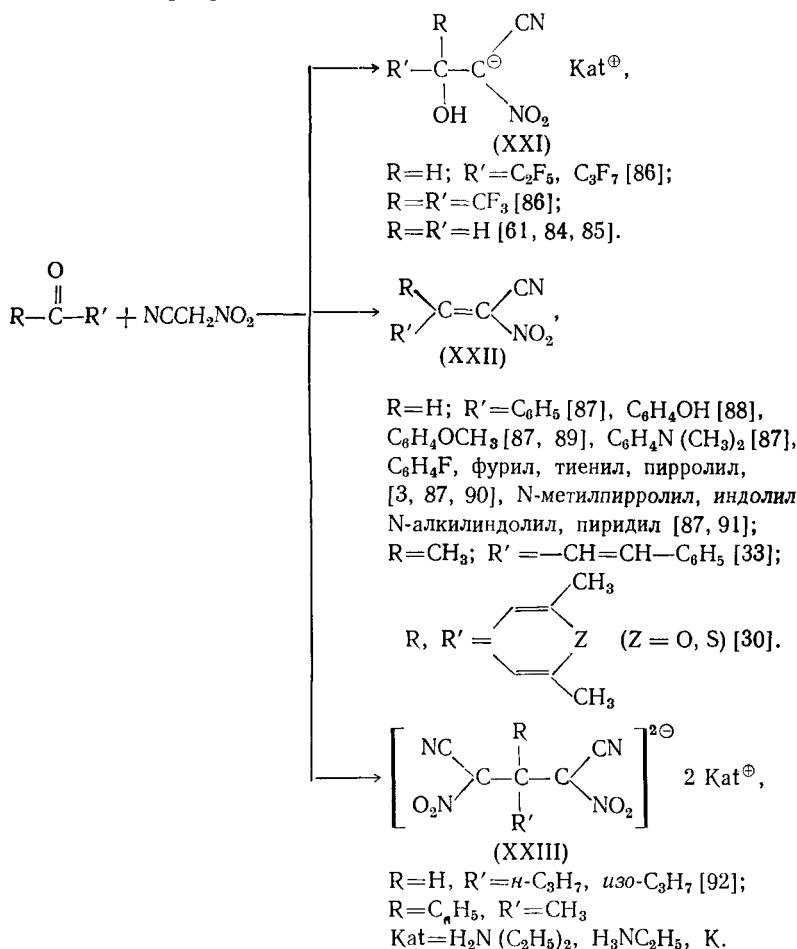


в) Реакции α -нитроцианаалканов с соединениями, содержащими связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$

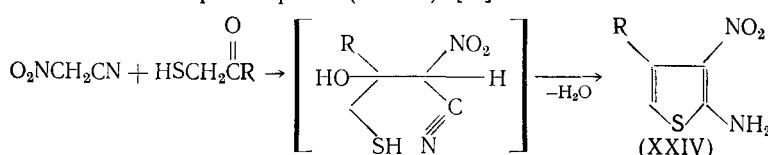
Взаимодействие нитроацетонитрила с альдегидами приводит, как правило, к трем типам продуктов: солям 1-нитро-1-циан-2-гидроксиалканов (XXI), 1-нитро-1-цианалкенам (XXII) и солям динитрилов заме-

щенных 2,4-динитроглутаровых кислот (XXIII). Остановить реакцию на стадии образования (XXI) удается 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 (XXI) 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 бензальцетона [33], 2,6-диметил- γ -пирона и 2,6-диметил- γ -тиапирона [30], вторая — в реакциях нитроацетонитрила с ацетофеноном и циклогексаноном [33].



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

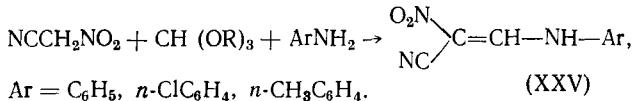


Продуктом реакции динитроацетонитрила с формальдегидом является 2,2-динитро-2-цианэтанол [76].

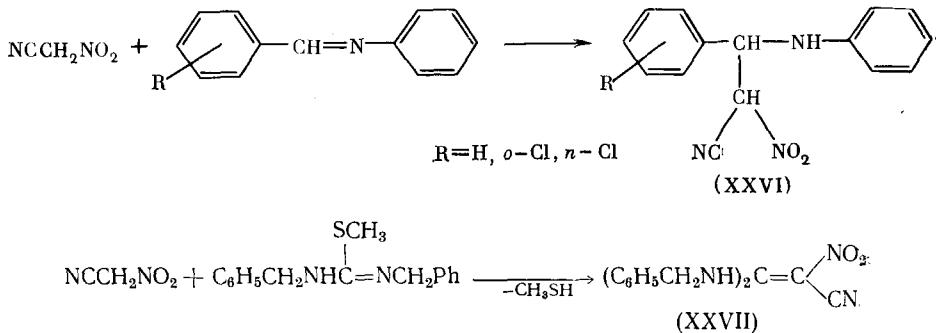
Реакции α -нитроцианалканов с карбонильными соединениями требуют, как правило, основного [33, 86, 88, 89, 92] или кислотного [91]

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

Нитроацетонитрил вступает в трехкомпонентные реакции с системами формальдегид—амин и алкилортонитрил—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].

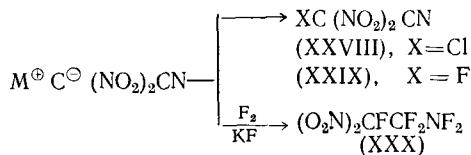


Присоединение α -нитроцианалканов к кратным связям $\text{C}=\text{N}$ мало исследовано. Взаимодействие нитроацетонитрила с бензальанилином и его производными завершается образованием аддуктов (XXVI) [33]. Продуктом реакции нитроацетонитрила с N,N' -дibenзил- S -метилизотиомочевиной является 1,1-ди(бензиламино)-2-нитро-2-цианэтилен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



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

Соли α -нитро- [29, 44, 45] и α,α -динитроцианалканов [53] легко бромируются 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-дифтораминотрифторэтан (XXX) [97]

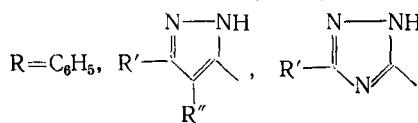
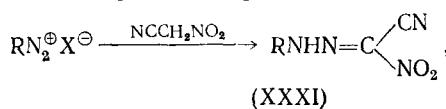


Реакция Na -соли динитроацетонитрила с перхлорилфторидом не позволяет синтезировать (XXIX) [98], однако фторирование K -соли этилнитроцианацетата этим фторирующим агентом дает этилфторнитроцианацетат [99].

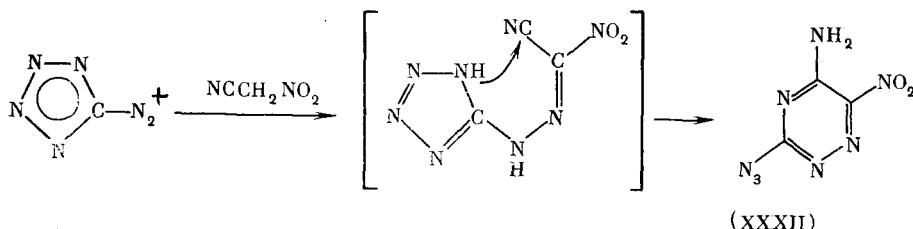
Динитроацетонитрил гладко нитруется дымящей HNO_3 и серно-азотными смесями до тринитроацетонитрила [53]. Реакция описывается кинетическим уравнением третьего порядка, в которое входят концентрации динитроацетонитрила, HNO_3 и присутствующих в системе воды или H_2SO_4 [100].

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

вветствующих гидразонов нитроцианформальдегида (XXXI)

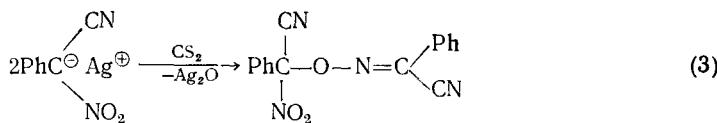
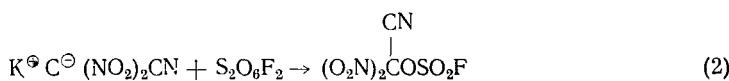
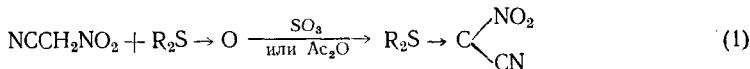


В случае диазотетразола процесс не удается остановить на стадии образования гидразона; в условиях реакции он превращается в недоступный другими путями 3-азидо-5-амино-6-нитро-1,2,4-триазин (XXXII) [101]



В отличие от нитроацетонитрила, динитроацетонитрил дает с ароматическими диазосоединениями лишь арилдиазониевые соли, содержащие анион $(O_2N)_2\overset{\ominus}{CCN}$ [102].

В ряде случаев реакции α -нитроцианалканов с электрофилами приводят к образованию связи между атомом С и атомами элементов VI группы периодической системы. Образование илайдной связи $C \leftarrow S$ наблюдается при взаимодействии нитроацетонитрила и его солей с диалкилсульфоксидами [103, 104] (уравнение (1)). Формированием связи С—О сопровождаются реакции K-соли динитроацетонитрила с перокси-сульфурилдифторидом [105] (уравнение (2)) и Ag-соли α -нитрофенил-ацетонитрила с CS_2 [106, 107] (уравнение (3)).



3. Реакции α -нитронитрилов с нуклеофильными реагентами

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

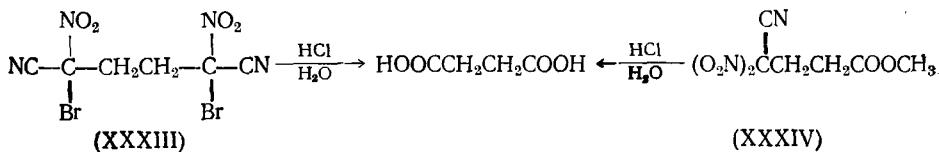
α -Нитроцианалканы проявляют двойственную реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам. Атака нуклеофила на углеродный атом нитрильной группы приводит к образованию продуктов присоединения. Атака на углеродный атом, связанный с нитро- и цианогруппами, сопровождается отщеплением одной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

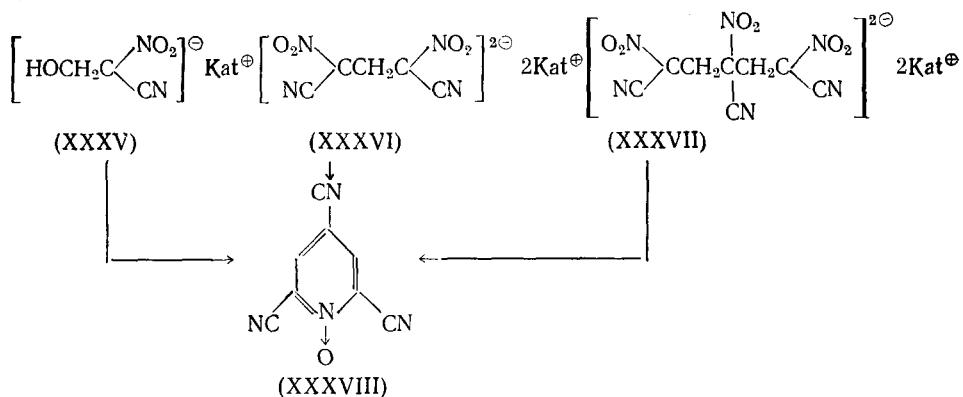
реакции тринитроацетонитрила с восстановителями (H_2S , Br^-) приводят к отщеплению нитрогруппы [53, 54].

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].

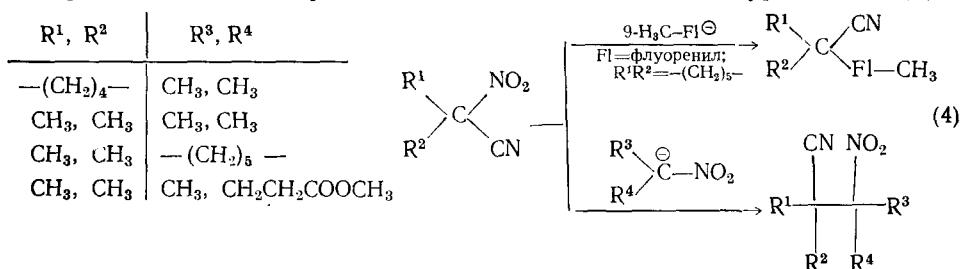
Отщепление функциональных групп наблюдается при взаимодействии α -нитроцианалканов с водными кислотами. Продуктом реакции соединений (XXXIII) и (XXXIV) с HCl является янтарная кислота [45, 76].



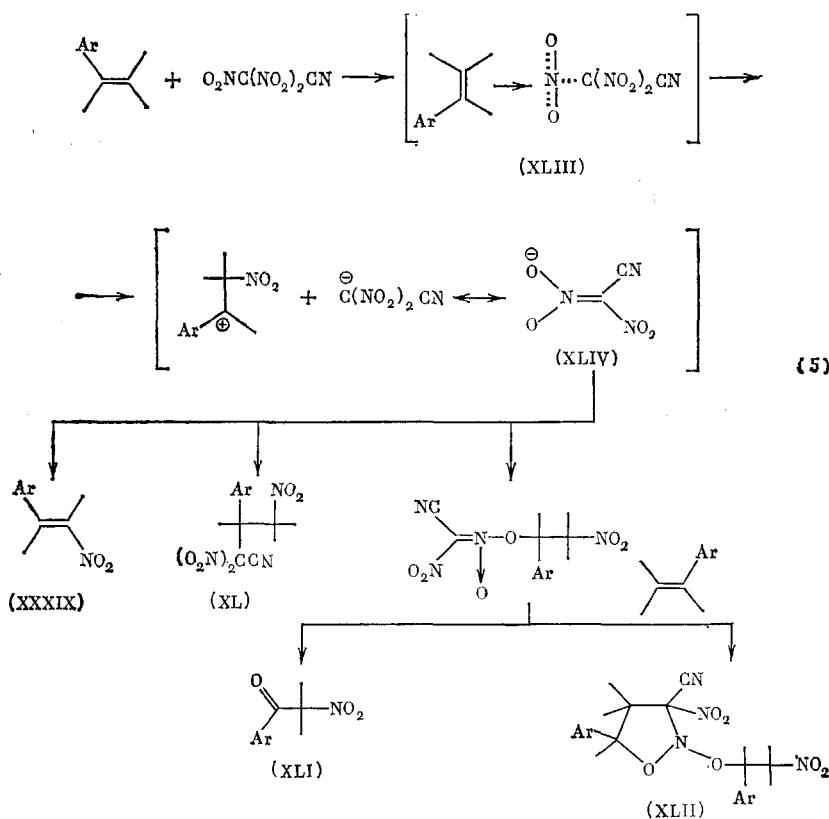
Кислотный гидролиз солей (XXXV)–(XXXVII) протекает с сохранением циангрупп и образованием 2,4,6-трицианпиридин-N-оксида (XXXVIII) [61, 84, 85].



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



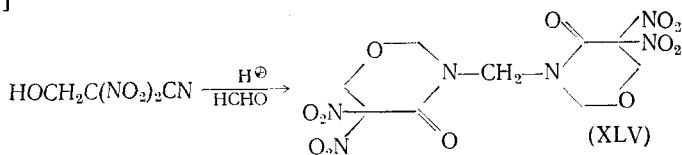
Дениитрованием сопровождается реакция тринитроацетонитрила с арилалкенами, которые выступают в этом случае в качестве нуклеофильных реагентов. В результате реакции может образоваться целая гамма продуктов: сопряженные нитроалкены (XXXIX), 1-циан-1,1,3-три-нитроалканы (XL), α -нитрокетоны (XLI) и 2-(β -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 С- или О-алкилирования аниона динитроацетонитрила (уравнение (5))



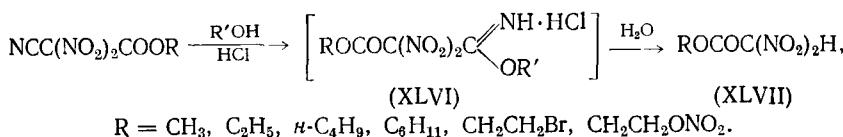
б) Реакции α -нитроцианалканов с нуклеофилами, сопровождающиеся присоединением по связи $C \equiv N$

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

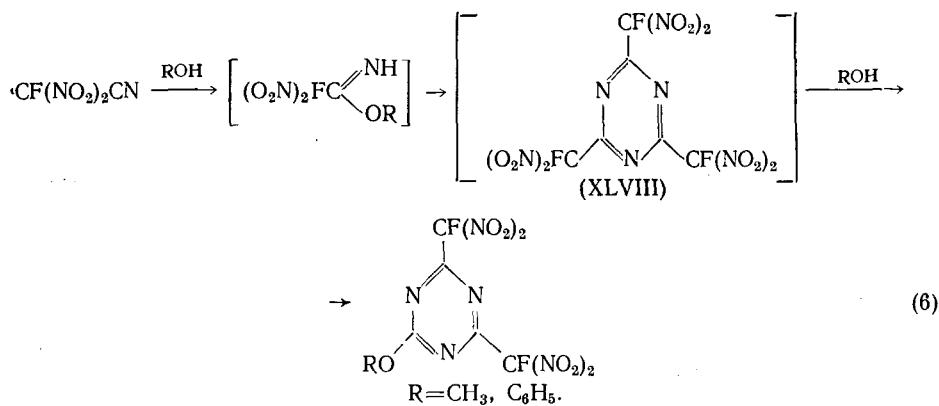
Гидролиз α -нитроцианалканов удается остановить на стадии образования амидов α -нитрокарбоновых кислот при действии HCl в среде инертных органических растворителей [96, 116] или при проведении реакции в 85—99%-ной H_2SO_4 [99, 117]. Гидролиз 2,2-динитро-2-цианэтанола в присутствии формальдегида сопровождается 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]

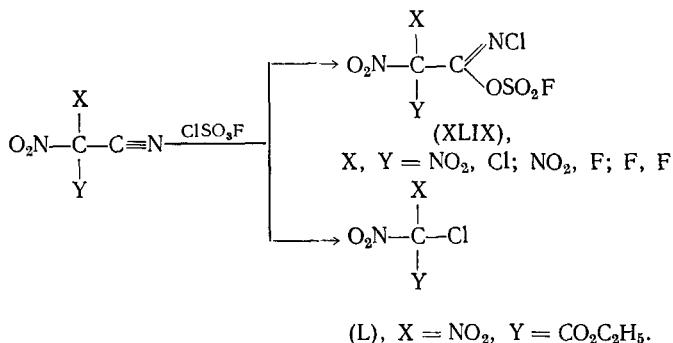


Фтординитроацетонитрил присоединяет спирты в присутствии основных катализаторов (CH_3ONa , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) [97] либо без катализатора [98], давая свободные иминоэфиры. Стадию образования иминоэфиров включает, по-видимому, реакция циклопримеризации фтординитроацетонитрила в производные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



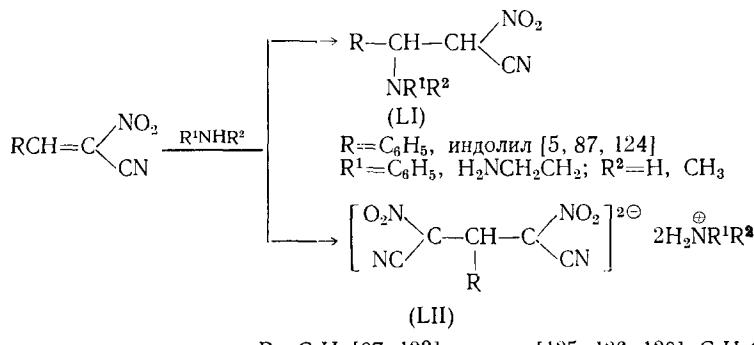
Взаимодействие α -нитроцианалканов с аминами обычно приводит к образованию амидинов [97, 120]. В ряде случаев амидины способны вступать в условиях реакции в дальнейшие превращения (гидролиз [10], циклизация [121]). Присоединение гидроксиламина к нитроацетонитрилу приводит к амидоксисму нитроуксусной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

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

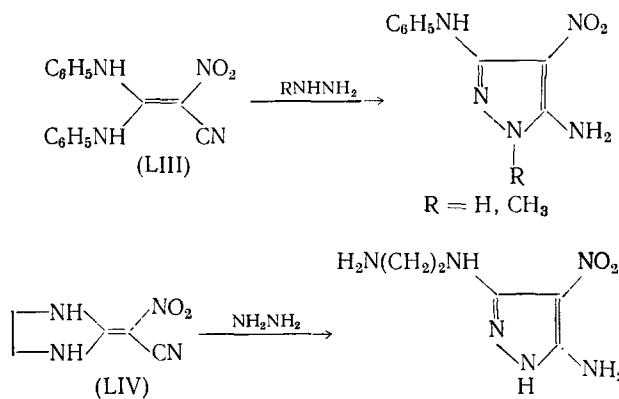


в) Реакции с нуклеофилами α -нитронитрилов, функциональные группы в которых связаны с sp^2 -гибридизированным атомом углерода

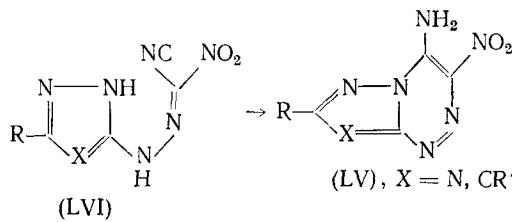
α -Нитроцианалкены способны присоединять нуклеофилы в β -положение. Взаимодействие 1-арил- и 1-гетероил-2-нитро-2-цианэтиленов с аминами, в зависимости от основности последних, дает 2 типа продуктов: 1-амино-2-нитро-2-цианэтилены (LI) и соли динитрилов 2,4-динитро-3-R-глутаровых кислот (LII). Менее основные ароматические амины ($\text{p}K_b = 9,0-9,5$) образуют аддукты (LI) [5, 87, 124], а алкиламины ($\text{p}K_b = 3,0-4,8$) (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 нитроцианкетенаминалей (LIII), (LIV) с гидразином и метилгидразином приводит к полифункциональным соединениям ряда пиразола [129].



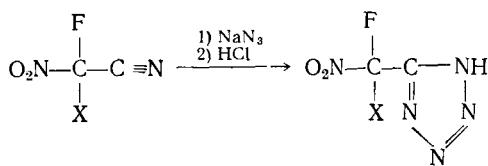
Циклизация с образованием конденсированных производных 1,2,4-триазина (LV) наблюдается в случае пиразолил- и триазолилгидразонов цианнитроформальдегида (LVI) [32]. Роль нуклеофила, атакующего атом углерода нитрильной группы, играет при этом один из атомов азота гетероцикла.



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.

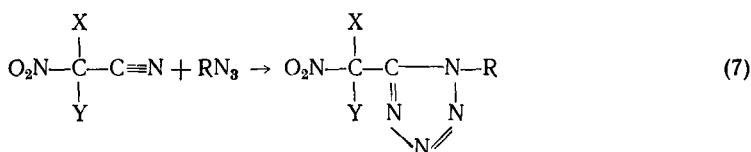
Фтординитро- и дифторнитроацетонитрилы легко присоединяют NaN_3 , образуя соответствующие производные тетразола (LVII) [130, 131].



(LVII), X = F, NO₂

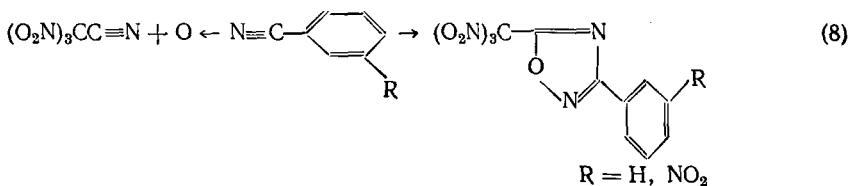
Азид натрия присоединяется и к солям α -нитроцианалканов, однако реакция требует значительно более жестких условий [132].

Реакция α -нитроцианалканов с органическими азидами как правило приводит к образованию 1,5-дизамещенных производных тетразола. Условия проведения реакции зависят от пространственного строения азода. Если метилазид присоединяется к фтординитро- и дифторнитро-ацетонитрилу 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)).

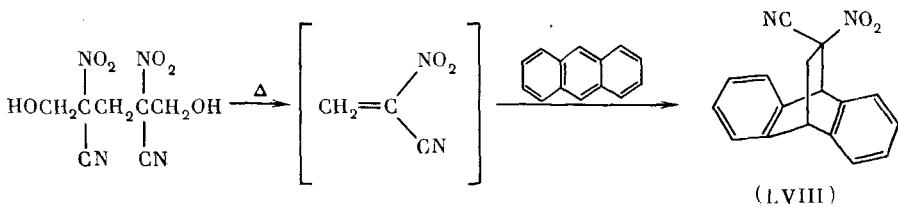


X = Y = F; R = CH₃;
 X = NO₂, Y = F; R = CH₃, *n*-C₆H₁₃, Si(CH₃)₃;
 X = Y = NO₂; R = Si(CH₃)₃.

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 связанны с sp^2 -гибридизированным атомом углерода, проявляют биологическую активность. Так, 2-(нитроцианметилен)-1,3-дитиациклогубутан обладает фунгицидным действием [1]. Арилгидразоны цианнитроформальдегида проявляют инсектицидную и фунгицидную активность [2].

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

ронитрилов являются ингибиторами термоокислительного старения полимеров [5].

Соли K, Na и Ba динитроацетонитрила рекомендованы в качестве регуляторов скорости горения твердых ракетных топлив [6, 7]. α,α -Динитроцианацетаты предложены как добавки к взрывчатым и горючим смесям, инициаторы цепных реакций полимеризации и реагенты для определения OH- и NH₂-групп [4].

Эпокси- α,α -динитроцианалканы 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., Полянская 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 Kunihiko, 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. Р. 66.
14. Talvik A., Pihl A., Parve O., Haller A./Org. React. (Tartu). 1978. V. 15. Р. 559.
15. Jonson H., Klewe B., Tjelta E./Acta Chem. Scand. Ser. A. 1977. V. 31. Р. 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., Doduk H., Shvo Y./J. Org. Chem. 1974. V. 39. Р. 989.
31. Полянская А. С., Перекалин В. В., Абоскалова Н. И. и др./Журн. орг. химии. 1979. Т. 15. С. 2057.
32. Рудинов 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. Р. 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 Lafaette. 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. *Garming A., Redwan D., Gelbke P. et al.*//*Ann. Chem.* 1975. S. 17.
62. *Clark J., Gelling J., Sculhion J. W., Morton M. S.*//*J. Chem. Soc. C.* 1970. P. 494.
63. *Clark J., Curnphey M., Southon J. W.*//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1974. P. 1611.
64. *Montgomery J. A., Lazeter A. G.*//*J. Heterocycl. Chem.* 1972. V. 9. P. 1077.
65. *Clark J., Parzizi 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. *Пупко 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. Proced. 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. *Олешева 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., Соколова 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., Файнзильберг 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. Руцинов В. Л., Драгунова Т. В., Зырянов В. А. и др. //Химия гетероциклических 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 Kaji //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. Минц Е. С., Теслер Р. С., Голод Е. Л., Баагал 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., Ранкин А. И. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2370.
123. Demireva Z. I., Binev I. G., Juchnowski J. N. //Tetrahedron Lett. 1976. P. 1523.
124. Демирева З. И. //Годишин. Высш. 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. Metchkov T., Demireva Z., Tontcheva E. //Z. Chem. 1985. B. 25. S. 62.
127. Metchkov T. D., Demireva Z. I. //J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. P. 483.
128. Metchkov 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., Ранкин А. И. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1592.
131. Garakauskas V., Albert A. //J. Heterocycl. Chem. 1981. V. 18. P. 1477.
132. Eiberg F. //J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 2021.
133. Ладыжникова 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