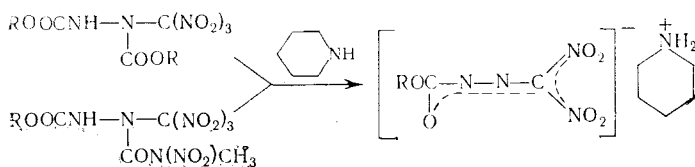


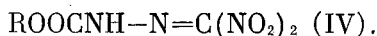
Член-корреспондент АН СССР С. С. НОВИКОВ, Г. А. МАРЧЕНКО,  
В. И. СЛОВЕЦКИЙ, В. И. МАРКОВСКИЙ

**СИНТЕЗ КАРБАЛКОКСИГИДРАЗОНОВ  
ДИНИТРО- И ХЛОРНИТРОФОРМАЛЬДЕГИДА**

Нами установлено, что N-тринитрометил-N, N'-бис-(карбалкокси)-гидразины (I) и N-тринитрометил-N-метилнитрокарбамил-N'-карбалкоксигидразины (II) при взаимодействии с органическими основаниями, например пиперидином, претерпевают β-элиминирование. В этой реакции наряду с одной нитрогруппой отщепляется органический радикал, находящийся в β-положении к тринитрометильной группе, что приводит к образованию пиперидиновых солей карбалкоксигидразонов динитроформальдегида (III):



Убедительным доказательством направления процесса, по нашему мнению, служит выделение из I и II идентичных солей III. Обработкой III минеральными кислотами (конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl) в спирте или эфире получены кристаллические бесцветные, иногда окрашенные в светло-желтый цвет, вещества, которым на основании анализа и исследования свойств нами приписана структура карбалкоксигидразонов динитроформальдегида (IV):



В и.-к. спектре IVa, б имеются полосы поглощения, соответствующие антисимметричным (1575±2 см<sup>-1</sup>) и симметричным (1320±2 см<sup>-1</sup>) валентным колебаниям нитрогруппы. Гидразонное строение подтверждается наличием поглощения в области 1615—1630 см<sup>-1</sup> (C=N) и 3185—3328 см<sup>-1</sup> (NH). Интенсивное поглощение в области 1755—1800 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям карбонильной группы. Определение интегральной интенсивности полосы ν<sub>as</sub> нитрогруппы, равной 17000 л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>, свидетельствует о присутствии двух нитрогрупп (1).

Необычная реакция наблюдалась при действии сухого хлористого водорода на суспензию III в эфире. Нами были выделены и идентифицированы солянокислый пиперидин и карбалкоксигидразоны хлорнитроформальдегида (V). Образование последнего можно предположить как следствие последующего нуклеофильного замещения нитрогруппы в IV на галоид. Для проверки этого предположения в раствор IVa в эфире при комнатной температуре пропускали сухой хлористый водород и получили с высоким выходом Va. Подобное нуклеофильное замещение нитрогруппы на галоид ранее отмечалось одним из нас (2) при взаимодействии полинитроалканов с галогенидами металлов в среде дицоллярных апротонных растворителей. Поэтому были поставлены аналогичные опыты. Действительно, при действии KCl на раствор IVa в сухом диметилформамиде образуется с довольно высоким выходом Va. Совокупность полученных результатов позволяет



Таким образом, впервые получены карбалкоксигидразоны динитроформальдегида и доказано их строение. Последние легко обменивают нитрогруппу на атом галогена при действии на них сухого хлористого водорода хлорида калия в диметилформамиде.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
22 I 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Шляпочников, С. А. Шевелев и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1684.  
<sup>2</sup> В. И. Словецкий, Г. Х. Хисамутдинов, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1721.