

## НИТРОСОЕДИНЕНИЯ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ

С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, А. А. Дудинская

## ОГЛАВЛЕНИЕ

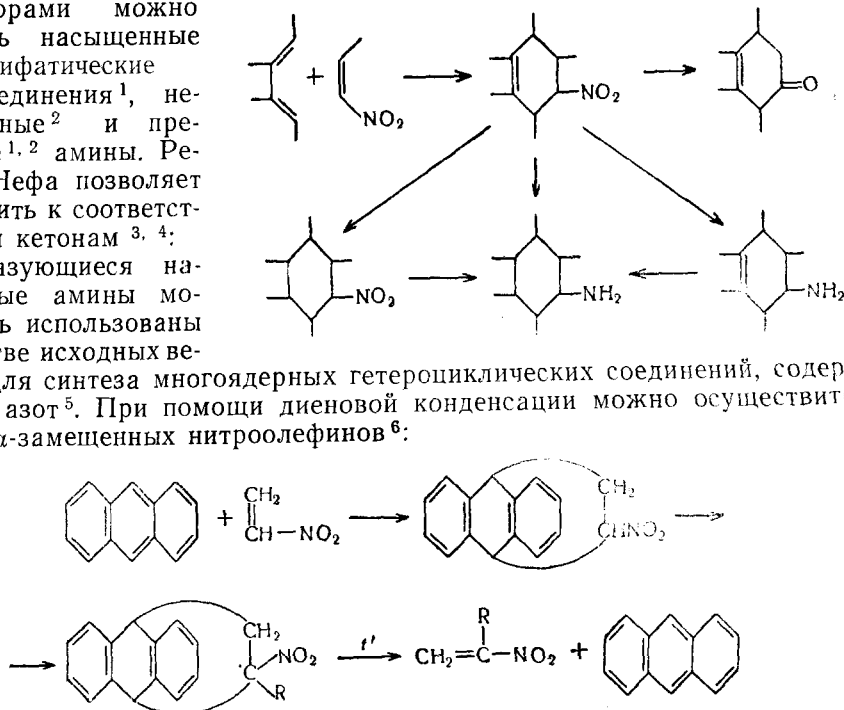
Введение	187
Обсуждение механизма реакции Дильса — Альдера	188
Нитродienes в диеновом синтезе	190
Нитрофилодиены в диеновом синтезе	192
Методы гидрирования и восстановления аддуктов	202

## ВВЕДЕНИЕ

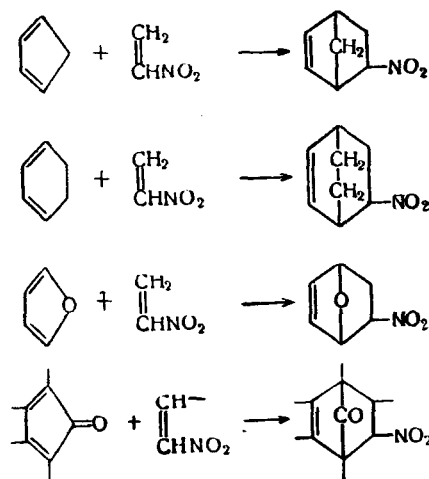
При рассмотрении материала, относящегося к диеновому синтезу нитросоединений, обращает на себя внимание тот факт, что введение в молекулу диена или диенофила нитрогруппы, сопряженной с двойной связью, резко изменяет их активность в условиях реакции Дильса — Альдера. Нитрофилодиены, нитрогруппы которых сопряжены с двойной связью, гораздо активнее вступают в конденсацию с диенами, чем обычные этиленовые соединения. Напротив, нитрогруппа оказывает пассивирующее влияние на диеновую систему и затрудняет вступление нитродienes в реакцию Дильса — Альдера.

При диеновой конденсации непредельных нитросоединений образуются аддукты, которые содержат в молекуле нитрогруппу и двойную связь, что делает возможным получать ряд интересных продуктов, синтез которых при помощи других методов невозможен или сильно затруднен. При восстановлении нитроаддуктов в различных условиях и с различными катализаторами можно получить насыщенные циклоалифатические нитросоединения<sup>1</sup>, непредельные<sup>2</sup> и предельные<sup>1,2</sup> амины. Реакция Нефа позволяет переходить к соответствующим кетонам<sup>3,4</sup>.

Образующиеся насыщенные амины могут быть использованы в качестве исходных веществ для синтеза многоядерных гетероциклических соединений, содержащих азот<sup>5</sup>. При помощи диеновой конденсации можно осуществить синтез  $\alpha$ -замещенных нитроолефинов<sup>6</sup>:

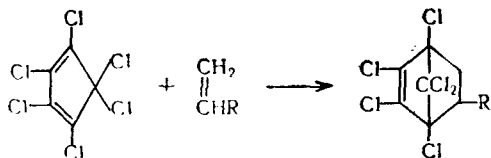


Диеновая конденсация может быть использована для получения бициклических нитросоединений, содержащих эндометиленовые<sup>1, 2, 3</sup>, эндоэтиленовые<sup>7</sup>, эндоокси-<sup>8</sup> и карбонильные мостики<sup>9</sup>:

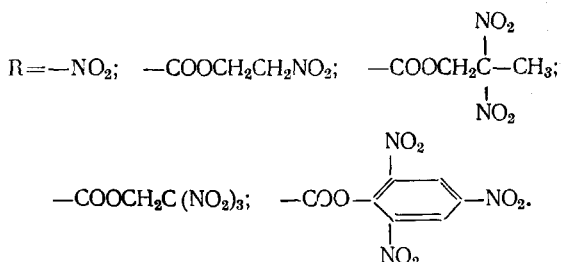


При конденсации *o*- или *m*-нитростиролов с гексахлорциклопентадиеном и восстановлении нитрогруппы в аддуктах до аминогруппы были получены соединения, обладающие инсектицидной активностью<sup>10</sup>.

Конденсация гексахлорциклопентадиена с нитроэтиленом, 2-нитроэтиловым, 2,2-динитропропиловым, 2,2,2-тринитроэтиловым и 2,4,6-тринитрофениловым эфирами акриловой кислоты приводит к получению аддуктов, обладающих инсектицидной активностью<sup>11</sup>:



где



В то же время, несмотря на большое число обзорных работ по диеновому синтезу, многие стереохимические вопросы и вопросы, интересные с точки зрения химических свойств аддуктов, полученных из непредельных нитросоединений, не были освещены в этих обзорах. Нам представлялось целесообразным обобщить литературу по этим вопросам.

В конце статьи прилагаются таблицы, включающие весь материал по диеновому синтезу нитродienes и нитрофилдиенов, описанный в литературе до начала 1959 года включительно.

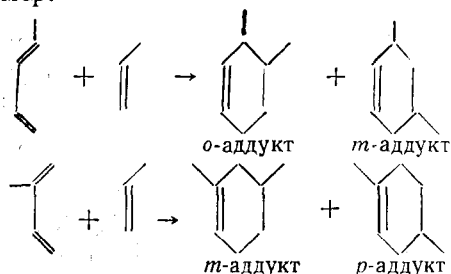
#### ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДИЛЬСА — АЛЬДЕРА

Несмотря на то, что по реакциям диенового синтеза накоплен большой экспериментальный материал и сделаны некоторые важные теоретические

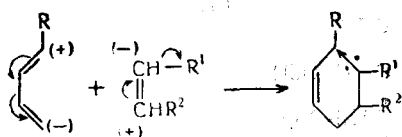
обобщения об их стерической направленности, в настоящее время еще не существует единого мнения о механизме диенового синтеза<sup>12-16</sup>.

При применении несимметричных аддендов возникает вопрос о взаимной ориентации компонентов, диена и филодиена.

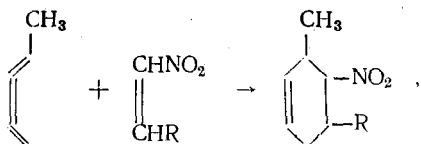
При применении 1- или 2-замещенного диена и монозамещенного олефина в каждом случае могут образоваться два различных по своей структуре аддукта, например:




На основании того, что при конденсации диенов  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$  (где  $\text{R}=\text{Alk}$ ,  $\text{OAlk}$ ,  $\text{Ar}$ ) с филодиенами  $\text{R}_2\text{CH}=\text{CHR}_3$  (где  $\text{R}_2=\text{COOH}$ ;  $\text{COOAlk}$ ;  $\text{CHO}$ ;  $\text{C}\equiv\text{N}$ ;  $\text{NO}_2$  . . . . .  $\text{R}_3=\text{H}$ ;  $\text{Alk}$ ;  $\text{Ar}$ ) авторам в большинстве случаев удавалось выделить только *o*-аддукт, а при конденсации диенов  $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CH}=\text{CH}_2$  с филодиенами  $\text{R}_2\text{CH}=\text{CHR}_3$  получаются в основном *p*-аддукты, был предложен ионный механизм реакции диенового синтеза, согласно которому анионоидный конец диеновой системы присоединяется к катионоидному концу диенофила, образуя биполярный ион, который быстро циклизуется в аддукт<sup>17-21</sup>:



В полном соответствии с этой точкой зрения находятся экспериментальные данные Катаева и Матвеевой, получивших при конденсации пиперилена с 1-нитроолефинами типа  $\text{NO}_2\text{CH}=\text{CHR}$  аддукты, в которых метильная и нитрогруппа расположены в орто-положении друг к другу<sup>22</sup>:



где  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ; . Согласно этому механизму,

при взаимодействии диенов, содержащих электроотрицательный заместитель в первом положении, с филодиенами, также содержащими электроотрицательный заместитель, должны были образовываться аддукты, в которых электроотрицательные заместители находятся в мета-положении друг к другу. Однако, в действительности образуются орто- и пара-изомеры. Это противоречие, по мнению некоторых авторов, можно объяснить тем, что диеновый синтез протекает в активном комплексе с открытой цепью, либо через промежуточное образование бирадикала и циклизацию последнего. Катаев<sup>21</sup>, используя данные работ Альдера, Шумахера и Вольфа<sup>23</sup>, а также Снайтера и Пуса<sup>24</sup> предлагает следующую схему диенового синтеза:

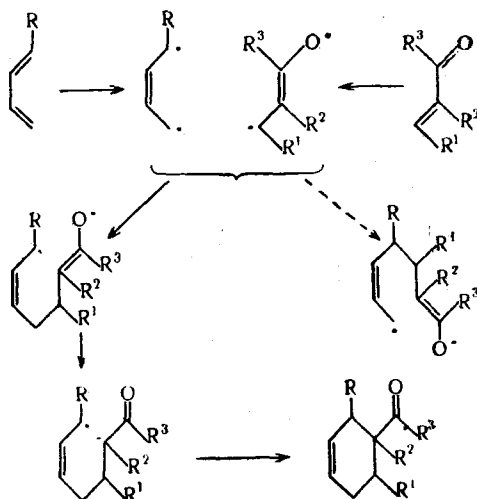
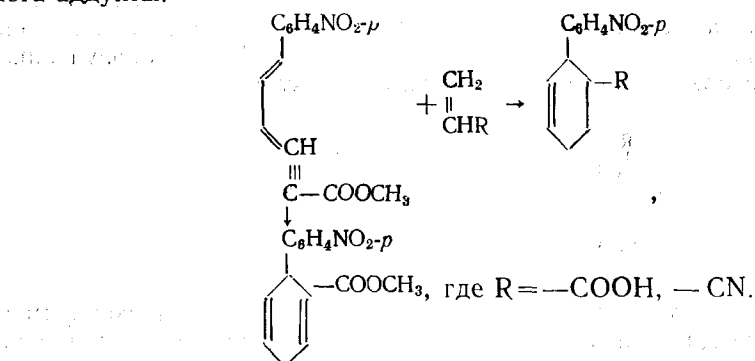


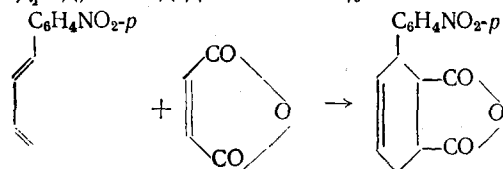
Схема Катаева согласуется с тем фактом, что при реакции 1-(*p*-нитрофенил)-бутадиена-1,3 с акриловой кислотой, акрилонитрилом и метиловым эфиром пропиоловой кислоты образуются орто-аддукты, в то время как согласно ионному механизму должны были бы образоваться мета-аддукты.



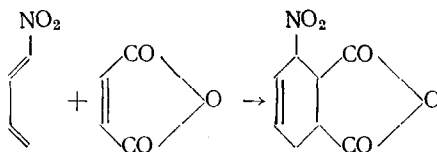
В настоящее время большинство исследователей склоняется к мнению, что реакция диенового синтеза протекает через переходный комплекс циклического строения. При определении направления течения реакции и взаимной ориентации диена и диенофила следует принимать во внимание, что электростатические факторы в начальном состоянии имеют второстепенное значение, тогда как более существенную роль играет сопряжение в переходном состоянии; наличие же заместителей приводит к тому, что может меняться разность энергий сопряжения в активном комплексе и в начальном состоянии, а это может сказаться на энергии активации<sup>25</sup>.

#### НИТРОДИЕНЫ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ

В своей работе Катаев обратил внимание на малую активность 1-(*p*-нитрофенил)-бутадиена-1,3 (выходы соответствующих аддуктов колебались в пределах 25—30%), только с таким активным филодиеном как малеиновый ангидрид, выход достигал 70%<sup>21</sup>:

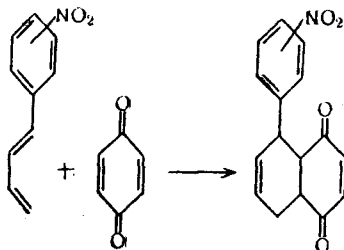


С целью более полного выяснения вопроса о влиянии нитрогруппы на диеновую систему Катаев<sup>21</sup> изучил конденсацию 1-нитробутадиена с малеиновым ангидридом, *p*-бензохиноном, акролеином, акрилонитрилом, диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты. Оказалось, что 1-нитробутадиен реагировал только с малеиновым ангидридом, причем выход полученного аддукта составлял лишь 4%.



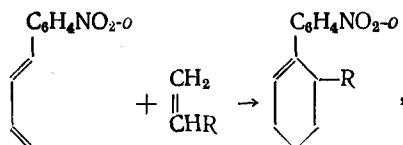
На основании экспериментальных данных Катаев<sup>21</sup> делает вывод, что  $\alpha$ ,  $\beta$ -двойная связь в 1-нитробутадиене-1,3 сильно дезактивирована и что дезактивирующее влияние нитрогруппы смягчается введением бензольного ядра между последней и диеновой системой, как например в 1-(*p*-нитрофенил)-бутадиена-1,3.

Реакцию 1-(*o*-нитрофенил)-бутадиена-1,3, 1-(*m*-нитрофенил)-бутадиена-1,3 и 1-(*p*-нитрофенил)-бутадиена-1,3 с *p*-бензохиноном осуществили Гольдберг и Скотт<sup>26</sup>:



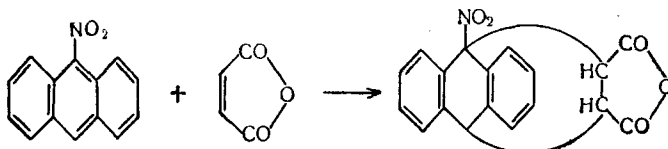
Полученные аддукты могут быть использованы в качестве **амебоцидов** и фунгицидов.

1-(*o*-Нитрофенил)-бутадиен-1,3 конденсируется с малеиновым ангидридом, акролеином и акриловой кислотой в соответствующие аддукты, причем из двух последних филодиенов образуются аддукты с орто-расположением заместителей<sup>27</sup>:

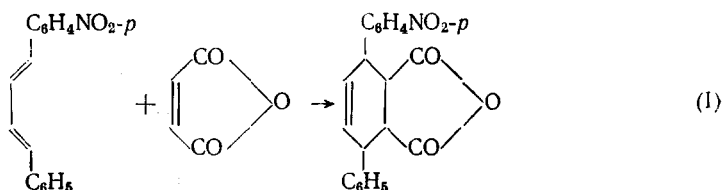


где  $R = -\text{CHO}$ ;  $-\text{COOH}$ .

Введение нитрогруппы в положение 9 антрацена также оказывает пассивирующее действие на вступление его в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом. Если сам антрацен при кипячении с малеиновым ангидридом в ксилоле в течение 10 минут дает аддукт с количественным выходом<sup>28</sup>, то аддукт из 9-нитроантрацена и малеинового ангидрида образуется с выходом 56% при 2-часовом кипячении компонентов в ксилоле<sup>29</sup>:



1-(*p*-Нитрофенил)-4-фенилбутadiен-1,3 реагирует с малеиновым ангидридом при нагревании (100°) без растворителя, давая аддукт (I) с количественным выходом<sup>30</sup>:

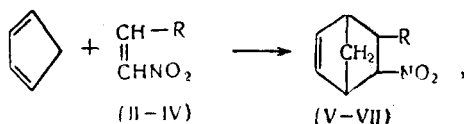


### НИТРОФИЛОДИЕНЫ В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ

Присутствие в филодиене нитрогруппы, сопряженной с двойной связью, облегчает, в противоположность диенам, диеновый синтез.

В реакции Дильса — Альдера в качестве филодиенов были использованы следующие непредельные нитросоединения: нитроэтилен и его гомологи и производные,  $\beta$ -нитростирол и его гомологи и производные и 1,1-динитроэтилен.

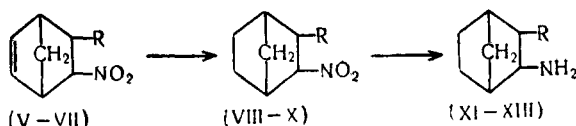
Конденсацию нитроолефинов (нитроэтилена, нитропропилена и нитроамилена) с цикlopentadiеном осуществили впервые Альдер с сотрудниками и на примере нитроэтилена показали, что эта конденсация протекает по схеме диенового синтеза<sup>1</sup>:



где (II)  $R=\text{H}$ ; (III)  $R=\text{CH}_3$ ; (IV)  $R=\text{C}_3\text{H}_7$ ; (V)  $R=\text{H}$ ; (VI)  $R=\text{CH}_3$ ; (VII)  $R=\text{C}_3\text{H}_7$ .

Строение полученных аддуктов было установлено путем превращения их в известные продукты.

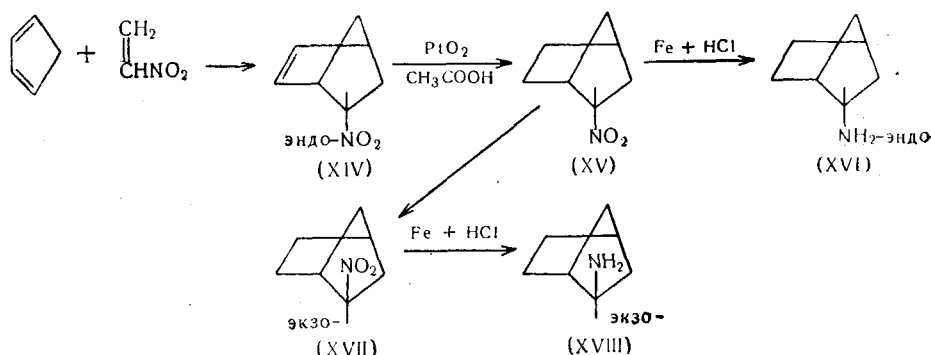
Нитроаддукты (V) (VI) и (VII) при гидрировании над окисью платины превращались в насыщенные нитросоединения (VIII), (IX) и (X), которые восстанавливались при помощи цинковой пыли или железа в соляной кислоте в насыщенные амины (XI) (XII) и (XIII):



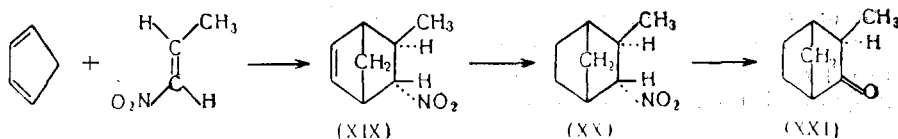
Амин (XI), полученный из нитроаддукта (V), оказался идентичным уже описанному в литературе энонорборнилиамину. Следовательно, (VIII) является 2-нитроборнилом, а аддукт (V) — 2-нитроборниленом, т. е. присоединение нитроэтилена к цикlopentadiену идет по схеме 1,4-присоединения. На примере аддукта (V) также было показано, что диеновый синтез с нитроолефинами протекает по правилу максимального «накопления двойных связей», сформулированному Альдером, а образующийся нитроаддукт обладает эндо-конфигурацией.

Сильное стереоспецифическое влияние нитрогруппы на ход диенового синтеза было подтверждено более поздней работой Робертса, Ли и Сандерса<sup>31</sup>. По их мнению<sup>31</sup>, при конденсации нитроэтилена с цикlopentadiеном образуется 90% аддукта с эндо-конфигурацией (XIV). Этот вывод был сделан на основании того, что при гидрировании аддукта (XIV) был получен эндо-2-нитроборнил (XV), превращающийся затем при восстановлении в эндо-норборнилиамин (XVI). Из эндо-2-нит-

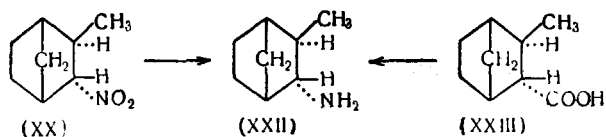
роборнила изомеризацией (нагревание с триэтиламино) был получен экзо-2-нитроборнил (XVII), который при восстановлении превращался в экзонорборниламмин (XVIII) <sup>31</sup>.



Для выяснения стерического расположения заместителей в продукте реакции нитропропилена и циклопентадиена Тамелен и Тиде <sup>32</sup> селективно гидрировали нитроаддукт (XIX) над окисью платины до (XX), с последующим превращением реакцией Нефа в кетон (XXI). Полученный кетон (XXI) оказался идентичным уже описанному в литературе 3-экзометилбицикло (2, 2, 2)-гептанону:

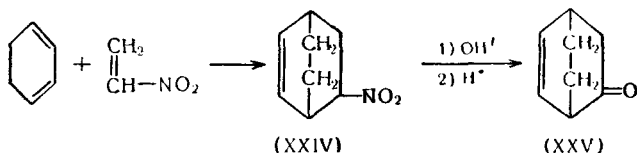


Для окончательного подтверждения экзо-расположения метильной группы нитроаддукт (XX) восстанавливался железом в уксусной кислоте до амина (XXII):

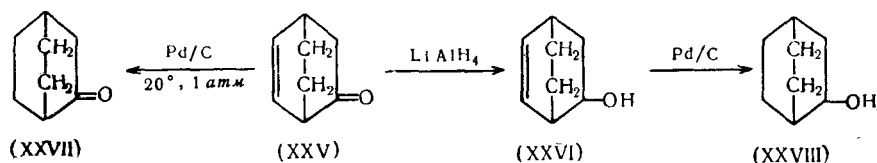


Амин (XXII) оказался идентичным амину, полученному реакцией Шмидта из 2-эндо-карбокси-3-экзо-метилбицикло-(1,2,2)-гептана (XXIII), конфигурация которого была точно известна <sup>32</sup>.

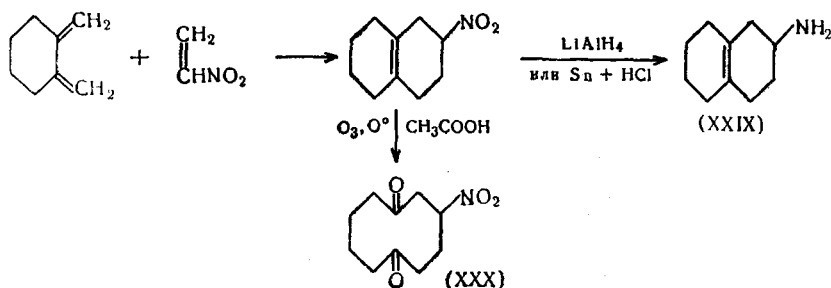
Интересный случай образования аддукта с эндоэтиленовым мостиком (XXIV) наблюдали Вилдман и Саундерс при кипячении смеси нитроэтилена с циклогексадиеном-1,3 <sup>7</sup>:



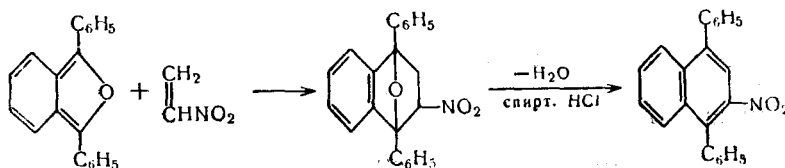
Аддукт затем был подвергнут реакции Нефа, а образовавшийся непредельный кетон (XXV) превращен в непредельный спирт (XXVI), последние были гидрированы в насыщенные соединения (XXVII) и (XXVIII) <sup>7</sup>:



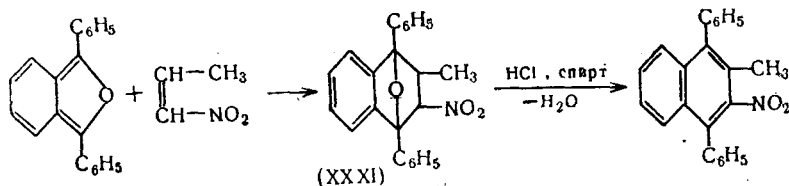
Очень энергично протекает реакция нитроэтилена с 1,2-диметиленциклогексаном и при этом образуется 2-нитро-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-нафталин с выходом 85%, который был восстановлен при помощи  $LiAlH_4$  или  $Sn + HCl$  в ненасыщенный амин (XXIX), а при действии озона окислен до 3-нитроциклодекандиона-1,6 (XXX) <sup>33</sup>



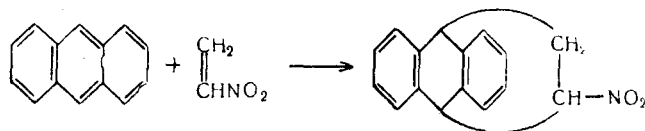
Нитроэтилен реагирует с 1,3-дифенилизобензофураном с саморазогреванием и с количественным выходом образует аддукт, который дегидратируется при нагревании со спиртовым  $HCl$ , превращаясь в 1,4-дифенил-2-нитронафталин <sup>8</sup>:



При взаимодействии 1-нитропропилена-1 с 1,3-дифенилизобензофураном образуются два стереоизомерных аддукта (XXXI) с т. пл. 188—189° и 157°, из которых только высокоплавкий изомер отщепляет воду под влиянием спиртового  $HCl$  <sup>8</sup> с образованием ароматической системы:

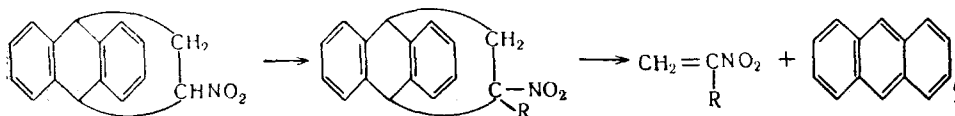


Клагер осуществил конденсацию нитроэтилена с антраценом путем нагревания раствора компонент в орто-дихлорбензоле при 145—150° в течение 45 минут:



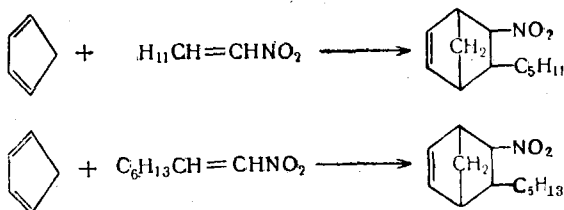


Полученный аддукт был использован для синтеза нитроолефинов<sup>6</sup>:

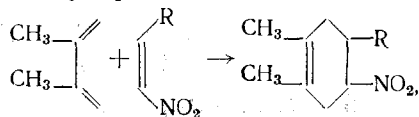


где  $R = \text{CH}_2\text{OSOCOSH}_3$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSOCOSH}_3$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ .

Природа нитроолефина оказывает заметное влияние на ход диенового синтеза. Так, например, нитроэтилен способен присоединяться к циклопентадиену при комнатной температуре (с выходом 67%)<sup>3</sup>, в то время как гомологи нитроэтилена: 1-нитрогептен и 1-нитрооктен конденсируются с циклопентадиеном только при 100°<sup>34</sup>:

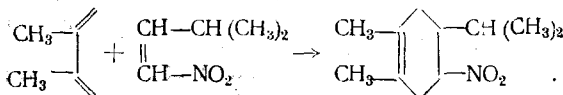


По данным Драке и Росса<sup>35</sup> 2,3-диметилбутadiен-1,3 примерно с одинаковой легкостью вступает в конденсацию с 1-нитроолефинами, независимо от их молекулярного веса:

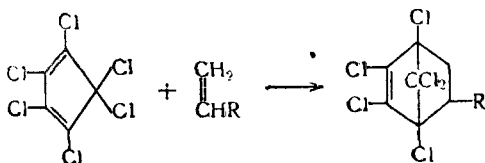


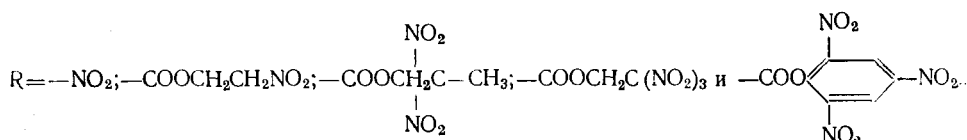
где  $R = -\text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ .

Однако, если непосредственно у двойной связи нитроолефина находится пространственно-объемистый радикал ( $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ), конденсация с 2,3-диметилбутadiеном-1,3 сильно затруднена и выход аддукта в сравнимых условиях падает<sup>35</sup>:



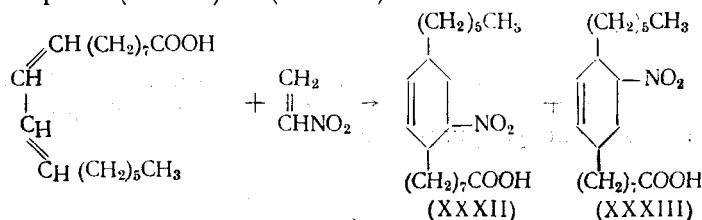
В некоторых случаях пространственные затруднения играют настолько большую роль, что в обычных условиях не удается осуществить диеновый синтез. Так, например, оказалось, что при конденсации гексахлорциклопентадиена с непредельными нитросоединениями строения  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (где  $R = \text{NO}_2$ ,  $\text{COOR}'\text{NO}_2$ ) и  $\text{NO}_2\text{CH}=\text{CHR}'$  (где  $R' = \text{алкил}$ , арил,  $\text{COOCH}_3$  и  $\text{CN}$ ) нитрофилодиены второго типа не образуют аддуктов с гексахлорпентадиеном даже при нагревании компонент выше 100° в течение 20—30 часов<sup>11</sup>. В то же время гексахлорциклопентадиен конденсируется с нитрофилодиенами типа  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , образуя соответствующие аддукты с хорошими выходами<sup>11</sup>. С другой стороны, циклопентадиен, как это указывалось выше, довольно легко вступает в конденсацию с нитроолефинами  $\text{CH}(\text{NO}_2)=\text{CHR}$  (где  $R = \text{алкил}$ , арил).





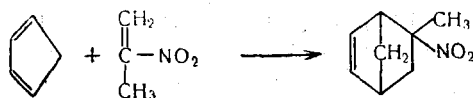
Пространственные затруднения, оказывающие такое большое влияние на конденсацию гексахлорциклопентадиена с нитрофилодиенами  $NO_2CH=CHR''$ , очевидно, складываются в основном из двух факторов. Во-первых, *транс*-расположение заместителей в нитрофилодиене<sup>32</sup> должно затруднять конденсацию их с диенами, поскольку диеновый синтез рассматривают исключительно как *цис*-присоединение. Другим фактором является наличие пространственно-объемистых атомов хлора в положении 5 гексахлорциклопентадиена, что, в свою очередь, затрудняет его конденсацию с филодиенами<sup>36</sup>.

В случае конденсации нитроэтилена с диенами, замещенными различными алкильными радикалами в положениях 1 и 4, следует ожидать образования двух структурноизомерных аддуктов. И действительно, в результате конденсации нитроэтилена с 9,11-октадекадиеновой кислотой (влияние  $-COOH$  можно исключить) удалось выделить мета- и орто-изомеры<sup>37</sup> (XXXII) и (XXXIII)



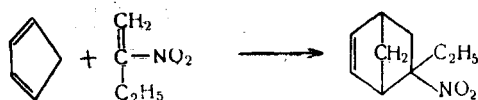
Один изомер, имеющий т. п.  $85-90^\circ$ , был выделен с выходом 16,2%, другой жидкий изомер ( $n_D^{30}=1,4870$ ) — с выходом 25,2%. Авторы не изучали вопрос какому из двух полученных изомеров соответствует та или иная приведенная структурная формула.

Взаимодействие нитроолефинов с диенами определяется относительной активностью нитроолефинов в реакции диенового синтеза и их способностью к полимеризации. 2-Нитроалкены-1, например 2-нитропропилен-1, менее реакционноспособны, чем 1-нитроолефины, и реагируют с циклопентадиеном только при многочасовом нагревании при  $100^\circ$ , причем необходима тщательная предварительная очистка нитроолефинов и наличие ингибитора полимеризации. Выходы соответствующих аддуктов невелики (30—40%)<sup>38</sup>.

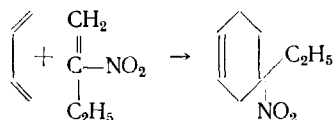


На примере 2-нитробутилена-1 изучалась конденсация с циклопентадиеном, бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном<sup>39</sup>; оказалось, что 2-нитробутилен-1 реагирует легче с циклическим диеном, чем с ациклическими диенами, в то время как 1-нитроамилен-1 одинаково легко конденсируется с обоими классами диенов, давая аддукты с хорошими выходами<sup>1</sup>.

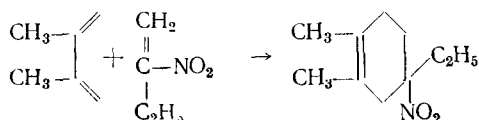
Конденсация 2-нитробутилена-1 с циклопентадиеном в автоклаве при  $100-115^\circ$  в присутствии гидрохинона проходит за три часа с выходом 61%<sup>39</sup>:



Аддукт бутадиена и 2-нитробутилена-1 образуется с выходом 37% при нагревании смеси компонент в автоклаве при 120—130° в течение 4 часов<sup>39</sup>:

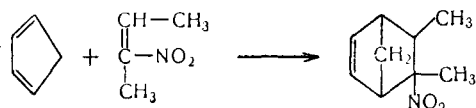


Реакция 2-нитробутилена-1 с 2,3-диметилбутадиеном проходила быстрее, чем с бутадиеном (в тех же условиях за 2 часа). Выход продукта реакции 40%<sup>39</sup>:

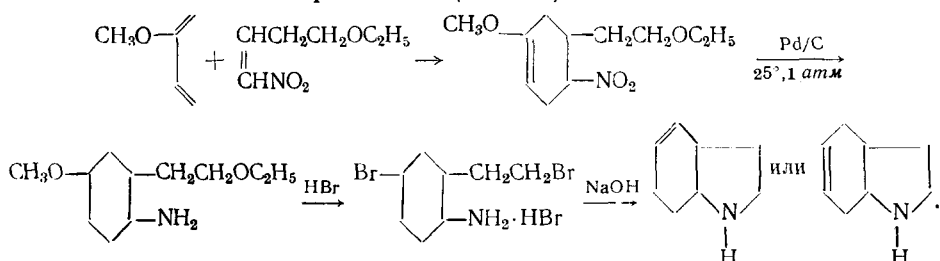


В одной из своих работ Найтингейл и Джейнс<sup>40</sup> указывают, что все попытки конденсировать 2-нитроалкены-2 с циклопентадиеном оказались неудачными: 2-нитро—4-этилгексен-2, 2-нитро-4-этилпентен-2 и 3-нитрогексен-3 к цикlopентадиену не присоединялись.

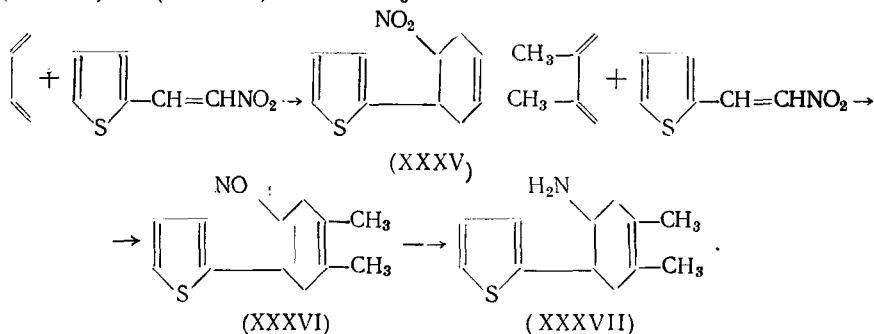
Однако позже, другим авторам<sup>38</sup> удалось осуществить конденсацию 2-нитробутилена-2 с цикlopентадиеном. Реакция проходила при нагревании (~100°) в течение 5 часов. Выход соответствующего нитроаддукта 41%:



Драке и Росс<sup>5</sup> изучили конденсацию 2-метоксибутадиен-1,3 с 4-этоксигексен-1-нитробутиленом-1 и полученный аддукт (XXXIX) использовали для синтеза гексагидроиндола (XXXIV).

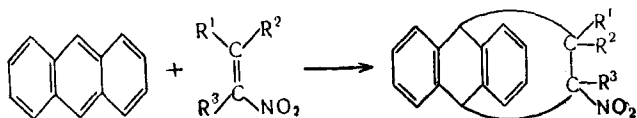


2(α-Тиенил)-нитроэтилен конденсировался с бутадиеном и с 2,3-диметилбутадиеном в одинаковых условиях (140°, в автоклаве, 6 часов); выходы аддуктов (XXXV) и (XXXVI) 61 и 84% соответственно<sup>39</sup>:

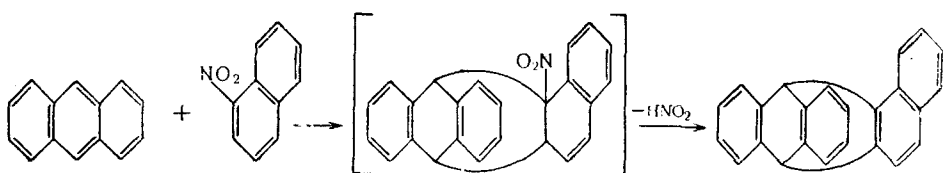


Последний нитроаддукт может быть восстановлен при помощи LiAlH<sub>4</sub> до ненасыщенного амина (XXXVII).

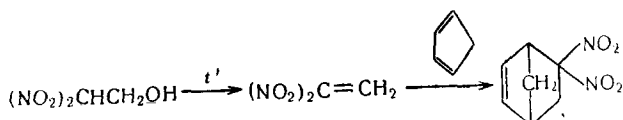
При конденсации антрацена с нитроолефинами типов:  $\text{RCH}=\text{CHNO}_2$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ),  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{NO}_2$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ),  $\text{RCH}=\text{C}(\text{R})\text{NO}_2$  ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ) и  $\text{RRC}=\text{CHNO}_2$  ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ), было обнаружено, что нитроолефины последних двух типов значительно труднее вступают в реакцию <sup>41</sup>:



Хурд и Джуэль <sup>42</sup> осуществили конденсацию антрацена с 1-нитронафталином при 300°, причем образующийся аддукт в условиях реакции отщепляет молекулу азотистой кислоты и превращается в 7,12-дигидро-7,2-о-бензобенз(*a*) антрацен:



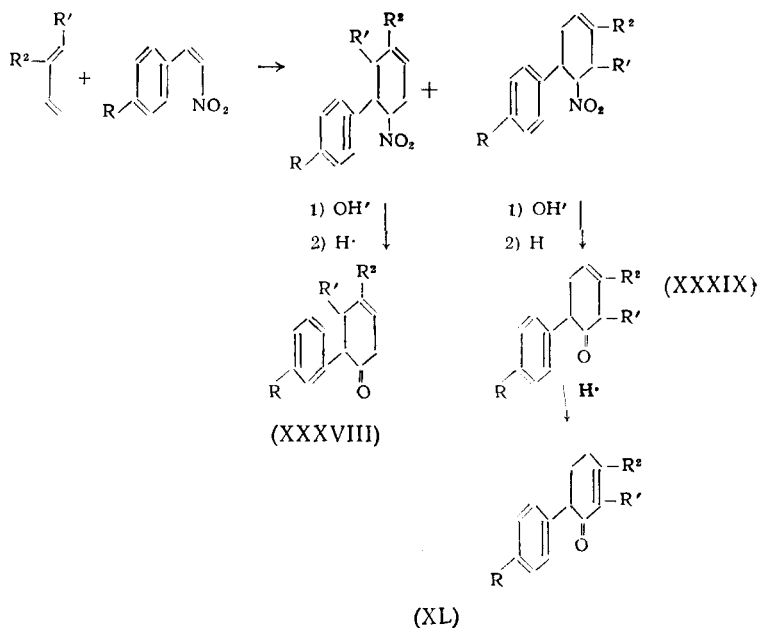
Интересный случай образования гем-динитроаддукта описали Гольд, Хамел и Клагер <sup>43</sup>. При нагревании смеси цикlopentadiена и 2,2-динитроэтанол-1 в хлорбензоле они получили 1,1-динитробицикло-(1,2,2)-гептен-3. Авторы справедливо предполагают, что динитроэтанол в условиях реакции гидратируется до 1,1-динитроэтилена, а последний конденсируется с цикlopentadiеном:



Наиболее подробно в диеновом синтезе изучено поведение  $\beta$ -нитростирола, а также его гомологов и производных, которые конденсировались с бутадиеном, 2-этоксибутадиеном, пипериленом, изопреном, 1,4-диметилбутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном, 2,3-дифенилбутадиеном, 1,4-дифенилбутадиеном, цикlopentadiеном, 3,4-дифенил-2,5-диметилциклопентадиен-2,4-оном, 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиен-2,4-оном-1, циклогексадиеном, фелландреном, 2-винилциклогексеном, бициклогексенилом, метилантроном, антраценом, 1,3-дифенилизобензофураном, 1,3-дифенил-5,6-диметилизобензофураном; с фураном, сильваном и 2,5-диметилфураном.  $\beta$ -нитростирол в реакцию не вступает <sup>4,41,44-53</sup>.

При конденсации бутадиенов, замещенных в положении 1 или 2, с  $\beta$ -нитростиролом или его производными образуются два изомера (исключением является 2-этоксибутадиен, который при реакции с  $\beta$ -нитростиролом дает только один изомер) <sup>4</sup> (см. схему на стр. 199).

При реакциях с изопреном и пипериленом образуется смесь изомеров. В случаях б) и г), т. е. при конденсации изопрена (случай б) и пиперилена (случай г) с  $\beta$ -нитростиролом, относительные количества изомеров устанавливались по соотношению образовавшихся из них по реакции Нефа кетонов (XXXVIII) и (XXXIX). Кетон (XXXIX) под влиянием кислоты изомеризуется в сопряженный кетон (XL).

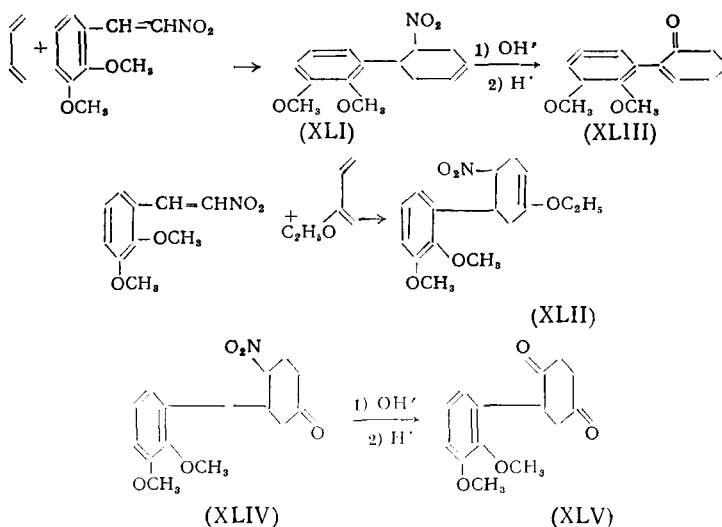


случай а)  $R=R'=H$ ;  $R^2=OC_2H_5$ ; случай б)  $R=R'=H$ ;

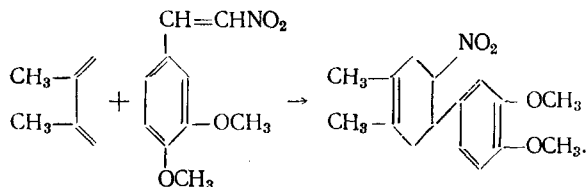
$R^2=CH_3$ ; случай в)  $R=OCH_3$ ;  $R'=H$ ;  $R^2=CH_3$ ; случай г)  $R=R^2=H$ ;  $R'=CH_3$ .

Конденсация бутадиена с  $\beta$ -нитростиролом, а также его производными (*m*-метокси- $\beta$ -нитростиролом, с *p*-метокси- и *o*, *m*-диметокси- $\beta$ -нитростиролом) в толуоле, при  $100^\circ$ , в течение 48 часов приводит к получению аддуктов с выходом 82—100% (см. табл. 3) <sup>45</sup>.

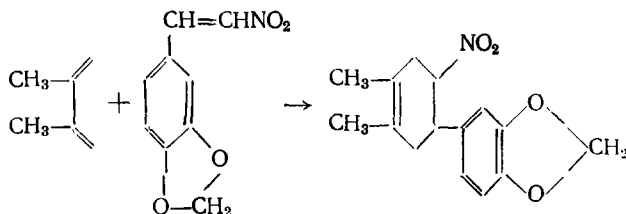
Балтроп и Николсон <sup>47</sup>, исследуя пути синтеза промежуточных продуктов для получения веществ морфинового ряда, провели конденсацию 2,3-диметокси- $\beta$ -нитростирола с бутадиеном и 2-этоксибутадиеном при  $200^\circ$  в течение 15 часов, используя в качестве растворителя ксилол. Синтезированные аддукты (XLI) и (XLII) они подвергали ряду превращений с целью получения соответствующих кетонов (XLIII), (XLIV) и (XLV):



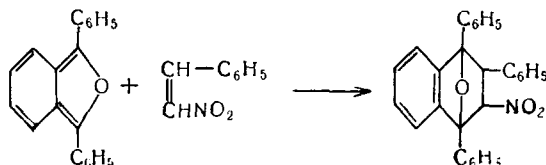
В 1939 г. была описана конденсация 2,3-диметилбутадиена с 3,4-диметокси- $\beta$ -нитростиролом, которая проводилась нагреванием в запаянной трубке в растворе ксилола при 175—180° в течение 10 часов<sup>48</sup>; выход аддукта 80 %



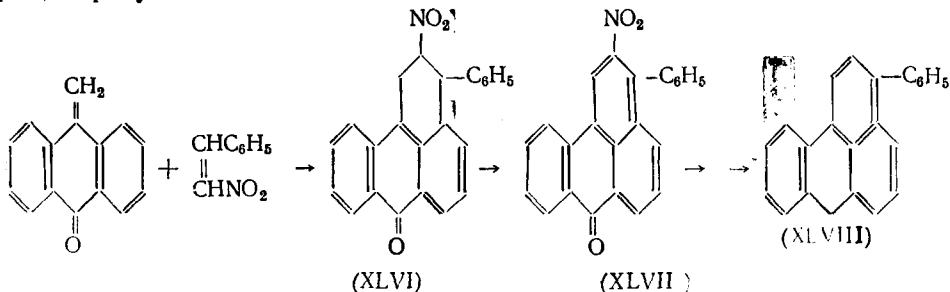
В аналогичных условиях 3,4-метилендиокси- $\beta$ -нитростирол конденсируется с 2,3-диметилбутадиеном, образуя соответствующий аддукт с выходом 70 %<sup>48</sup>:



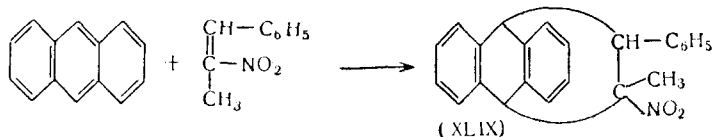
$\beta$ -Нитростирол с количественным выходом образует аддукт с 1,3-дифенилизобензофураном при кипячении в растворе этанола в течение 3 часов<sup>46</sup>:



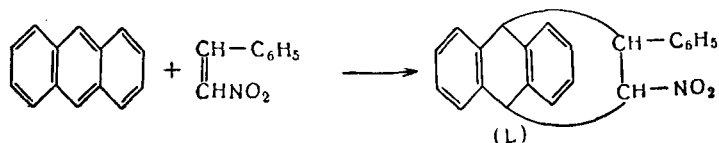
Присоединение  $\beta$ -нитростирола к метилантронну открыло путь к получению поликонденсированных систем. Образовавшийся в результате этой конденсации аддукт (XLVI) дегидрировался с образованием полициклической системы (XLVII), нитрогруппа которой восстанавливалась, диазотировалась бутилнитритом в уксусной кислоте и последующим разложением диазосоединения спиртом замещалась на водород, образуя соединение XLVIII<sup>44, 46</sup>:



При кипячении раствора  $\beta$ -метил- $\beta$ -нитростирола и антрацена в *o*-дихлорбензоле был получен с низким выходом (1,4 %) соответствующий аддукт (XLIX)<sup>41</sup>:

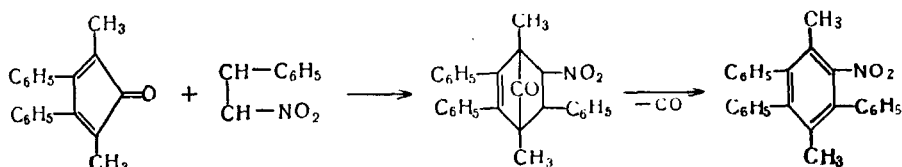


Вместе с тем,  $\beta$ -нитростирол конденсируется с антраценом, давая аддукт с хорошим выходом<sup>41</sup>:

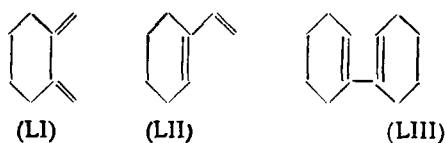


Резкое уменьшение выхода аддукта (XLIX) по сравнению с выходом аддукта (L), вероятно, можно отнести на счет пространственных затруднений.

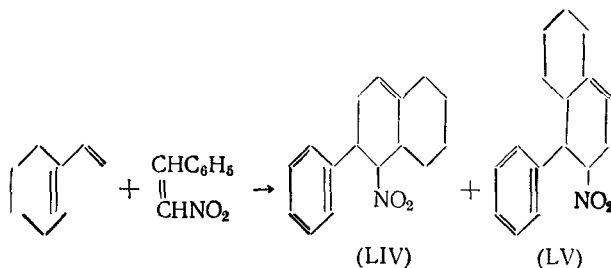
С целью получения полизамещенных фенилбензолов  $\beta$ -нитростирол конденсировался с 3,4-дифенил-2,6-диметилциклопентанон-2,5-оном-1<sup>9</sup>:



Альдер в одной из своих работ указал, что в качестве диенов могут быть использованы алициклические соединения, у которых обе двойные связи являются семициклическими (LI), а также винилцикланы (LII) и бицикланы (LIII)<sup>1</sup>:

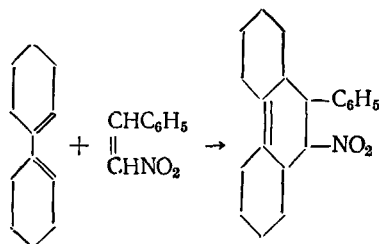


В случае конденсации винилциклогексена с  $\beta$ -нитростиролом возможно образование двух структурных изомеров (LIV) и (LV)<sup>48</sup>:

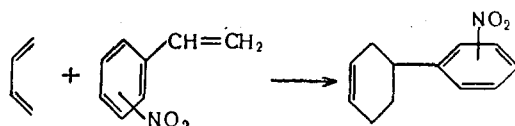


По мнению авторов, образование первого является более вероятным<sup>48</sup>.

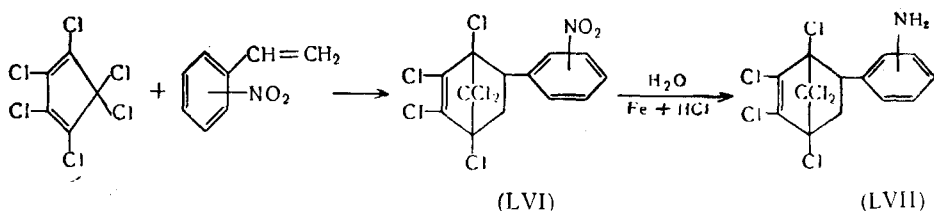
Бергман с сотрудниками<sup>49</sup> осуществили конденсацию  $\beta$ -нитростирола с бициклогексением и получили ожидаемый продукт реакции с выходом 95%<sup>50</sup>:



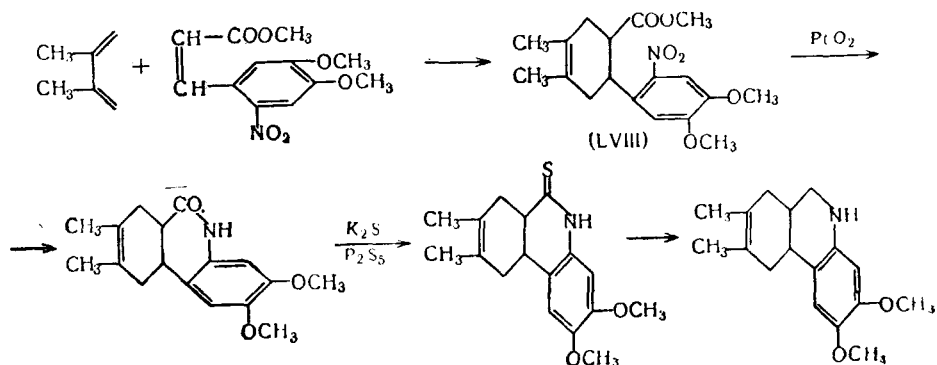
В качестве нитроолефинов изучались также изомерные орто-, мета- и пара-нитростирола, которые при конденсации с бутадиеном давали соответствующие аддукты с выходами 44—60%<sup>50</sup>:



По данным американского патента<sup>10</sup>, нитроаддукты (LVI), полученные из орто- или мета-нитростирола и гексахлорциклопентадиена при восстановлении образуют ненасыщенные амины (LVII), являющиеся фунгицидами:



Сугачева, Кадама и Хара<sup>51</sup> конденсировали 2,3-диметилбутadiен с метиловым эфиром 3,4-диметокси-6-нитрокоричной кислоты, причем был получен аддукт (LVIII) и изучены его превращения:



#### МЕТОДЫ ГИДРИРОВАНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ АДДУКТОВ

Аддукты, образующиеся при конденсации нитроолефинов с диенами, содержат нитрогруппу и двойную связь и потому при гидрировании аддукта имеется возможность получения трех различных продуктов: насыщенного нитросоединения, ненасыщенного и насыщенного аминов. Так как синтез всех этих продуктов играет важную роль при доказательстве конфигурации получаемых продуктов, мы сочли целесообразным включить в обзор методы селективного гидрирования образующихся аддуктов.

На ряде примеров<sup>52</sup> было установлено, что при гидрировании над скелетным никелевым катализатором  $\text{NO}_2$ -группа восстанавливается до аминогруппы при более низкой температуре, чем двойная связь. Так, например, аддукт, полученный из бутadiена и  $\beta$ -нитростирола, гидрировался при 200 атм в интервале от 50 до 75°. На основании анализа продуктов гидрирования было выяснено, что в интервале от 50 до 75° образуется смесь насыщенного (LIX) и ненасыщенного (LX) аминов, в то время как при 75° нитроаддукт нацело превращается в насыщенный амин (LXI):

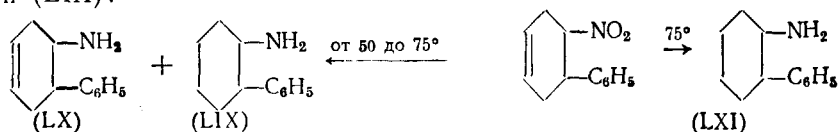
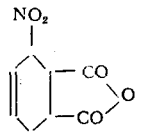
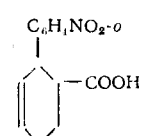
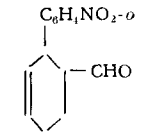
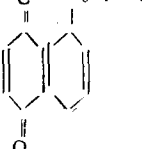
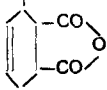
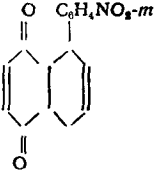
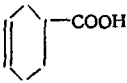
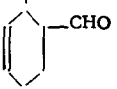
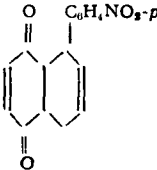




ТАБЛИЦА 1  
Диеновый синтез с участием нитродиенов

Диен	Филодиен	Аддукт	Условия реакции	Константы аддукта	Выход, %	Ссылки на литературу
1-Нитробутадиен-1,3	Акрилонитрил	—	90—100°	—	0	21
1-Нитробутадиен-1,3	Акролеин	—	90—100°	—	0	21
1-Нитробутадиен-1,3	Бензохинон	—	90—100°	—	0	21
1-Нитробутадиен-1,3	Диметилловый эфир ацетилен-дикарбоновой к-ты	—	90—100°	—	0	21
1-Нитробутадиен-1,3	Малеиновый ангидрид		90—100°	—	4	21
1-Нитробутадиен-1,3	Нафтохинон	—	90—100°	—	0	21
1-( <i>o</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Акриловая кислота		18 часов при кипении	Т. пл. 141°	78	27
1-( <i>o</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Акролеин		5 часов при кипении	Т. пл. 46° Т. кип. 100°/10мм	55	27
1-( <i>o</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	<i>p</i> -Бензохинон		48 часов без нагревания в ацетоне	Т. пл. 93—97°	—	28

Диен	Филоднен	Аддукт	Условия реакции	Константы аддукта	Выход, %	Ссылки на литературу
1-( <i>o</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Малеиновый ангидрид	$C_6H_4NO_2-o$ 	15 минут, 80° в бензоле	Т. пл. 215°	колич.	27
1-( <i>m</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	<i>p</i> -Бензохинон	$C_6H_4NO_2-m$ 	48 часов без нагревания в ацетоне	Т. пл. 120—124°	—	26
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Акриловая кислота	$C_6H_4NO_2-p$ 	Кипячение в ксилоле 2 часа в атмосфере азота	Т. пл. 111—114°	25—35 71	21 55
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Акролеин	$C_6H_4NO_2-p$ 	—	—	25—35	21
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	<i>p</i> -Бензохинон	$C_6H_4NO_2-p$ 	48 часов без нагревания в ацетоне	Т. пл. 170—174°	16	21 26


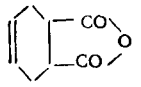
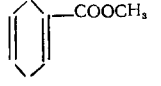
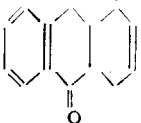
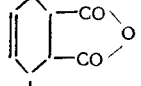
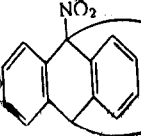
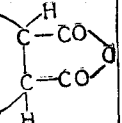
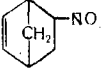
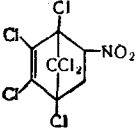
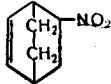

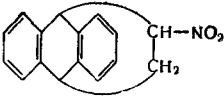
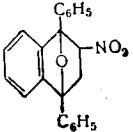
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	1,4-Диоксо-5-( <i>p</i> -нитрофенил)-1,4,4а,5,8,8а-гексагидрофталин	$n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$	—	—	8	21
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Малеиновый ангидрид	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ 	15 мин., 70°	Т. пл. 170,9—172°	70	21 56
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Метилловый эфир пропионовой кислоты	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ 	—	—	25—35	21
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-бутадиен-1,3	Нафтахинон	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$ 	—	—	40	21
1-( <i>p</i> -Нитрофенил)-4-фенил-бутадиен-1,3	Малеиновый ангидрид	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}p$  $\text{C}_6\text{H}_5$	2 часа, 100°	—	колич.	30
9-Нитроантрацен	Малеиновый ангидрид	 	В ксилоле 2 часа при кипении	Т. пл. 244—245°	56	29

ТАБЛИЦА 2  
Диеновый синтез с участием нитрофилодиенов, кроме *p*-нитrostирола

Диен	Филодиен	Аддукт	Условия реакции	Константы аддукта	Выход в %	Ссылки на литературу
Цикlopентадиен	Нитроэтилен		В запаянной трубке 8 час. 105—100° в эфире В бензоле при 18—20°	Т. кип. 70—90° (15 мм) 92—94°/8 мм	67	1 3
Гексахлорциклопентадиен	Нитроэтилен		В хлорбензоле 14 час., 100—102°, в присутствии ледяной CH <sub>3</sub> COOH	Т. пл. 160—161,5°	73	11
Циклогексадиен-1,3	Нитроэтилен		Кипячение 1 час	Т. кип. 85—87°/1 мм	33	7
1,2-Диметиленициклогексан	Нитроэтилен		В эфире смешение при охлаждении, а затем 2 часа при кипении	Т. кип. 128—129°/5 мм	85	33
Антрацен	Нитроэтилен		В бензоле 8 час., 110°. В <i>o</i> -дихлорбензоле 45 мин., 145—150°	Т. пл. 113—114°	76 71	6 39, 41
1,3-Дифенилизобензофуран	Нитроэтилен		В CHCl <sub>3</sub> при 20°	Т. пл. 178°	99	8

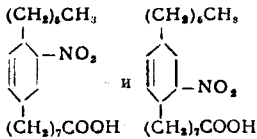

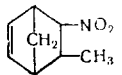
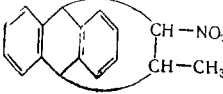
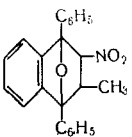
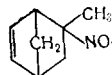
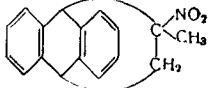
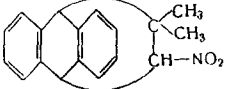
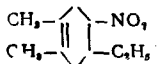
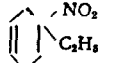
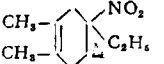
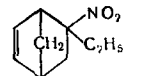
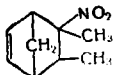
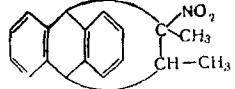
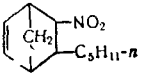
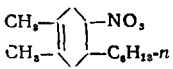
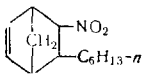
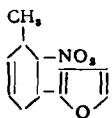
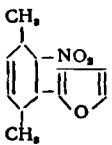
Октадекадиен-9,11-овая-1 кислота	Нитроэтилен		В бензоле нагревание 48 час. в запаянной трубке	Т. пл. 85—90° и жидкий $n_D^{20}$ 1,4830	16,2 25,2	37
2,3-Диметилбутадиен-1,3	1-Нитропропилен		В ацетонитриле 8 час. Без растворителя	Т. кип. 71°/0,6 мм	68,5 72	35
Гексахлорциклопентадиен	1-Нитропропилен	—	20—30 час., 100—120°	—	0	11
Циклопентадиен	1-Нитропропилен		В ледяной $\text{CH}_3\text{COOH}$ 8 час., 113° В ледяной $\text{CH}_3\text{COOH}$ при 40—50°	Т. кип. 94—95°/1 мм 91,5—92,5°/ 11—12 мм	55 59	1 32
Антрацен	1-Нитропропилен		В <i>o</i> -дихлорбензоле 45 мин. при кипении	Т. пл. 122,5—123,5°	62	41
1,3-Дифенилизобензофуран	1-Нитропропилен	 два стереоизомера	В $\text{CHCl}_3$ 5 час. при 20°	Т. пл. 188—189° и 157°	41	8
Циклопентадиен	2-Нитропропилен		В уксусной кислоте при 98° В автоклаве 90 мин.	Т. пл. 104° 84—86° Т. кип. 105—110° 18 мм	27 34	38 39
Гексахлорциклопентадиен	2-Нитропропилен	—	20—30 час., 100—120°	—	0	11

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Диен	Филодиен	Аддукт	Условия реакции	Константы аддукта	Выход в %	Ссылки на литературу
Антрацен	2-Нитропропилен		В бензоле 12 час. 110° в запаянной трубке	Т. пл. 152—153,5°	19	41
Антрацен	2-Метил-1-нитропропилен		В о-дихлорбензоле 4 часа при кипении	Т. пл. 147,5—151,5°	0,6	41
2,3-Диметилбутадиен-1,3	1-Нитробутилен-1		В ацетонитриле 16 час. при кипении	Т. кип. 105°/4 мм	77,5	35
Бутадиен-1,3	2-Нитробутилен-1		В автоклаве 4 часа, 120—130°	Т. кип. 82—84°/5 мм	37	39
2,3-Диметилбутадиен-1,3	2-Нитробутилен-1		В автоклаве 2 часа, 140°	Т. кип. 94—94,5°/8 мм	40	39
Циклопентадиен	2-Нитробутилен-1		В автоклаве 3 часа, 103—115°	Т. кип. 79°/5 мм	61	39
Циклопентадиен	2-Нитробутилен-2		5 часов, 100°	Т. пл. 84,5—86,5° Т. кип. 65°/2 мм	41	38
Антрацен	2-Нитробутилен-2		В о-дихлорбензоле 3,25 часа при кипении	Т. пл. 130,5—132,5°	0,4	41

2,3-Диметоксибутадиен-1,3	4-Этоксн-1-нитробутилен-1		В ацетонитриле 34 часа при кипении В ацетонитриле 40 часов при кипении	Т. кип. 112—114°/1 мм	69 80,5	35
2-Метоксибутадиен-1,3	4-Этоксн-1-нитробутилен-1		В ацетонитриле 6 час., 100°	Т. кип. 137—138°/2 мм	52—53	5
2,3-Диметилбутадиен-1,3	1-Нитроизопентен-1		В ацетонитриле 16 час., при кипении, нагревание 16 часов при 100°	Т. кип. 105°/3 мм	31,5 35	35
Бутадиен-1,3	1-Нитропентен-1		В запаянной трубке 6 час., 100—110°	Т. кип. 118°/11 мм	—	1
Пиперилен	1-Нитропентен-1		15 час., 150°	Т. кип. 108—110°/6 мм	70	22
2,3-Диметилбутадиен-1,3	1-Нитропентен-1		В запаянной трубке 6 час., 100—110° 24 часа, 100°	Т. кип. 146—147°/12 мм Т. кип. 113—114°/5 мм	— 69,5	1 35
Циклопентадиен	1-Нитропентен-1		В бензоле при 105—110° в запаянной трубке	Т. кип. 122—125°/1 мм	72	1
2,3-Диметилбутадиен-1,3	1-Нитроизогексен-1		В ацетонитриле 32 часа при кипении, 32 часа при 100°	Т. кип. 115—116°/3 мм	68,5 65	35
2,3-Диметилбутадиен-1,3	1-Нитрогексен-1		33 часа, 100°	Т. кип. 124—126°/3 мм	73	35
2,3-Диметилбутадиен-1,3	1-Нитрогептен-1		В ацетонитриле 32 часа при кипении	Т. кип. 129—130°/3 мм	65	35

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Диен	Филлодиен	Аddit	Условия реакции	Константы аддукта	Выход в %	Ссылки на литературу
Циклопентадиен	1-Нитрогептен-1		5 часов, 100°	Т. кип. 122—123°/5 мм	66	34
2,3-Диметилбутадие	1-Нитрооктен-1		24 часа, 100°	Т. кип. 116°/0,3 мм	77—78	35
Циклопентадиен	1-Нитрооктен-1		4 часа, 100°	Т. кип. 103°/0,5 мм	33	34
Гексахлорциклопентадиен	Метилый эфир-нитроакриловой кислоты	—	20—30 час., 100—120°	—	0	11
Гексахлорциклопентадиен	Нитрил β-нитроакриловой кислоты	—	20—30 час., 100—120°	—	0	11
Пипериле	2-(α-Фурил)-нитроэтилен		8 час., 150° в запаянных трубках	Т. кип. 120—122°/4 мм	55	22
1,4-Диметилбутадие-1,3	2-(α-Фурил)-нитроэтилен		16 час., 150° в запаянных трубках	Т. кип. 125—127°/4 мм	46	22



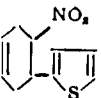
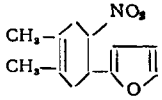
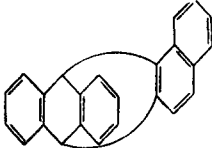
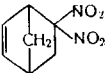
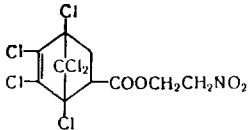
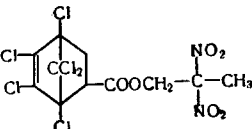
Бутадиен-1,3	2-( $\alpha$ -Триенил)-нитроэтилен		В автоклаве 6 час. 140°	Т. пл. 69—70°	60	39
2,3-Диметилбутадиен-1,3	2-( $\alpha$ -Триенил)-нитроэтилен		В автоклаве 6 час. 140°	Т. пл. 80,5—81°	60	39
Антрацен	1-Нитронафталин		Нагревание 15 час. 300°	Т. пл. 207—208°	44	42
Циклопентадиен	1,1-Динитроэтилен		В хлорбензоле 30 мин., 100—110°	Т. пл. 117—118°	—	43
Гексациклопентадиен	2-Нитроэтиловый эфир акриловой кислоты		В хлорбензоле 21 час при кипячении	Т. пл. 93—94°	89	11
Гексахлорциклопентадиен	2,2-Динитропропиловый эфир акриловой кислоты		10 час., 100—110°	Т. пл. 114—115°	колич.	11

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

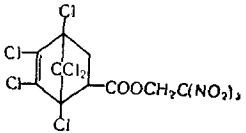
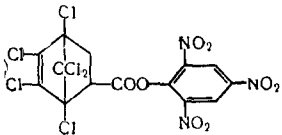
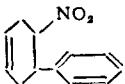
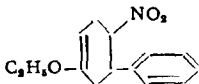
Диен	Филодиен	Аддукт	Условия реакции	Константы аддукта	Выход, %	Ссылки на литературу
Гексахлорциклопентадиен	2,2,2-Тринитроэтиловый эфир акриловой кислоты		В хлорбензоле 20 часов при кипячении	Т. пл. 55—57°	72	11
Гексахлорциклопентадиен	2,4,6-Тринитрофениловый эфир акриловой кислоты		28 часов, 100—110°	Т. пл. 116,5—117,5°	65	11

ТАБЛИЦА 3

Диеновый синтез с участием β-нитростирола, его гомологов и производных

Диен	Филодиен	Аддукт	Условия реакции	Константы аддукта	Выход в %	Ссылки на литературу
Бутадиен 1,3	β-Нитростирол		В толуоле 48 час. 100° В толуоле 5 час., 150°	Т. пл. 103—104° 103°	88 70	45 46
2-Этоксипутадиен-1,3	β-Нитростирол		3 часа при кипении	Т. пл. 96,5—97°	66	4

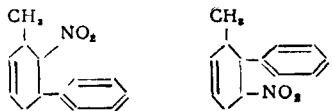
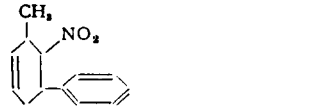
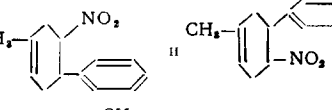
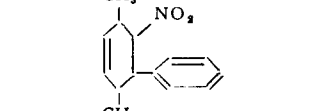
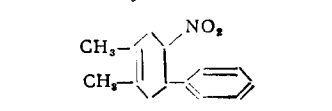
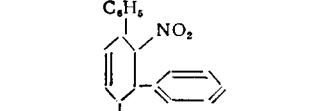
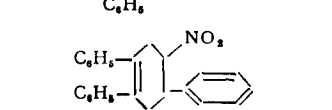
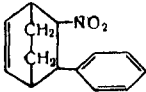
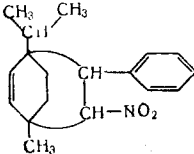
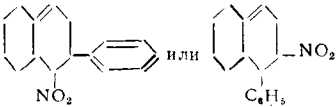
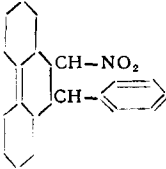
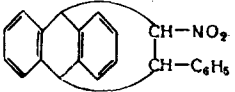
Пиперилен	β-Нитростирол		10 час., 150°	Т. пл. 94—95° и 98—99° Т. пл. 80—82°	90 87	4 22
Изопрен	β-Нитростирол		В толуоле при 100°	Т. пл. смеси изомеров 53,5—54,5 Т. пл. 52°	86 7 58	4 44 46
1,4-Диметилбутадиен-1,3	β-Нитростирол		16 час., 155°	Т. кип. 149—151°/4 мм	83	22
2,3-Диметилбутадиен-1,3	β-Нитростирол		В толуоле 24 часа, 110° При 100°. 2 часа при кипении	Т. пл. 96° 95—96°	82 86	44 45 46
1,4-Дифенилбутадиен-1,3	β-Нитростирол		В о-дихлорбензоле	Т. пл. 130°	40 80	44 46 <del>48</del>
2,3-Дифенилбутадиен-1,3	β-Нитростирол		В о-дихлорбензоле при кипении	Т. пл. 175°	9	44 46
Циклопентадиен	β-Нитростирол		Без растворителя	Т. кип. 145°/1 мм	95 колич.	44 46

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Диеп	Филлодисп	Аddit	Условия реакции	Константы аддукта	Выход в %	Ссылки на лите- ратуру
Гексахлорциклопентадиен	$\beta$ -Нитростирол	—	20—30 час., 100—150°	—	0	11
Циклогексадиен	$\beta$ -Нитростирол		Без растворителя	Т. кип. 138—142°/1 мм	20 25	44 46
Фелландрен	$\beta$ -Нитростирол		Без растворителя	Т. пл. 85° Т. кип. 190°/1 мм	45	44 46
Винилциклогексен	$\beta$ -Нитростирол		—	—	—	48
Бициклогексенил	$\beta$ -Нитростирол		8 час., при 100°	Т. пл. 187°	96	49
Антрацен	$\beta$ -Нитростирол		В ксилоле 20 час., при кипении	Т. пл. 150—151°	54	41

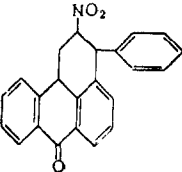
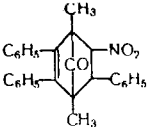
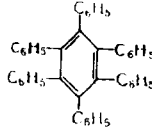
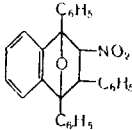
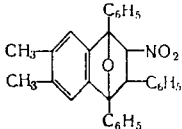
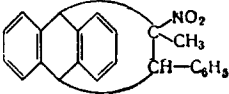
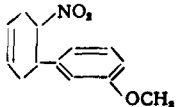
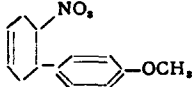
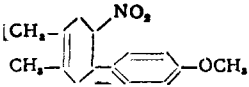
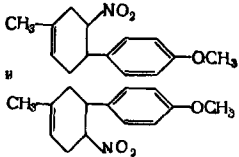
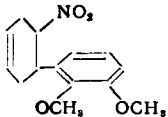
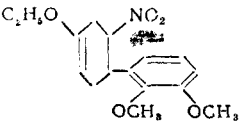
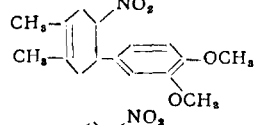
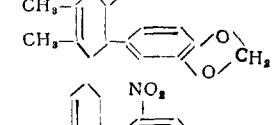
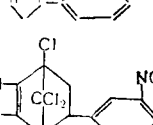
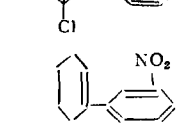
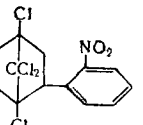
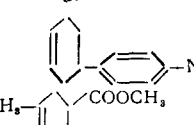
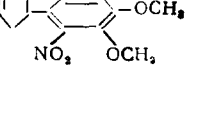

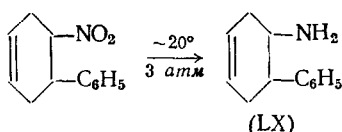
Метиленантрон	β-Нитростирол		В уксусной кислоте 16 час., при кипении	255°	3	44, 46
3,4-Дифенил-2,5 диметил-циклопентадиен-2,4-он-1	β-Нитростирол		В бензоле	Т. пл. 176°	92	9
2,3,4,5-Тетрафенилциклопентадиен-2,4-он-1	β-Нитростирол		В трихлорбензоле при кипении	—	—	44
Фуран	β-Нитростирол	—	При 100°	—	0	46
2-Метилфуран	β-Нитростирол	—	При 100°	—	0	46
2,5-Диметилфуран	β-Нитростирол	—	При 100°	—	0	46
1,3-Дифенилизобензофуран	β-Нитростирол		В спирте 3 часа при кипении	Т. пл. 163°	колич.	46
1,3-Дифенил-5,6-диметил-изобензофуран	β-Нитростирол		В спирте 3 часа при кипении	Т. пл. 182°	колич.	46

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Диен	Филодиен	Аддукт	Условия реакции	Константы аддукта	Выход в %	Ссылки на лите- ратуру
Антрацен	$\beta$ -Метил- $\beta$ -нитростирол		В <i>o</i> -дихлорбензоле 4 часа при кипении	Т. пл. 171,5—172°	1,4	41
Бутадиен-1,3	3-Метокси- $\beta$ -нитростирол		В толуоле 4,5 дня, 100°	Т. пл. 67—69°	97	45
Бутадиен-1,3	4-Метокси- $\beta$ -нитростирол		В толуоле 4 дня, 100°	Т. пл. 76,5—77,5°	82	45
2,3-Диметилбутадиен-1,3	4-Метокси- $\beta$ -нитростирол		В толуоле при 100°	Т. пл. 103,5—104°	92	4
Изопрен	4-Метокси- $\beta$ -нитростирол		В толуоле при 100°	Т. пл. 74—75° и 97,5—98,5°	и 63	4
Бутадиен-1,3	2,3-Диметокси- $\beta$ -нитростирол		3 дня, 120—130° В ксилоле 14 часов, 200°. В ксилоле 10 час., 175—180° в автоклаве	Т. пл. 81—82° 81—83° 91°	100 70	45 47 48

2-Этоксипутадиен-1,3	2,3-Диметокси- $\beta$ -нитростирол		В ксилоле 15 час., 200°	Т. кип. 195—205°/0,1 мм	81	47
2,3-Диметилпутадии-1,3	3,4-Диметокси- $\beta$ -нитростирол		В ксилоле 10 час., 175—180° в автоклаве	Т. пл. 129—130°	80	48
2,3-Диметилпутадии-1,3	3,4-Метилendioкси- $\beta$ -нитростирол		В ксилоле 10 час., 175—180° в автоклаве	Т. пл. 91°	70	48
Бутадиен-1,3	<i>o</i> -Нитростирол		40 час., 123—127° в запаянной трубке	Т. пл. 24—25°	48	50
Гексахлорциклопентадиен	<i>o</i> -Нитростирол		—	—	—	10
Бутадиен-1,3	<i>m</i> -Нитростирол		40 час., 123—127° в запаянной трубке	Т. пл. 47,4—47,6°	44	50
Гексахлорциклопентадиен	<i>m</i> -Нитростирол		—	—	—	10
Бутадиен-1,3	<i>p</i> -Нитростирол		40 час., 123—127° в запаянной трубке	Т. пл. 87,2—87,7°	60	50
2,3-Диметилпутадии-1,3	Метилый эфир 3,4-диметокси-6-нитрокоричной кислоты		В ксилоле нагревание в запаянной трубке	Т. пл. 155—156°	—	51

Чистый ненасыщенный амин (LX) получается при низком давлении и комнатной температуре:

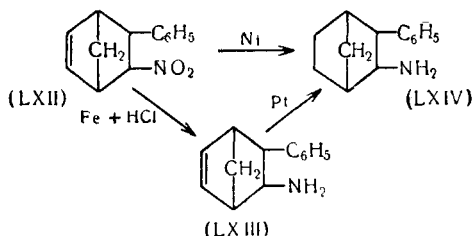


Наличие двух метильных групп у двойной связи значительно затрудняет гидрирование двойной связи, например, в 1-нитро-2-фенил—4,5-диметилциклогексене двойная связь не гидрируется при температурах, лежащих ниже  $165^\circ$ <sup>52</sup>.

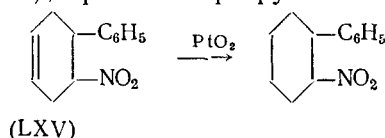
Степень селективности гидрирования зависит от «возраста» катализатора и чистоты соединения. Свежеприготовленный никель Ренея гидрирует быстрее и селективнее, чем катализатор, простоявший 2—3 месяца<sup>52</sup>.

В литературе описаны методы восстановления нитроаддуктов, позволяющие восстанавливать нитрогруппу, не затрагивая двойную связь<sup>2</sup> или гидрировать двойную связь, не затрагивая нитрогруппу<sup>53</sup>.

1-Нитро-2-фенилбициклогексен (LXII) при восстановлении железом в соляной кислоте с 47%-ным выходом переходит в ненасыщенный амин (LXIII), который при гидрировании над платиной дает насыщенный амин (LXIV). Последний может быть получен прямо из (LXII) гидрированием над скелетным никелевым катализатором<sup>2</sup>:



При использовании в качестве катализатора окиси платины можно осуществить избирательное гидрирование двойной связи в 1-нитро-2-фенилциклогексене (LXV), причем нитрогруппа сохраняется<sup>53</sup>:



Основываясь на работе Арнольда и Ричардсона<sup>54</sup>, Циммерман и Невинс<sup>53</sup>, приписали аддукту, полученному из бутадиена и β-нитростирола, *транс*-конфигурацию, что согласовывалось с тем фактом, что в результате гидрирования над окисью платины в смеси этилацетат-уксусная кислота получался *транс*-1-нитро-2-фенилциклогексан.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Alder, H. F. Rickert, E. Windemuth, Ber., **71**, 2451 (1938).
2. W. E. Parham, W. T. Hunter, R. Hanson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5068 (1951).
3. W. C. Wildman, C. H. Hemminger, J. Org. Chem., **17**, 1641 (1952).
4. W. C. Wildman, R. B. Wildman, W. T. Norton, J. B. Fine, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1912 (1953).
5. N. L. Drake, A. B. Ross, J. Org. Chem., **23**, 794 (1958).
6. K. Klager, J. Org. Chem., **20**, 650 (1955).
7. W. C. Wildman, D. R. Saunders, J. Org. Chem., **19**, 381 (1954).
8. A. Etienne, A. Spire, E. Toromanoff, Bull., **1952**, 750.
9. C. F. H. Allen, J. Van Allan, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1260 (1942).



10. P. B. Polen, M. Kleiman, H. G. Fechter, Ам. пат. 2673172; С. А., 48, 8472<sup>с</sup> (1954).
11. С. С. Новиков, Г. А. Швехгеймер, А. А. Дудинская, Изв. АН СССР ОХН, 1960 (в печати).
12. K. Alder, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Berlin, 1944, 251.
13. K. Alder, M. Schumacher, Fortschritte der Chemie Organischer Naturschstoffe, 10, 1—118 (1953).
14. K. Alder, Congress international de Chemie pure et applique, 1955, 86—121.
15. М. С. Клетцель, Органические реакции, ИЛ, т. 4, 7 (1951).
16. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, Москва, 1959, стр. 568.
17. R. Frank, R. Emmick, R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 69, 2313 (1947).
18. А. А. Петров, А. Ф. Сапожникова, ЖОХ, 18, 424 (1948).
19. K. Alder, W. Vogt, Апп. 564, 120 (1949).
20. Б. А. Арбузов, Е. Г. Катаев, ЖОХ, 20, 68 (1950).
21. Е. Г. Катаев, Сообщения о научных работах ВХО им. Д. И. Менделеева 1955 № 2, 49.
22. Е. Г. Катаев, П. С. Матвеева, ЖОХ, 23, 405 (1953).
23. K. Alder, M. Schumacher, O. Wolf, Апп. 564, 79 (1949).
24. H. Snyder, G. Ross, J. Am. Chem. Soc., 72, 4104 (1950).
25. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, 27, 1321 (1958).
26. M. W. Goldberg, Wm. E. Scott, Ам. пат. 2626960; С. А., 48, 730<sup>с</sup> (1954).
27. E. A. Braude, J. S. Fawcett, J. Chem. Soc., 1951, 3113.
28. E. Clar, Ber., 64, 2194 (1931).
29. P. D. Bartlett, S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 62, 1183 (1940).
30. F. Bergmann, L. Weinberg, J. Org. Chem., 6, 134 (1941).
31. J. D. Roberts, C. C. Lee, W. Saunders Jr., J. Am. Chem. Soc., 76, 4501 (1954).
32. E. E. Tamelen, R. J. Thiede, J. Am. Chem. Soc., 74, 2615 (1952).
33. Wm. J. Bailey, R. R. Golden, J. Am. Chem. Soc., 79, 6516 (1957).
34. W. E. Noland, R. E. Council, M. H. Fischer, J. Org. Chem., 21, 911 (1956).
35. N. L. Drake, A. B. Ross, J. Org. Chem., 23, 717 (1958).
36. E. T. McBee, J. D. Jdde, C. W. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 77, 4375 (1955).
37. H. M. Feeter, J. L. O'Donnell, W. S. Schneider, L. E. Gast, M. J. Danzig, J. Org. Chem., 22, 512 (1957).
38. M. E. Noland, R. E. Bambury, J. Am. Chem. Soc., 77, 6386 (1955).
39. D. V. Naughtingale, M. Maienthal, J. A. Gallagher, J. Am. Chem. Soc., 75, 4852 (1953).
40. D. V. Naughtingale, J. R. Janes, J. Am. Chem. Soc., 66, 352 (1944).
41. W. E. Noland, H. J. Freeman, M. S. Baker, J. Am. Chem. Soc., 78, 188 (1956).
42. C. D. Hurd, L. H. Juel, J. Am. Chem. Soc., 77, 601 (1955).
43. M. H. Gold, E. E. Hamel, K. Klager, J. Org. Chem., 22, 1665 (1957).
44. C. F. H. Allen, A. Bell, J. Am. Chem. Soc., 61, 521 (1939).
45. W. C. Wildman, R. B. Wildman, J. Org. Chem., 17, 581 (1952).
46. C. F. H. Allen, A. Bell, J. W. Gates, J. Org. Chem., 8, 373 (1943).
47. J. A. Barltrop, J. S. Nicholson, J. Chem. Soc., 1951, 2524.
48. Sh. Sugawara, K. Kodama, Ber., 72, 675 (1939).
49. F. Bergmann, H. E. Eschinaze, M. Neeman, J. Org. Chem., 8, 179 (1943).
50. S. J. Rhoads, Ch. B. Hopkins, V. M. Hylton, J. Org. Chem., 22, 321 (1957).
51. S. Sugawara, K. Kodama, S. Hara, J. Pharm. Soc. Japan, 60, 356 (1940). С. А., 34, 7291<sup>9</sup> (1940).
52. D. V. Naughtingale, V. Tweedie, J. Am. Chem. Soc., 66, 1968 (1944).
53. H. E. Zimmerman, T. E. Nevins, J. Am. Chem. Soc., 79, 6559 (1957).
54. R. T. Arnold, R. N. Richardson, J. Am. Chem. Soc., 76, 3649 (1954).
55. E. C. Coynner, G. A. Ropp, J. Am. Chem. Soc., 72, 3960 (1950).
56. E. C. Coynner, G. A. Ropp, J. Am. Chem. Soc., 70, 2283 (1948).