

УДК 547.447

## СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский и С. С. Новиков*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	Введение	43
II.	Селективное восстановление нитрогруппы в алифатических функциональных нитросоединениях	44
1.	Восстановление нитропиртов в аминоспирты	44
2.	Восстановление алкиловых эфиров нитропиртов в алкиловые эфиры аминоспиртов	46
3.	Восстановление нитрокетонов и нитроальдегидов в аминокетоны и аминоальдегиды	46
4.	Восстановление нитрокислот и их производных в аминокислоты и производные	48
5.	Восстановление нитронитрилов в аминонитрилы	50
6.	Восстановление нитроаминов в полiamмины	51
7.	Восстановление галоиднитросоединений в галоидалкиамины	52
8.	Селективное восстановление нитрогрупп в алифатических серусодержащих соединениях	53
9.	Восстановление нитроалкинов в аминоалкины	53
10.	Восстановление нитроалкенов в аминоалкены	54
11.	Восстановление нитрогруппы в некоторых других функциональных соединениях	57
III.	Селективное восстановление функциональных групп в нитросоединениях	59
1.	Катализическое восстановление функциональных групп в нитросоединениях	60
2.	Химическое восстановление функциональных групп в нитросоединениях	61
3.	Электрохимическое восстановление функциональных групп в нитросоединениях	65

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит интенсивное развитие химии алифатических нитросоединений. Усовершенствование старых и открытие новых методов синтеза привело к резкому увеличению числа нитропродуктов (нитропиртов, кислот, олефинов и т. д.), которые стали теперь весьма доступными и получение некоторых из них уже реализовано в промышленных масштабах.

Исходным сырьем для многих алифатических нитропроизводных служат нитропарафины, производство которых в настоящее время достигает десятков тысяч тонн в год.

В связи с этим внимание химиков все больше привлекает возможность использования нитропроизводных алифатического ряда для нужд промышленности и сельского хозяйства как непосредственно, так и в качестве относительно дешевого химического материала в синтезе разнообразных продуктов высшей прикладной ценности.

Особое место среди химических превращений нитросоединений занимает реакция восстановления. Нет никакой необходимости останавливаться на огромном промышленном значении этой реакции в ароматическом ряду. Однако восстановление алифатических нитросоединений изучено менее подробно и литературные данные по этому вопросу спе-

циально не обобщались. Отдельные сведения, касающиеся тех или иных частных проблем, можно найти в ряде монографий и обзорных статей, посвященных нитросоединениям<sup>1-7</sup>.

Учитывая, что основной химический и прикладной интерес представляет вопрос о восстановлении нитросоединений, содержащих помимо нитрогруппы и другие функциональные группировки, в настоящем обзоре будут рассмотрены лишь случаи селективного восстановления алифатических функциональных нитросоединений. Этот вопрос рассматривается в двух аспектах. Так, в первой части обсуждается восстановление нитрогрупп до аминогрупп без изменения других функций, а во второй — содержатся данные по восстановлению функциональных групп с сохранением нитрогруппы.

Мы не ставили своей целью привести исчерпывающие сведения о всех случаях селективного восстановления нитросоединений и материал обзора подобран таким образом, чтобы проиллюстрировать применение различных восстановителей или катализаторов, пригодных для избирательного (в указанном выше смысле) восстановления функциональных алифатических нитропроизводных.

## II. СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОГРУППЫ В АЛИФАТИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ

### 1. Восстановление нитроспиртов в аминоспирты

Из всех алифатических замещенных нитросоединений наиболее полно изучено восстановление нитроспиртов. Движущим мотивом многих исследований в этой области является широкое использование аминоспиртов в ряде отраслей промышленности, а также то большое значение, которое они представляют как физиологически активные вещества.

Селективное восстановление в случае нитроспиртов не представляет особых трудностей, так как гидроксильная группа инертна к действию большинства химических реагентов, обычно применяемых для восстановления нитрогруппы.

Одним из главных методов селективного восстановления нитроспиртов является их гидрирование над никелем Ренея. Изменения температуры в интервале 30—100° и изменения давления от 1 до 130 атм не сказываются существенным образом на выходах аминоспиртов<sup>8-20</sup>, однако проведение гидрирования в присутствии двуокиси углерода приводит к значительному увеличению выхода аминоспиртов<sup>11, 14</sup>. В кислой среде гидрирование нитрогруппы, как правило, не сопровождается побочными реакциями. В то же время, при проведении реакции в щелочной среде восстановление часто сопровождается побочными процессами, связанными с неустойчивостью нитроспиртов в этих условиях. Так, в частности, при восстановлении 2-нитро-2-метилпропанола-1 над никелем Ренея в жидким аммиаке Джонсон выделил 1,2-диамино-2-метилпропан, появление которого автор объясняет обменом OH-группы восстановленного спирта на аминогруппу<sup>21</sup>. Кроме того, в щелочной среде очень легко происходит отщепление метилольных групп от третичных атомов углерода. Например, при восстановлении 2-нитро-2-этилпропандиола-1,3 образуются 2-аминобутанол и метиловый спирт<sup>22</sup>. В кислой среде реакция протекает нормально и приводит к 2-амино-2-этилпропандиолу-1,3.

В ряде работ описано восстановление нитроспиртов (одноатомных и многоатомных) в аминоспирты в присутствии окиси платины<sup>23-25</sup> и

палладия<sup>26–29</sup>. Выход аминоспиртов в большинстве случаев составляет 80—95 %. Процесс целесообразно вести в кислой среде.

Основные данные по избирательному каталитическому гидрированию нитроспиртов собраны в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Исходный нитроспирт	Катализатор	Условия гидрирования (температура, давление $H_2$ )	Растворитель	Выход аминоспирта, %	Ссылки на литературу
2-Нитро-2-метилпропанол-1	Ni/Re	70°; 30—35 atm	вода—метанол	95,8	9
1-Фенил-2-нитропропанол-1	Ni/Re	50—70°; 20—120 atm; $CO_2$	спирт	87,45 (без $CO_2$ )	14
1-Циклогексил-2-нитроэтанол-1	Ni/Re	25—35°; 4—6 atm; $CO_2$	—	91	16
$CH_2OH-C(NO_2)CH_2OH$ $C_nH_{2n+1}$	Ni/Re	125°; 1—135 atm	вода—метанол	—	18
1,4-Динитробутандиол-2,3	Ni/Re	40—80°; 200 atm	диоксан	—	19
1-Нитро-1-дезокси-D-манно-D-галафентанол	Ni/Re	20°; 1 atm	—	90	16
1,4-Дизокси-1,4-динитроенонизотол	Ni/Re	20°; 1 atm	уксусная кислота—диметилформамид	89,6	20
2-Нитрооктадекандиол-1,3	PtO <sub>2</sub>	20°; 1 atm	уксусная кислота	71	24
3-Нитропентандиол-2,4	5%-ный Pd на $BaSO_4$	20°; 1 atm	$H_2O$ +пиридин	86,5	28
2-Нитропропандиол-1,3	Pd на $BaSO_4$	20°; 1 atm	в присутствии $COOH-COOH$	93	2,9

Имеется большое число работ по восстановлению нитроспиртов химическими реагентами. Весьма подробно изучено восстановление нитроспиртов под действием водорода в момент выделения. В качестве источника водорода предлагаются различные комбинации металлов и кислот (например,  $Fe+H_2SO_4$ ,  $HCl$  или  $H_3PO_4$ <sup>10, 30, 31</sup>,  $Zn+HCl$ <sup>14</sup>,  $SnCl_2+HCl$ <sup>15</sup>). По-видимому, действие на  $\beta$ -нитроспирты железа в серной кислоте при рН среды 3—3,5 и использование для восстановления каждой нитрогруппы от 1 до 1,1 эквивалента кислоты — наиболее благоприятные условия для восстановления  $\beta$ -нитроспиртов этим методом. В этом случае выходы аминоспиртов составляют 92—98 %.

Низшие  $\beta$ -аминоспирты ( $C_3—C_5$ ) удобно получать при действии на нитроспирты алюминия в слабой кислоте<sup>32</sup>, причем выходы аминоспиртов колеблются от 50 до 70 %. Метод особенно рекомендуется для нитроспиртов, чувствительных к сильным щелочам и кислотам, однако при восстановлении высших нитроспиртов ( $>C_5$ ) эффективность этого способа резко снижается.

Описано также восстановление  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -нитроспиртов в соответствующие аминопроизводные амальгамой натрия<sup>33</sup> и алюмогидридом лития<sup>34</sup>.

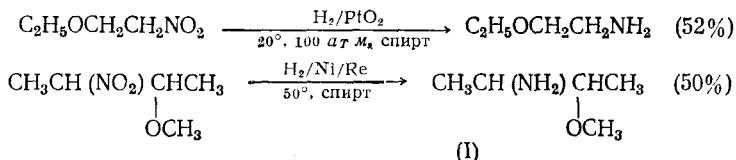
Как показали исследования Дженн и Друэ<sup>35</sup>, а также Гроба и Гаджента<sup>36</sup>, для одновременного восстановления нитрогрупп и кратных углеродных связей в высших алифатических непредельных нитродиолах, можно применять алюмогидрид лития, цинк в соляной кислоте и алюминий в уксусной кислоте. Выходы насыщенных аминоспиртов колеблются в пределах от 40 до 70 %. По данным Такачи, Уэда и др.<sup>37</sup>, амальгама аммония восстанавливает нитродиолы в гидроксиламинодиолы.

Известны примеры селективного электрохимического восстановления нитроспиртов и диолов<sup>17, 38</sup>. Авторы применяли свинцовый катод и в качестве электролитов разбавленные серную или соляную кислоты. Выходы аминопроизводных составляли 75—94%.

## 2. Восстановление алкиловых эфиров нитроспиртов в алкиловые эфиры аминоспиртов

Алcoxигруппа в  $\beta$ -положении к нитрогруппе значительно более устойчива, чем гидроксильная. Так, если при действии  $\text{LiAlH}_4$  на  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -нитроспирты происходит разрыв углерод-углеродной связи, то при восстановлении этим реагентом аналогичных алcoxисоединений образуются соответствующие  $\beta$ -фенил- $\beta$ -алcoxамины с количественным выходом<sup>34</sup>.

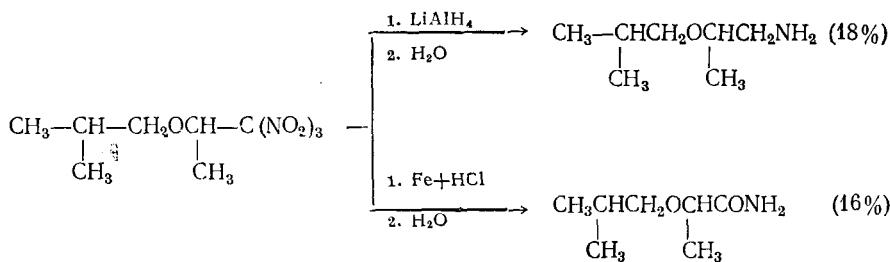
Весьма легко осуществить восстановление 1-фенил-1-алcoxи-2-нитроалканов цинком в органических кислотах. Например, применив цинк в муравьиной кислоте, можно получать  $\beta$ -аминоэфиры с выходом ~90%<sup>39</sup>. Ламберт и Скайф, подробно изучив действие различных восстановителей на низшие алифатические  $\beta$ -нитроэфиры<sup>40</sup>, показали, что наиболее высокие выходы аминоэфиров достигаются при катализитическом гидрировании:



При использовании в качестве восстановителя железных опилок в соляной кислоте выход I падает до 30%.

Томсон и сотрудники<sup>41</sup> исследовали превращение хлорзамещенных  $\beta$ -нитроэфиров ( $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHOR}-\text{CH}_2\text{NO}_2$ ) в соответствующие амины под действием олова и соляной кислоты в спирте при 90—100°. Выход аминов во многом зависит от радикала R и колеблется от 16% в случае, если R=4-метилциклогексил, до 65%, когда R=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>.

Шехтер и Кейс<sup>42</sup> действием  $\text{LiAlH}_4$  восстановили изобутил- $\beta$ ', $\beta$ ', $\beta$ '-тринитроизопропиловый эфир в соответствующий амин, а, используя железо в соляной кислоте,— в амид  $\alpha$ -изобутилоксипропионовой кислоты.

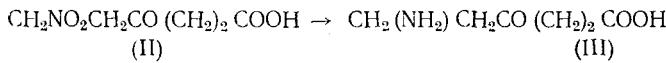


## 3. Восстановление нитрокетонов и нитробальдегидов в аминокетоны и аминоальдегиды

Присутствие карбонильной группы в нитро соединениях затрудняет селективное восстановление нитрогруппы, так как многие катализаторы гидрирования и химические реагенты (например,  $\text{LiAlH}_4$ ) в первую очередь вызывают восстановление карбонильной группы. Кроме того,

реакция восстановления часто сопровождается циклизацией образующихся аминокетонов и альдегидов по карбонильной группе.

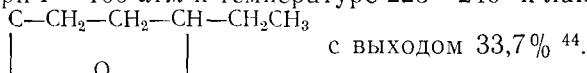
На примере  $\varepsilon$ -нитро- $\gamma$ -кетокапроновой кислоты (II) и ее эфиров Мольденхавер<sup>43</sup> и Грундман<sup>44</sup> показали возможность избирательного восстановления нитрогруппы в  $\beta$ -нитрокетонах. При гидрировании II над палладием на угле в соляной кислоте при нормальных условиях выход аминокислоты достигает 96,4%<sup>44</sup>.



Однако гидрирование II на Pd/BaSO<sub>4</sub> в уксусной кислоте приводит к III с меньшим выходом (67%).

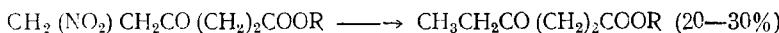
Авторы указывают на неустойчивость в щелочной среде соединений, содержащих  $\beta$ -аминокетонную группировку.

Изучена также возможность селективного восстановления нитро-группы в эфирах **II** и показано, что оно может быть осуществлено путем гидрирования над 5%-ным палладием на угле в воде<sup>43</sup>. Выход соответствующих эфиров аминокетокислоты составлял ~30%. Использование в этой реакции в качестве катализатора гидрирования никеля Ренея приводит при низких давлениях водорода к **III** (выход 20%), а при  $P = 100 \text{ atm}$  и температуре 225—240° к лактону.



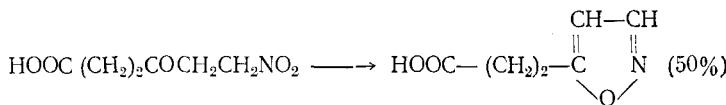
Гидрирование II над PtO<sub>2</sub> в воде вызывает восстановление не только нитро-, но и кетогруппы и приводит к  $\gamma$ -амино- $\gamma$ -оксиакроновой кислоте<sup>43</sup>.

При использовании в качестве катализатора палладия на окиси алюминия происходит дезаминирование продуктов восстановления<sup>43</sup>:

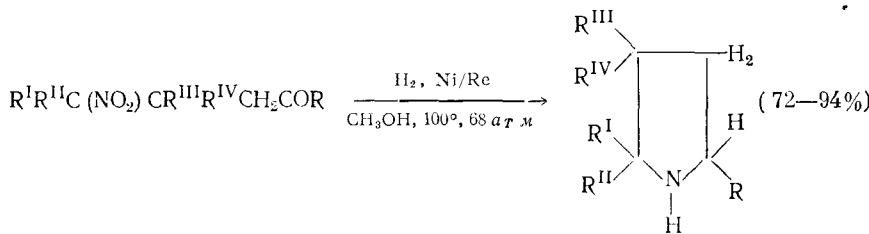


где R=H, алкил.

При действии на  $\text{LiAlH}_4$  восстанавливаются все функциональные группировки<sup>43</sup>. Восстановление  $\text{II}$  хлористым оловом в соляной кислоте заканчивается образованием изоксазольного цикла<sup>45</sup>:



По данным Клотцеля<sup>46</sup>,  $\gamma$ -нитрокетоны при восстановлении замыкаются в пирролидиновые циклы:

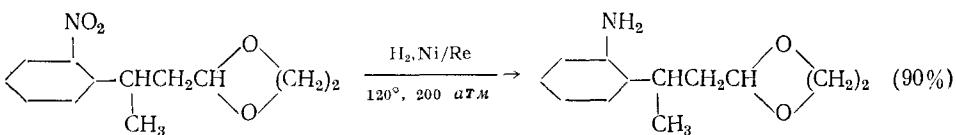


где R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup>=H или алкил.

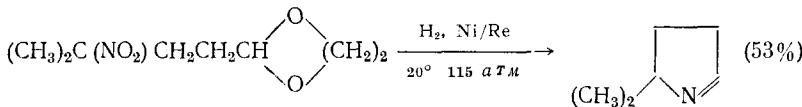
В связи с трудностями, возникающими при непосредственном восстановлении нитрокетонов и нитроальдегидов, целесообразно предварительно защищать кетогруппу путем образования ацеталей. Лозанич<sup>47</sup> описал восстановление нитрогруппы в  $\beta$ -нитроацеталах натрием в кипящем спирте:



Однако при восстановлении ацеталей  $\gamma$ -нитрокетонов характер конечного продукта в значительной степени зависит от строения исходного нитроацетала. Так, в частности, восстановление ацетала этиленгликоля и  $\gamma$ -[1'-нитроциклогексил] масляного альдегида не сопровождается циклизацией конечного продукта<sup>48</sup>:



В то же время, гидрированию ацетала этиленгликоля и  $\gamma$ -метил- $\gamma$ -нитровалерианового альдегида сопутствует циклизация<sup>49</sup>:



#### 4. Восстановление нитрокислот и их производных в аминокислоты и производные

Следует отметить огромный практический интерес селективного восстановления нитрогруппы в  $\alpha$ -нитрокислотах и их производных как метода синтеза  $\alpha$ -аминокислот.

Мировая потребность в некоторых аминокислотах достигает сейчас нескольких сотен тысяч тонн в год; поэтому в настоящее время ведутся интенсивные поиски дешевого химического сырья, которое можно было бы использовать для их синтеза. В частности, большое внимание уделяется изучению возможности применения для этих целей нитрометана. Из нитрометана легко получаются нитроуксусные эфиры, на основе которых осуществляется синтез многих аминокислот. Так, восстановлением нитроуксусного эфира над никелем Ренея был получен глилокол<sup>50</sup>.

В общем виде синтез  $\alpha$ -аминокислот на основе нитрометана можно представить следующей схемой:



где R=алкил, замещенный алкил; R'=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

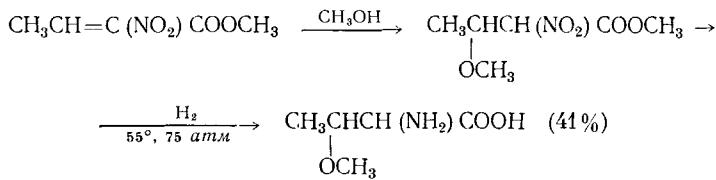
Вейсблат и сотрудники<sup>51</sup>, используя эту схему, синтезировали *DL*-триптофан и лейцин.

В последние годы селективное восстановление  $\alpha$ -нитрокислот, полученных на основе нитроуксусного эфира, детально изучают Беликов и сотрудники<sup>52-54</sup>. В частности, при исследовании гидрирования метиловых эфиров  $\alpha$ -нитро- $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кислот над скелетным никелем в метаноле было показано, что в ряде случаев первоначально происходит присоединение элементов растворителя по активированной двойной

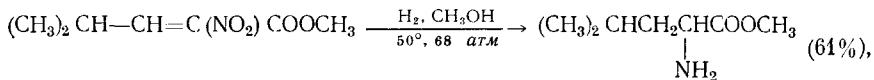
ТАБЛИЦА 2

Исходная нитрокислота или ее производное	Восстановитель или катализатор гидрирования	Условия реакции	Растворитель	Продукт восстановления	Выход, %	Ссылки на литературу
Этиловый эфир $\alpha$ -нитро- $\beta$ -индолилпропионовой кислоты	Ni/Re	100°, ~100 атм	спирт	<i>DL</i> -триптофан	50	55
Диэтиловый эфир $\alpha$ -нитроглутаровой кислоты	Ni/Re	100°, 150 атм	спирт	<i>DL</i> -глутаминовая кислота	—	56
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOOCH}_3$	скелетный Ni	70°, 62 атм	абс. метанол	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOOCH}_3$	75	54
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$		
Этиловый эфир $\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -нитропропионовой кислоты	Ni/Re	90°, 95 атм	вода + Ba(OH) <sub>2</sub>	$\alpha$ , $\alpha$ -диметил- $\beta$ -аминопропионовая кислота	65	57
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2)_2-\text{CONRR}'$	Ni/Re	125°, 68 атм	—	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_2\text{CONRR}'$	45—89	58
Метиловый эфир $\alpha$ -нитро- $\beta$ -оксимасляной кислоты	5%-ный Pd/C	20°, 40—50 атм	уксусная кислота	<i>DL</i> -треонин	74	53
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{COOCH}_3$	PtO <sub>2</sub>	5°, 1 атм	этилацетат	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOCH}_3$	63	53
$\gamma$ -Нитровалериановая кислота	PtO <sub>2</sub>	20°, 1 атм	спирт	$\gamma$ -аминовалериановая кислота	98	59
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOOCH}_3$	PtO <sub>2</sub>	20°, 60 атм	70%-ная CH <sub>3</sub> COOH	<i>DL</i> -пролин	65	54
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHCOOCH}_3 \end{array}$						
Этиловый эфир $\alpha$ -нитро- $\beta$ -индолилпропионовой кислоты	Fe + HCl	20°	—	<i>DL</i> -триптофан	25	55
Этиловый эфир нитромалононой кислоты	Zn + CH <sub>3</sub> COOH	50—80°	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CONHCH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	30	60

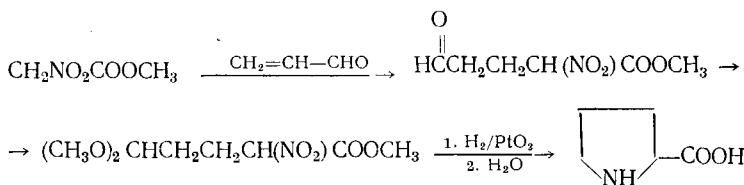
связи, которое, вероятно, катализируется следами щелочи, присутствующими в катализаторе<sup>52</sup>:



Эфиры пространственно затрудненных  $\alpha$ -нитрокислот в этих условиях восстанавливаются нормально:

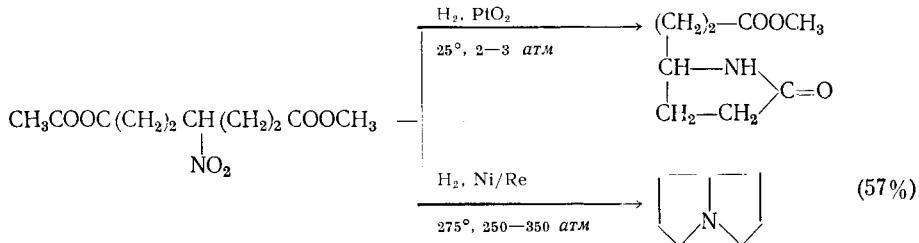


Другой пример — синтез пролина на основе нитроуксусного эфира<sup>54</sup>:



Восстановление  $\alpha$ -нитрокислот или их производных в аминокислоты с помощью химических реагентов практикуется значительно реже, причем аминокислоты, как правило, получаются с меньшим выходом, чем при катализитическом гидрировании. Данные по восстановлению нитрокислот и их производных приведены в табл. 2.

В некоторых случаях гидрирование нитрокислот сопровождается побочными процессами. Так, восстановление эфиров двухосновных  $\gamma$ -нитрокислот над окисью платины или скелетным никелем приводит к лактамам<sup>61</sup> и другим циклическим продуктам<sup>62</sup>:



При гидрировании этилового эфира  $\beta$ ,  $\gamma$ -дегидро- $\delta$ -нитрокапроновой кислоты над никелем Ренея при высоких температурах и давлении вместо этилового эфира  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты получают капролактам<sup>62</sup>.

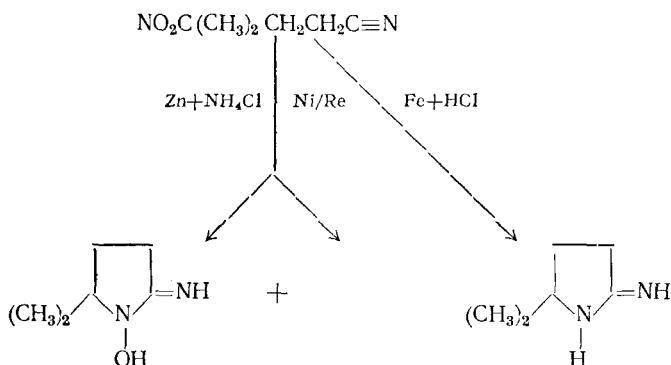
Отдельные сведения, касающиеся восстановления нитрокислот, содержащих другие функциональные группы, приведены в предыдущем и последующих разделах главы II (см. стр. 47, 51).

## 5. Восстановление нитронитрилов в аминонитрилы

Селективное восстановление нитрогруппы в нитронитрилах в аминогруппу представляет значительный интерес, так как в конечном итоге открывает путь к синтезу аминокислот.

Буклей, Хис и Роуз<sup>63</sup> на примере нитро-третичнобутилцианида показали, что селективное восстановление  $\beta$ -нитронитрилов целесообразно проводить железом в разбавленной соляной кислоте. Выход амино-третичнобутилцианида составил 65 %. При каталитическом гидрировании исходного продукта, а также других  $\beta$ -нитронитрилов (никель Ренея, палладий на  $\text{CaCO}_3$ ) вместо аминонитрилов авторы выделили амиды аминокислот, диамины и другие побочные продукты.

Как установили Буклей и Эллиот<sup>64</sup>, при восстановлении  $\gamma$ -нитронитрилов как химическим, так и каталитическим методами, вообще не удается выделить аминонитрилы. Вместо них образуются смеси соответствующих N-окси-5-иминопирролидинов и 5-иминопирролидинов. Например:

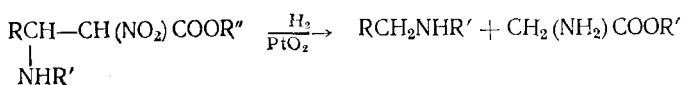


## 6. Восстановление нитроаминов в полiamины

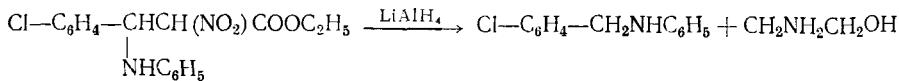
Имеющиеся в литературе данные относятся к восстановлению  $\beta$ -нитроаминов — продуктов, легко получаемых по реакции Манниха из нитросоединений, формальдегида и аминов. Само селективное восстановление нитрогруппы в нитроаминах, естественно, не должно вызывать каких-либо трудностей. Однако при подборе условий реакции необходимо учитывать, что процесс часто осложняется побочными реакциями, которые связаны с неустойчивостью исходных соединений и в большой степени зависят от строения последних, pH среды и других факторов.

Джонсон<sup>65</sup> восстановил ряд  $\beta$ -нитроаминов над никелем Ренея при 30—50° и давлении водорода 70 atm в метиловом спирте. Выходы диаминов составили 65—80 %. Опубликовано еще несколько работ по селективному восстановлению нитроаминов и нитродиаминов над никелем Ренея в подобных условиях<sup>66, 67, 70—72</sup>. В то же время, Сенкус, гидрируя 2-нитроизобутилизопропиламин в тех же условиях, вместо диамина получил смесь низших аминов<sup>69</sup>. Автор объясняет такой результат нестабильностью исходного нитроамина. Некоторые  $\beta$ -нитроамины можно восстановить в диамины действием хлористого олова в соляной кислоте при 0° с выходами ~30 %<sup>68</sup>.

При каталитическом гидрировании сложных эфиров  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -алкиламиноокислот не удается получить эфиры  $\alpha, \beta$ -диаминокислот. Процесс сопровождается разрывом связи между  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродными атомами<sup>70</sup>:



Аналогичное расщепление исходного  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -алкиламиноэфира под действием  $\text{LiAlH}_4$ , наблюдали Дорнов и Гельрих<sup>34</sup>:



Очевидно, эта реакция является общей для всех  $\beta$ -нитроаминов, у которых нитрогруппа находится при углеродном атоме, связанном со сложной-эфирной группировкой.

Восстановление нитрогруппы в N-нитроаминах изучалось в литературе на примере нитрогуанидина. Описано каталитическое восстановление нитрогуанидина в аминогуанидин с помощью никеля Ренея<sup>71</sup>, окиси платины<sup>71, 72</sup>, натрия с добавкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в жидким аммиаке<sup>73</sup>, цинковой пыли<sup>74-76</sup>, треххлористого титана<sup>77, 78</sup>, а также электролитическим методом<sup>79, 80</sup>.

Кроме того, показана возможность превращения нитрогуанидина в нитрозогуанидин<sup>71, 81</sup>.

Имеются также данные по электролитическому восстановлению нитромочевины на платиновом катоде в семикарбазид<sup>82</sup>.

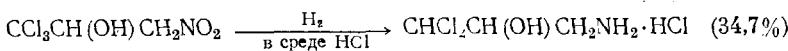
## 7. Восстановление галоиднитросоединений в галоидалкиламины

Для избирательного восстановления нитрогруппы в  $\gamma$ -фторнитроалканах обычно применяют каталитическое гидрирование. В частности, Кук в мягких условиях ( $20^\circ$ , 4 atm) гладко восстановил с помощью катализатора Адамса 1-нитро-2-гептафторпропилбутан в соответствующий амин<sup>87</sup>. В этой же работе показано, что избирательное гидрирование нитрогруппы во фторнитроалканах, в том числе содержащих в  $\beta$ -положении к нитрогруппе гидроксильные группы, можно осуществить с помощью никеля Ренея. Также отмечено, что  $\text{LiAlH}_4$ , при восстановлении нитрогруппы и некоторых других функций, обычно не затрагивает связь C—F, позволяя получать с хорошими выходами соответствующие полифторамины.

Восстановление  $\beta$ -нитромоноксилорпарафинов наиболее целесообразно проводить с помощью хлористого олова в соляной кислоте<sup>88</sup>. В этих условиях из 1-нитро-2-хлор-3-метилбутана был получен соответствующий  $\beta$ -хлорамин с выходом 57%. В то же время, при гидрировании исходного продукта над никелем Ренея образуется трудно разделимая смесь аминов и гидроксиламинов.

Как уже отмечалось,  $\beta$ -алкокси- $\gamma$ -трихлорнитропарафины<sup>41</sup> и  $\beta$ -окси- $\gamma$ -трихлорнитропарафины<sup>15</sup> также могут быть селективно восстановлены в амины с помощью хлористого олова в соляной кислоте с высокими выходами (50–70%).

При восстановлении 1,1,1-трихлор-3-нитропропанола-2 над никелем Ренея при комнатной температуре и давления до 10 atm был получен 1,1,1-трихлор-3-аминопропанол-2<sup>85</sup>. Однако при более высоком давлении (50 atm) и повышенной температуре ( $106^\circ$ ) наряду с восстановлением нитрогруппы может происходить восстановление одного атома хлора<sup>15</sup>:



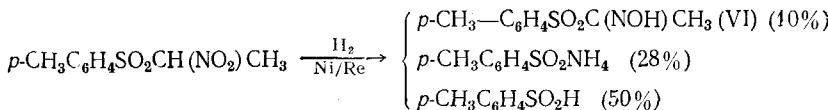
В свете этих результатов можно сделать вывод о непригодности никеля Ренея для избирательного восстановления нитрогруппы в  $\gamma\gamma\gamma$ -трихлорнитроалканах.

## 8. Селективное восстановление нитрогрупп в алифатических серусодержащих соединениях

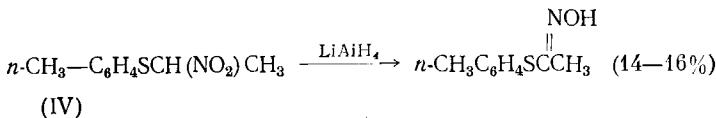
Опубликовано несколько работ по селективному восстановлению нитрогруппы в  $\beta$ -нитроалкилсульфидах<sup>86</sup>,  $\beta$ -нитроалкилсульфонах<sup>86, 87</sup> и в  $\beta$ -нитросульфокислотах<sup>88</sup> путем гидрирования исходных соединений в метаноле над никелем Ренея при комнатной или несколько повышенной температуре и при атмосферном или повышением давления водорода. Выходы соответствующих аминов в ряде случаев приближались к количественным.

Голд, Скебельски и Ланг<sup>89</sup> детально изучили восстановление нитрогруппы в солях  $\beta$ -нитросульфокислот типа  $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{CHR}\text{SO}_3\text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ );  $\text{CHNO}_2\text{R} - \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ )  $\text{CHNO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_3\text{H}$ . Авторы считают наиболее целесообразным гидрирование исходных солей над никелем Ренея в воде при 30° и низких давлениях (выход  $\beta$ -аминосульфокислот больше 90%). При повышении температуры гидрирования наблюдается снижение выхода  $\beta$ -аминосульфокислот. Восстановление вышеприведенных продуктов можно также проводить железом в воде в присутствии каталитических количеств соляной кислоты (выход  $\beta$ -аминосульфокислот больше 80%) и электролитически на свинцовом катоде с 15%-ной серной кислотой в качестве электролита (выход  $\beta$ -аминосульфокислот 60%).

Восстановление 1-нитроэтил-*p*-толилсульфида (IV) и сульфона (V) протекает аномально<sup>90</sup>. При действии никеля Ренея или катализатора Адамса IV возвращается без изменений, а V дает смесь продуктов:



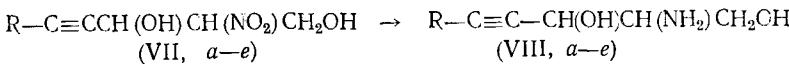
При обработке IV  $\text{LiAlH}_4$  удается с небольшим выходом выделить VI:



Следует особо подчеркнуть, что восстановление алифатических нитросоединений в оксим под действием алюмогидрида лития в литературе почти не отмечалось. С этой точки зрения, разобранный случай представляет несомненный интерес.

## 9. Восстановление нитроалкинов в аминоалкины

Селективное восстановление нитрогруппы в алифатических ацетиленовых нитродиолах описано в работах Джени<sup>35</sup> и Гроба<sup>36</sup>.



*a*,  $\text{R} = n\text{C}_8\text{H}_{17}$ ; *b*,  $\text{R} = n\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ; *c*,  $\text{R} = n\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ; *e*,  $\text{R} = n\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ; *d*,  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ;  $\text{R} = \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ .

При действии на VII, *b* цинка в соляной кислоте выход VIII, *b* составил 72%. При восстановлении VII, *e* алюминием в эфире с добавлением небольшого количества воды и уксусной кислоты при комнатной темпе-

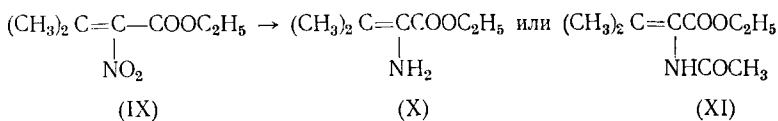
ратуре выход **VIII,e** не превышал 45 %. Амальгама алюминия оказалась вообще не применимой для восстановления **VII**. Гидрирование **VII** над Pd/PbCO<sub>3</sub> и над Pd/C, а также действие LiAlH<sub>4</sub> затрагивает тройную связь\*.

Из оптически активного **VII,e** авторы действием Zn или Al в кислотах получили **VIII,e** в оптически активной форме.

## 10. Восстановление нитроалканов в аминоалканы

Для избирательного восстановления нитрогруппы в нитроолефинах, по-видимому, не существует сколь-нибудь общего метода. Здесь выбор восстановителя и условий реакции целиком определяется строением исходного нитроалкена. Вполне понятно, что особые трудности встречаются при попытке восстановить нитрогруппу без затрагивания двойных связей в  $\alpha$ -нитроолефинах. Неустойчивость соответствующих аминопроизводных значительно осложняет исследование этой реакции. Однако даже при исчерпывающем восстановлении  $\alpha$ -нитроолефинов необходимо тщательно подбирать условия реакции и восстановитель, поскольку очень часто конечными продуктами реакции вместо ожидаемых алкиламинов, оказываются оксимы. Так, действием на  $\alpha$ -нитроолефины амальгамы алюминия<sup>91</sup>, цинковой пыли в щелочной среде<sup>92</sup> и железных опилок в соляной кислоте<sup>93</sup> можно получить лишь соответствующие оксимы альдегидов и кетонов. Сульфид аммония восстанавливает  $\alpha$ -нитроалкены в амиды кислот<sup>94</sup>. При действии на  $\alpha$ -нитроалкены гидридных восстановителей (например, LiAlH<sub>4</sub>) первоначально происходит восстановление двойной связи<sup>83</sup>. К такому же результату привели попытки селективного электролитического восстановления  $\alpha$ -нитроалканов<sup>84</sup>.

До недавнего времени было описано лишь одно  $\alpha$ -нитронепредельное соединение (этиловый эфир  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -метилкротоновой кислоты), в котором удалось избирательно восстановить NO<sub>2</sub>-группу:



По-видимому, устойчивость C = C связи в **IX** связана с сильным экранированием ее заместителями.

Буво<sup>95</sup> получил **X** с выходом 60—62 % при действии на **IX** амальгамы алюминия в эфире, показав также неприменимость для селективного восстановления **IX** кислых и щелочных реагентов. Однако эти данные не подтвердились в более поздней работе Зюса<sup>96</sup>, которому удалось выделить лишь ацетильное производное (**XI**). Кроме того, он показал<sup>97</sup>, что каталитическое восстановление **IX** над никелем Ренея при 70° и давлении 50 атм в присутствии уксусного ангидрида приводит к **XI**, с выходом больше 90 %.

В последние годы Кун предложил восстановитель, который, видимо, можно использовать для селективного восстановления нитрогруппы в  $\alpha$ -нитроолефинах<sup>98</sup>. По данным автора, гидразин в присутствии каталитических добавок платины или палладия весьма эффективно восстанавливает нитро- и нитратные группы, не затрагивая двойную углерод-

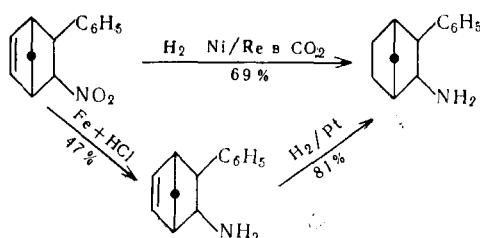
\* Подробнее см. в следующем разделе.

углеродную связь. В частности, из 2-нитро-1-фенилпропена-1 можно получить 2-амино-1-фенилпропен-1. Замена платины и палладия на никель снижает эффективность и селективность восстановителя, вызывая гидрирование двойной связи.

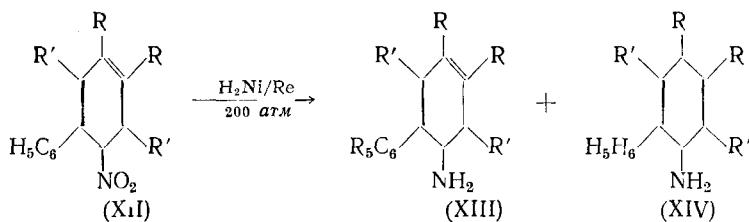
Селективное восстановление нитрогруппы в  $\beta$ -нитроолеинах в литературе не описано.

Работы по восстановлению нитрогруппы в  $\gamma$ -нитроолеинах не позволяют сделать общие рекомендации для выбора восстановителя.

Пархам, Хантер и Хансон<sup>99</sup> изучили восстановление 2-фенил-3-нитробицикло-[1,2,2]-гептена-5 различными восстановителями и показали, что лишь железо в соляной кислоте обладает селективным действием:



Как видно из результатов работы, каталитические методы не позволяют селективно восстановить нитрогруппу в этом  $\gamma$ -нитроолеине. Однако Найтингейл и Твиди<sup>100</sup>, изучая гидрирование над никелем Ренея некоторых фенилнитроциклогексенов, получили иные результаты:



*a*, R=R'=H; *b*, R=CH<sub>3</sub>; R'=H; *c*, R=H, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

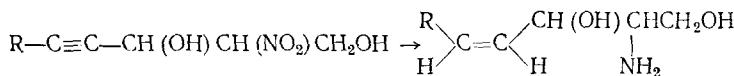
Авторы установили, что в XII, *a*—*c* при низкой температуре и с использованием в качестве катализатора никеля Ренея первоначально восстанавливается нитрогруппа и лишь потом двойная связь. Так, XII, *a* при 26° почти с количественным выходом дает XIII, *a*.

Введение метильных групп еще более затрудняет восстановление двойной связи, которую, например, в XII, *b* нельзя восстановить при температуре ниже 165°. Введение фенильных радикалов затрудняет восстановление обоих функциональных групп, поэтому, XII, *b* восстанавливается медленней, чем XII, *a*.

Применение других реагентов для селективного восстановления XII, *a*—*c* дает менее удовлетворительные результаты. Так, при действии на XII, *a* в спирте хлористого олова и соляной кислоты с выходом 50% получают непредельный амин (XIII, *a*), однако XII, *b* в этих условиях дает сложную смесь продуктов. Авторы не рекомендуют также применять для селективного восстановления нитрогруппы в указанных соединениях цинк в уксусной кислоте и сернокислое железо.

Для селективного восстановления непредельных нитросоединений катализитическим методом наиболее целесообразно использовать катали-

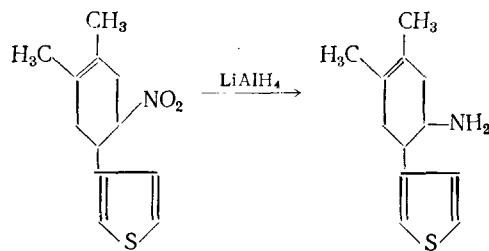
затор Линдлара ( $Pd$  на  $PbCO_3$ ). Дженн и Друэ<sup>35</sup> с помощью этого катализатора получили ряд *цикло*-непредельных алифатических аминов:



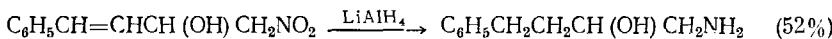
$R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}; n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}; n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}; n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}; n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ .

При использовании в качестве восстановителя литийалюминийгидрида авторы получили соответствующие *транс*-непредельные амины.

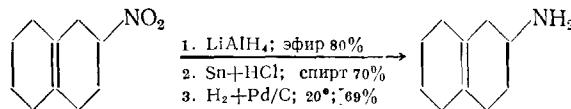
$\text{LiAlH}_4$  в некоторых  $\gamma$ -нитроолефинах затрагивает только нитрогруппу, а в других восстанавливает и нитрогруппу и двойную связь. Так, Найтингейл и сотрудники<sup>101</sup> описали селективное восстановление  $\text{LiAlH}_4$  нитрогруппы в 4-нитро-5-( $\beta$ -тиенил)-1,2-диметилциклогексене-1:



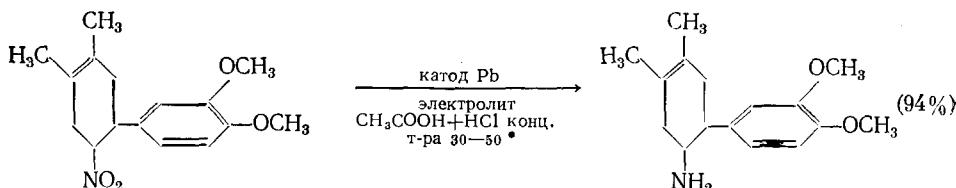
С другой стороны, Дорнов и Гельрих<sup>34</sup> показали, что с помощью  $\text{LiAlH}_4$  нельзя провести селективное восстановление 1-фенил-3-окси-4-нитробутена-1:



Очевидно, возможность селективного восстановления нитрогруппы в  $\gamma$ -нитроолефинах в сильной степени определяется строением исходного соединения. Если двойная связь экранирована и не активирована другими заместителями, то она не затрагивается при действии многих восстановителей. Например, Билев и Гольден<sup>102</sup>, восстановили 2-нитроокталин-9,10 в 2-аминоокталин-9,10 тремя различными методами:



Описано успешное применение электрохимического метода для селективного восстановления  $\gamma$ -нитроолефинов<sup>103</sup>:



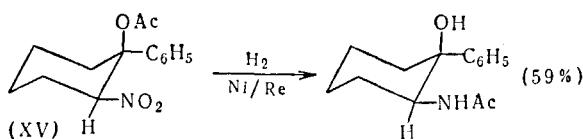
## 11. Восстановление нитрогрупп в некоторых других функциональных соединениях

В этом разделе мы приводим несколько примеров селективного восстановления нитрогрупп в функциональных соединениях, не вошедших в предыдущие разделы.

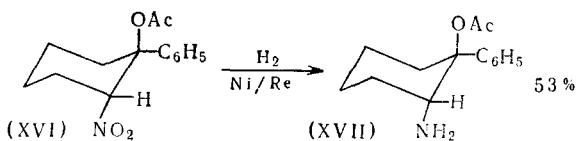
Имеется два американских патента по восстановлению нитрогруппы в нитродиоксанах. Миррэй<sup>104</sup> описал способ получения замещенных 5-амино-1,3-диоксанов  $\left[ \text{OCH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)\text{R}-\text{CH}_2\text{OC} \right]_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$  путем катализитического восстановления соответствующих нитросоединений. Катализатор в патенте не указан.

Сенкус<sup>105</sup> получил замещенные 5-амино-1,3-диоксаны каталитическим гидрированием 5-нитро-1,3-диоксанов над никелем Ренея при 25° и 130 атм в метаноле. Автор отмечает инсектицидную активность полученных продуктов.

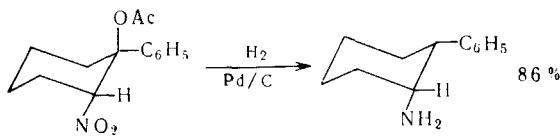
Интересные сведения по восстановлению ацетатов стереоизомерных 1-фенил-2-нитроциклогексанолов-1 и 1-фенил-2-нитроцикlopентанолов-1 приведены в работе Бордвела и Гарбиша<sup>106</sup>. Авторы показали, что восстановление 1-ацетокси-*цикло*-2-нитро-1-фенилциклогексана над никелем Ренея сопровождается переацилированием и приводит к 1-окси-1-фенил-2-ацетаминоциклогексану:



в то время как восстановление *транс*-изомера проходит нормально:

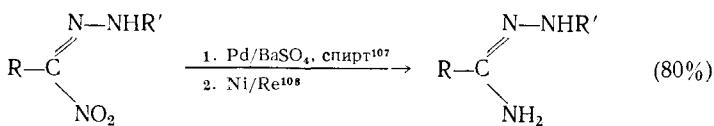


При электролитическом восстановлении **XVI** на платиновом катоде при 50° также образуется **XVII**. Гидрирование **XVI** над палладием сопровождается отщеплением ацетильной группы:



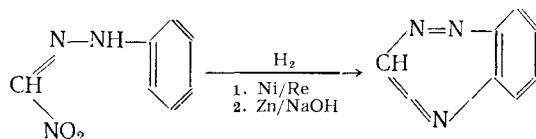
Аналогичные результаты были получены и для 1-ацетокси-2-нитро-1-фенилцикlopентенов.

В литературе почти не имеется примеров селективного восстановления алифатических  $\alpha$ -замещенных нитросоединений. Обычно восстановление таких продуктов протекает сложно (см. например,<sup>90</sup>). Однако известно несколько работ<sup>107, 108</sup> по селективному восстановлению гидразонов алкил- или арилнитроформальдегидов в соответствующие амидразоны:



где R=алкил, арил.

Если R=H и R'=фенил, то реакция не останавливается на стадии амидразона и приводит к триазинам<sup>108</sup>:



Выделить амидразон даже как промежуточный продукт в этом случае не удалось.

ТАБЛИЦА 3

Восстановитель нитрогруппы	Функциональные группы														
	C=C	C≡C	OH	C=O	COOH или COOR	C≡N	C-Cl	C-F	·SO <sub>3</sub> H	·SO <sub>2</sub>	-S <sup>2-</sup>	OR <sup>•</sup>	C-NH <sub>2</sub>	C(=O)NH <sub>2</sub>	N-NO <sub>2</sub>
Никель Ренея	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
Палладий на угле	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Палладий на PbCO <sub>3</sub>	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Палладий на BaSO <sub>4</sub>	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Катализатор Адамса	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Коллоидная Pt	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Амальгама Na	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Амальгама Al	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Zn-пыль	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fe+кислота	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Zn+кислота	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sn или SnCl <sub>2</sub> +HCl	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Na в кипящем спирте	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> с добавкой Pt или Pd	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Алюмогидрид лития	±	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	-	-

± избирательное восстановление.  
— неизбирательное восстановление.

В табл. 3 показана применимость различных восстановителей для селективного восстановления нитрогруппы в функциональных алифатических нитросоединениях.

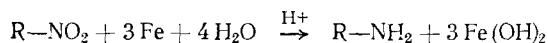
Из данных табл. 3 становится ясной область применения того или иного восстановителя для селективного восстановления функциональных нитросоединений, а также можно сделать вывод о том, насколько полно изучено восстановление различных классов функциональных нитросоединений.

Никель Ренея — самый распространенный катализатор восстановления, применяемый для различных функциональных нитросоединений. Процесс проводят в широком диапазоне температур и давлений, и, как

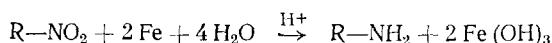
правило, в полярных растворителях (обычно спирты, вода, уксусная кислота). Другие катализаторы гидрирования такого общего значения не имеют, однако среди них следует выделить палладий на уксуснокислом свинце, гидрирование на котором не затрагивает двойную связь.

При работе с катализаторами, исключая никель Ренея, обычно придерживаются невысоких давлений и температур, близких к комнатной.

Из химических восстановителей в первую очередь нужно назвать железные опилки и соли двухвалентного железа. Следует отметить, что в этом случае реакция восстановления идет уже в присутствии катализитических количеств протонов:



или



Это позволяет проводить восстановление железом в слабокислой, почти нейтральной среде<sup>109</sup>.

Оценивая как восстановители олово и хлористое олово в соляной кислоте, необходимо учитывать, что несмотря на свою избирательность (не атакуют кратные C—C связи), они обычно приводят к более низким, в сравнении с катализитическими методами, выходам продуктов и, к тому же, восстановление может осложняться побочными реакциями\*.

Применение LiAlH<sub>4</sub>, как правило, легко восстанавливается алифатическую нитрогруппу в аминогруппу, в значительной степени затруднено из-за взаимодействия этого восстановителя с многими функциональными группировками (карбонильная, карбоксильная, сложноэфирная, нитрильная, тройная связь и т. д.).

Интересно отметить, что оптически активные нитросоединения при восстановлении LiAlH<sub>4</sub> дают оптически активные амины<sup>110</sup>.

Чрезвычайно мягкими восстановителями являются амальгама алюминия и цинковая пыль. При восстановлении цинком в кислой среде иногда целесообразно применять омедненный или амальгамированный цинк<sup>111, 112</sup>.

До последнего времени широко не обследованы возможности селективного восстановления нитрогрупп в алифатических функциональных соединениях такими реагентами, как гидразин с добавками Pt или Pd, сульфат титана<sup>113</sup>, амальгама NH<sub>4</sub>—Hg<sup>114</sup> и др. В то же время известно, что эти восстановители чрезвычайно быстро и легко восстанавливают нитрогруппы в ароматических нитросоединениях.

Электрохимический способ также не нашел достаточного применения для селективного восстановления нитрогрупп в функциональных алифатических соединениях.

### III. СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В НИТРОСОЕДИНЕНИЯХ

В литературе имеется относительно мало сведений о селективном восстановлении функциональных групп в нитросоединениях. Такое положение можно объяснить как трудностью этой задачи, поскольку нитрогруппа — одна из наиболее чувствительных к восстановлению функций, так и тем обстоятельством, что при восстановлении нитросоединений большинство исследователей ставило своей целью найти условия для

\* Последнее в большей степени относится к ароматическим нитросоединениям.

восстановления нитрогрупп, чтобы осуществить синтез соответствующих аминов, оксимов или алкилгидроксиламинов.

В последние годы, в связи со все возрастающей ролью нитросоединений в промышленной практике и теоретических исследованиях, внимание химиков все шире привлекает возможность синтеза нитропродуктов (главным образом нитропарафинов, нитроспиртов и нитроаминов) селективным восстановлением соответствующих функциональных соединений.

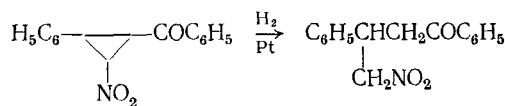
Материал этой части обзора сгруппирован по общим методам восстановления — катализитическому, химическому и электрохимическому.

### 1. Катализитическое восстановление функциональных групп в нитросоединениях

С помощью катализитического гидрирования, как правило, легко удается осуществить восстановление кратной углерод-углеродной связи. Вероятно, этим объясняется тот факт, что среди материалов по катализитическому селективному восстановлению функциональных нитросоединений преобладают работы по восстановлению нитроолефинов.

Еще в 1917 г. стали проводить исследования по восстановлению двойной связи, сопряженной с нитрогруппой. Объектами этих работ служили нитростиролы. Зонн и Шелленберг<sup>115</sup> обнаружили, что при гидрировании нитростиролов над платиновой чернью или коллоидным палладием в спирте при комнатной температуре происходит селективное восстановление двойной связи. Однако вместо целевых фенилнитроэтанов авторы выделили продукты, образующиеся путем присоединения фенилнитроэтана к невосстановленному нитростиролу.

Подобные результаты были несколько позднее получены Колером и Дрейком<sup>116</sup>, показавшими, кроме того, что для селективного восстановления  $\alpha$ -нитроолефинов нельзя использовать в качестве катализатора никель Келбера, так как в этом случае скорость восстановления нитрогруппы мало отличается от скорости восстановления двойной связи. Эти же авторы осуществили размыкание циклопропанового кольца 1-нитро-2-фенил-3-бензоилциклогептана, не затронув карбонил и нитрогруппу:

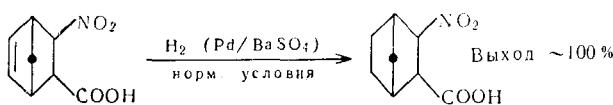


Хэрд<sup>117</sup> разработал для 1-арил-2-нитроалкенов-1 удовлетворительный метод селективного гидрирования, не сопровождающегося димеризацией. Проводя восстановление при 15—40° над Pt или Pd в воде, спиртах, кетонах или ароматических углеводородах, он выделял соответствующие 1-арил-2-нитроалканы с выходами 25—60%. В качестве возможных побочных продуктов автором отмечены кетоны или оксимы.

Значительно легче удается осуществить восстановление двойной связи, не сопряженной с нитрогруппой. Для этого наиболее целесообразно применять двуокись платины в уксусной кислоте при комнатной температуре. Известны примеры успешного селективного восстановления C=C-связи с помощью этого катализатора в нитроалкенах<sup>118</sup>, фенилнитроциклогексенах<sup>119, 120</sup>, нитронорборниленах<sup>121</sup> и других нитроцикленах терпенового ряда<sup>122</sup>. Никель Ренея менее пригоден для селективного гидрирования двойной связи, так как в ряде случаев двойная связь восстанавливается над этим катализатором лишь после нитрогруппы<sup>100</sup>.

Следует отметить, что структура восстанавливаемого нитросоединения часто оказывается на характере продуктов каталитического гидрирования. Так, Вунгу и Шнайдеру<sup>123</sup> удалось прогидрировать фенильное кольцо этилового эфира  $\beta$ -2-нитробутил- $\alpha$ -индолилкарбоновой кислоты, не затрагивая  $\text{NO}_2$  и сложноэфирную группировку. Катализатором был 30%-ный палладий на угле, реакцию проводили при комнатной температуре под давлением водорода 3 atm в уксусной кислоте. Авторы считают, что такой ход восстановления объясняется сочетанием стерических и электронных факторов, защищающих в этом соединении нитрогруппу. Известен также факт избирательного гидрирования двойной связи, сопряженной с нитрогруппой, в 1-нитро-1,2-дилезокси-*D*-арабогекситолтетраацетате, молекула которого включает несколько сложноэфирных группировок<sup>124</sup>. В этом случае реакцию проводили над палладиевой чернью в абсолютном спирте при нормальных условиях.

Недавно Юрьев и сотрудники<sup>125</sup> описали селективное восстановление 2-нитро-3,6-эндоксо- $\Delta^4$ -тетрагидробензойной кислоты в ацетоне над  $\text{Pd/BaSO}_4$ :



В литературе отсутствуют какие-либо указания на возможность каталитического селективного восстановления карбонилсодержащих функций в алифатических нитросоединениях.

Наоборот, как показывает материал главы II, в ряде случаев происходит первоначальное восстановление нитрогруппы. (см., например,<sup>44</sup>). Также нельзя каталитически восстановить сульфогруппу в присутствии нитрогруппы<sup>88</sup>.

Таким образом, приведенными примерами исчерпываются все сведения о каталитическом селективном восстановлении функциональных групп в алифатических нитросоединениях. Совершенно очевидно, что этот метод не носит общего характера и, по сути дела, может применяться лишь к восстановлению кратных связей в нитроолефинах, причем и в этом случае процесс часто осложняется образованием побочных продуктов. Следует также отметить, что в литературе не описано каталитическое гидрирование функциональных групп в полинитросоединениях и можно полагать, что оно будет еще более сложным процессом.

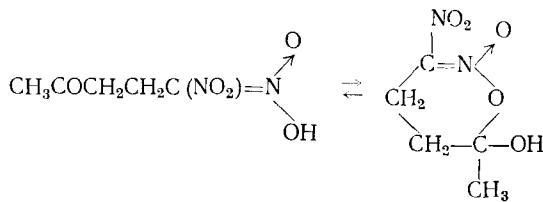
## 2. Химическое восстановление функциональных групп в нитросоединениях

Как показывает материал главы II, восстановление атомарным водородом, получаемым при взаимодействии металлов с кислотами и щелочных металлов со спиртами, являющееся одним из наиболее распространенных путей химического восстановления нитрогруппы, не может применяться для селективного восстановления функциональных групп в нитросоединениях. Подобным образом нужно исключить хлориды металлов переменной валентности, также взаимодействующие с нитрогруппами.

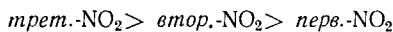
За последнее десятилетие широкое развитие получил метод химического восстановления с помощью комплексных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Этот метод оказался весьма перспективным и в отношении селективного восстановления функциональных групп

в нитросоединениях, вследствие относительной устойчивости нитрогруппы к действию гидрид-анионов. Кроме того, к настоящему времени имеется большой набор гидридных восстановителей, обладающих самой различной чувствительностью к ряду функциональных групп.

Шехтер показал<sup>126</sup>, что нитрокетоны и нитроальдегиды с хорошими выходами можно восстанавливать в нитроспирты боргидридом натрия в водно-метанольной среде при pH 3—10,5 и температуре от 0 до 25°. Исключение составлял 1,1-динитропентанон-4, который даже при значительном избытке восстанавливающего реагента давал заниженный выход нитроспирта. Автор объясняет это существованием исходного соединения в виде равновесной смеси:



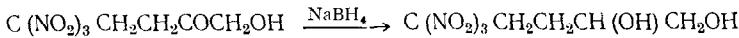
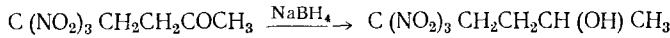
Шехтер полагает, что  $\text{NaBH}_4$  особенно целесообразно применять для селективного восстановления наиболее лабильных нитрокетонов и нитроальдегидов. В этой же работе рекомендуется восстанавливать карбонильную группу в более устойчивых нитрокетонах и альдегидах изопропилатом алюминия\* в изопропиловом спирте или толуоле (для более «кислых соединений»). При этом альдегиды восстанавливаются быстрее, чем кетоны, и выходы нитроспиртов связаны с характером нитрогруппы в исходных соединениях следующим образом:



Известно, что при комнатной температуре алюмогидрид лития восстанавливает нитрогруппу в нитро-<sup>36, 58</sup> и полинитросоединениях<sup>42</sup>. В то же время, Фойер и Кучера<sup>129</sup> показали, что, в эфире при —30, —60° этот восстановитель, более сильный, чем  $\text{NaBH}_4$ , может быть применен для селективного восстановления сложных эфиров, содержащих вторичные или третичные нитрогруппы, а также *гем*-динитрогруппировки. Выходы нитроспиртов составляли 53—76%. Таким образом, Шехтером<sup>126</sup> и Фойером<sup>129</sup> был разработан новый метод получения нитроспиртов, существенно расширяющий ассортимент этих интересных в практическом отношении соединений.

В 1963 г. Голд и Клагер<sup>130</sup> опубликовали работу по восстановлению  $\text{NaBH}_4$  хлорангидридов ряда нитрокислот, в том числе и тринитромасляной кислоты. Во всех случаях авторы получили соответствующие нитроспирты (см. табл. 4).

Авторы описывают также восстановление нескольких кетонов, содержащих  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$  группы, однако не приводят выходы и константы полученных спиртов и методику эксперимента:



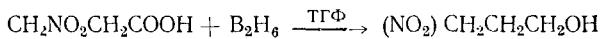
\* Нужно отметить, что отдельные случаи селективного восстановления карбонильной группы в нитроциклогексанонах были известны и ранее<sup>127, 128</sup>. Однако авторы этих работ не ставили своей целью разработку общего метода получения нитроспиртов.

ТАБЛИЦА 4

Исходный хлорангидрид	Полученный спирт	Выход, %
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	63
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	70
$\text{C}(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	$\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	65
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COCl}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	82
$(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2$	$(\text{NO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	50
$(\text{NO}_2)_2\text{C}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}]_2$	$(\text{NO}_2)_2\text{C}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	63
$(\text{NO}_2)\text{HC}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}]_2$	$\text{NO}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	85
$\text{N}(\text{NO}_2)-[\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}]_2$	$\text{N}(\text{NO}_2)[\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	85

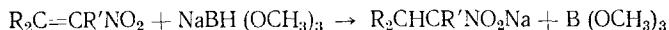
Что касается последнего полинитродиола, то недавно появился ряд патентов<sup>131—134</sup> по его получению из 3,3,3-тринитропропилметилолкетона при помощи  $\text{NaBH}_4$ . Авторы указывают, что названный диол может служить полу продуктом в синтезе компонентов твердого ракетного топлива.

Иоффе, Тартаковский и Новиков показали, что для восстановления алифатических мононитрокислот можно применять раствор диборана в тетрагидрофуране<sup>135</sup>:

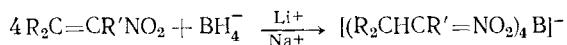


$\text{B}_2\text{H}_6$  в тетрагидрофуране пригоден также для восстановления сложных эфиров нитрокислот, однако следует учитывать, что присутствие таких электроотрицательных заместителей, как нитрогруппы, резко снижает скорость восстановления сложноэфирной группировки.

Боргидриды щелочных металлов (например,  $\text{NaBH}_4$  или  $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ ) — восстановители нуклеофильного типа — могут быть весьма успешно использованы и для получения нитропарафинов и конъюгированных нитроолефинов<sup>136</sup>, так как влияние нитрогруппы обеспечивает возможность нуклеофильной атаки анионов  $\text{BH}_4^-$  и  $\text{BH}(\text{OCH}_3)_3^-$  по двойной связи. По мнению Шехтера, механизм восстановления включает нуклеофильную атаку относительно положительного углеродного атома  $\text{C}=\text{C}$ -группировки конъюгированного нитроалкена. Видимо, первоначально образующийся металл — моноалкилнитронатоборгидрид [ $\text{Li}$  или  $\text{Na}(\text{R}_2\text{CHCR}'=\text{NO}_2)\text{BH}_3$ ] вступает в дальнейшие превращения, давая металл — тетраалкилнитронатоборгидрид, который после гидролиза превращается в нитропарафин. Ход реакции можно представить следующими уравнениями:

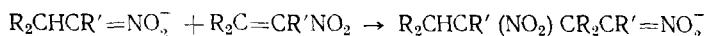


или



Выходы нитропарафинов составляют 50—80 %. Введение электроотрицательных заместителей, которые увеличивают электронную недостаточность двойной связи, вызывает ускорение восстановления. Поэтому реакция с боргидридами лития и натрия пригодна для селективного восстановления конъюгированных фторнитроолефинов (например, 4,4,5,5,6,6,6-гептофтор-2-нитрогексена-2). Восстановление нитроолефинов целесообразно проводить при возможно более низких температурах (—50;

—70°), прибавляя алкен к металлборгидриду, чтобы уменьшить побочную реакцию димеризации:

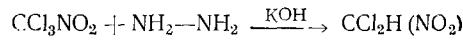
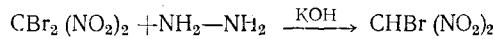
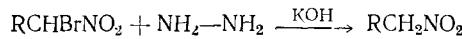


Восстановление стерически затрудненных нитроолефинов (например, 3-нитрогептена-4) не удается осуществить полностью даже при 0°. Реакцию с такими олефинами проводят при комнатной температуре.

Боргидриды щелочных металлов позволяют селективно восстанавливать C=C-связь в конъюгированных нитроалкенах в присутствии сложноэфирных групп<sup>136</sup>. В частности, с помощью NaBH<sub>4</sub> удалось восстановить двойную связь в 1-нитро-1,2-дизезокси-D-арабогекситолетраацетате<sup>136</sup> (выход продукта восстановления 55—65%). О каталитическом восстановлении см.<sup>124</sup>). В этой же работе<sup>136</sup> обнаружено, что близко расположенные нитрогруппы из-за сильного индуктивного эффекта настолько активируют сложноэфирную группировку, что и она восстанавливается под действием боргидридов металлов. Поэтому и NaBH<sub>4</sub>, и NaBH(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> успешно восстанавливают при 3—5° ацетат 2-нитробутанола в соответствующий спирт, хотя обычно в таких условиях эти реагенты сложноэфирную группировку не затрагивают.

Кук, Пирс и Мак Би<sup>83</sup> показали, что α-нитроолефины (в том числе и фторсодержащие) можно восстановить во фторнитропарафины с выходом 35—55% действием LiAlH<sub>4</sub> в безводном эфире при —50°. Шехтер и сотрудники<sup>136</sup>, изучая эту реакцию, также обнаружили, что она гладко проходит при температурах ниже —40° после прибавления LiAlH<sub>4</sub> к восстанавливаемому олефину. При ином порядке сливания реагентов в значительной мере проходит процесс полимеризации.

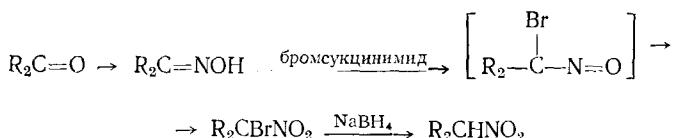
Весьма интересными представляются данные по химическому восстановлению галоида в α-галоиднитросоединениях. В 1893 г. Дуден<sup>137</sup> показал, что при действии трехокиси мышьяка в KOH дибромдинитрометан переходит в динитрометан с выходом 70—80%. Такие же результаты дает обработка CBr<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> водноаммиачным раствором H<sub>2</sub>S. Несколько позднее Пратт<sup>138</sup> обнаружил, что галоид в производных нитрометана можно восстановить щелочным раствором гидразина \*:



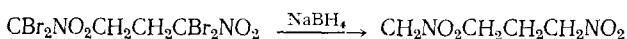
где X = Cl, Br, R = H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Ифланд<sup>139, 140</sup> предложил восстанавливать α-бронитросоединения алифатического и алициклического рядов в соответствующие нитропарафины (выход 15—80%) боргидридом натрия в воднометанольной среде. Хотя обычные галоидалканы инертны к NaBH<sub>4</sub>, восстановление α-бронитросоединений становится возможным, видимо, из-за сильного индуктивного эффекта нитрогрупп, облегчающего нуклеофильную атаку аниона BH<sub>4</sub><sup>-</sup> по углеродному атому, несущему галоид и нитрогруппу. В результате своих исследований Ифланд<sup>139, 140</sup> предложил новый способ получения нитроалканов из соответствующих карбоильных соединений:

\* Интересно отметить, что в противоположность алифатической, ароматическая нитрогруппа легко восстанавливается гидразином.



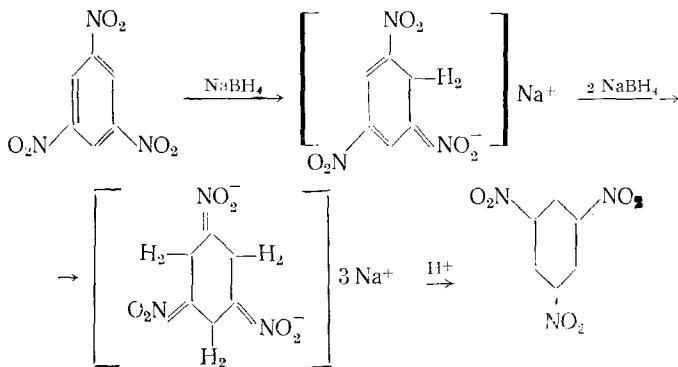
Восстановление  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -тетрабромдинитросоединений боргидридом натрия описано Клагером<sup>141</sup>:



Таким образом,  $\alpha$ -галоиднитроалканы могут быть несколькими способами восстановлены в нитропарафины. В то же время, в других галоиднитросоединениях, как показывает материал гл. II, 7, обычно восстанавливается лишь нитрогруппа.

Хотя настоящий обзор посвящен алифатическим нитросоединениям, следует кратко остановиться на работах Северина и Шмитца<sup>142-147</sup>, показавших возможность селективного восстановления ароматического кольца в полинитробензолах при обработке последних  $\text{NaBH}_4$ .

Боргидриды щелочных металлов, как правило, инертны к ароматическим системам, однако в полинитробензолах из-за сильного электроноакцепторного действия нитрогрупп становятся возможной атака  $\text{BH}_4^-$  по углеродным атомам кольца, например:



Более подробные данные по этому вопросу см. <sup>142-147</sup>.

Разобранный в данном разделе материал дает основания сделать вывод, что применение комплексных гидридов металлов существенно расширило возможности селективного восстановления функциональных групп в нитросоединениях, в частности, впервые позволив получить большое количество нитроспиртов из соответствующих карбонилсодержащих продуктов.

### 3. Электрохимическое восстановление функциональных групп в нитросоединениях

По селективному восстановлению функциональных групп в алифатических нитросоединениях электрохимическим методом имеется лишь работа Майрановского, Файнзильберга и др.<sup>148</sup>, в которой предметом исследования являлись  $\alpha$ -галоиднитропарафины. Авторы нашли, что под влиянием нитрогруппы облегчается полярографическое восстановление связи C—Hal, причем соответствующая этому процессу волна опережает волну восстановления нитрогруппы. Указанная последовательность волн

наблюдалась для мононитро-, динитро- и тринитропарафинов, содержащих в  $\alpha$ -положении к нитрогруппам хлор, бром и иод.

Имеются некоторые косвенные данные, свидетельствующие о возможности селективного восстановления карбонильной группы в нитросоединениях электрохимическим путем. Чикато и Тахо<sup>149</sup> установили, что восстановительные потенциалы кетонов, азо- и нитросоединений пропорциональны электроотрицательности связанных с восстанавливаемой группой заместителей. Видимо, можно подобрать заместители таким образом, чтобы карбонильная группа восстанавливалась электрохимическим методом раньше нитрогруппы. Однако в литературе пока не имеется никаких сведений по этому вопросу.

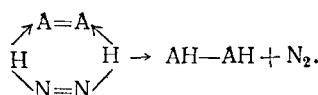
\* \* \*

В заключение будут кратко рассмотрены некоторые катализаторы гидрирования, не вызывающие восстановления нитрогруппы, и реагенты, которые слабо взаимодействуют (или совсем не взаимодействуют) с нитрогруппой и, в то же время, способны восстанавливать некоторые функциональные группы. Однако реакция селективного восстановления функциональных нитросоединений с ними до сих пор не осуществлялась.

По данным японских исследователей<sup>150</sup>, гидрирование 1-нитропропана над катализатором на основе формиатов металлов (например, формиаты Ni и Zn или Zr и V) затруднено. Подобными же свойствами обладает силикопалладиевый катализатор<sup>151</sup>, используемый обычно для гидрогенолиза кратных связей в олефинах, альдегидах и нитрилах.

Шмис, Бродбент и Джонсон недавно описали катализатор на основе окиси рения<sup>152</sup> ( $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), обладающий широким спектром действия. С его помощью особенно легко гидрируются ароматические системы, но можно также восстанавливать карбонильную и карбоксильную группы в спиртовую и нитрилы в амины. В то же время этот катализатор инертен по отношению к алифатическим нитросоединениям (например, 2-нитропропану) и с трудом восстанавливает ароматические нитрогруппы (например, нитробензол). Однако *m*-нитроацетофенон весьма инертен к его действию, и, таким образом, введение нитрогруппы может пассивировать карбонильную группу и ароматическое ядро.

Из литературных данных известно<sup>153, 154</sup>, что азодиimid легко восстанавливает симметричные кратные связи ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $\text{O}=\text{O}$  и т. д.), с которыми он, видимо, образует переходный комплекс:



В то же время образование такого комплекса с двумя неравноценными заряженными атомами затруднено, вследствие чего восстановление группировок типа  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{S}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{O}$  проходит значительно медленней. В частности, сравнительно устойчив к действию азодиимида нитроэтан<sup>153</sup>.

Нужно отметить, что, по литературным данным<sup>155</sup>, некоторые нитросоединения инертны к гидриду кальция.

Следует также упомянуть о некоторых нейтральных комплексах борина и алкилборинов<sup>156</sup>, не взаимодействующих с нитрогруппой, но почти не применявшимся для восстановления функциональных алифатических нитросоединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Degering, An outline of organic nitrogen compounds, Michigan, 1950.
2. В. Б. Нерекалин, Непредельные нитросоединения, Л., Госхимиздат, 1961.
3. E. Müller, Methoden der organischen Chemie, T. XI/1, Stuttgart, 1957.
4. Ф. Азингер, Химия и технология парафиновых углеводородов, М., Гостоптехиздат, 1959.
5. Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Нитроспирты и их производные, Казань, 1960.
6. Г. А. Швехгеймер, Н. Ф. Пятаков, С. С. Новиков, Усп. химии, **28**, 485 (1959).
7. P. Noble, мл., F. G. Borgardt, W. L. Reed, Chem., Rev., **1964**, № 1, 19.
8. W. K. O'Longhlin, Ам. пат. 2413153 (1946); C. A., **41**, 2431 (1947).
9. Ph. F. Tryon, Ам. пат. 2587572 (1952); C. A., **47**, 4360 (1953).
10. I. Gajac, Fioramonti Mem. Poudr., **33**, 515 (1951).
11. E. Eldred, K. Johnson, Ам. пат. 2673880 (1954); C. A., **49**, 4014 (1955).
12. M. Senkus, Ам. пат. 2387043 (1945); C. A., **40**, 613 (1946).
13. I. B. Tindall, Ам. пат. 2347621 (1944); C. A., **39**, 88 (1945).
14. F. W. Hoover, H. B. Hass, J. Org. Chem., **12**, 506 (1947).
15. M. Compton, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3229 (1949).
16. H. Adkins, Там же, **68**, 1471 (1948).
17. W. C. Gakenheimer, W. U. Hartny, G. E. Ullot, J. Org. Chem., **9**, 85 (1949).
18. H. B. Hass, M. Wanderbild, Ам. пат. 2174242 (1949); C. A., **34**, 449 (1940).
19. P. Schlack, Герм. пат. 874449 (1943); C., **1953**, 7404.
20. F. W. Lichtenhaller, H. O. L. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2005 (1961).
21. H. J. Johnson, Ам. пат. 2408171 (1944); C. A., **41**, 774 (1947).
22. K. Jonson, J. Org. Chem., **8**, 7 (1943).
23. G. E. Ullot, Ам. пат. 2581986 (1951); C. A., **46**, 7590 (1952).
24. M. G. Egerton, G. J. Gregory, T. Malkin, J. Chem. Soc., **1952**, 2272.
25. C. A. Grob, E. F. Jenny, H. Utzinger, Helv. Chim. Acta, **34**, 2249 (1951).
26. B. Martini-Bettolo, S. Chiavarelli, F. Bovet-Nitti, Gaz. Chim. Ital., **81**, 587 (1951).
27. K. Wisnayrat, O. Schmid, G. Zoelss, Австр. пат. 225700 (1963); C. A., **59**, 2716 (1963).
28. E. Schmidt, R. Wilkendorf, Ber., **55**, 316 (1922).
29. E. Schmidt, O. Willstetter, Ber., **52**, 389 (1919).
30. M. Senkus, Chem. Ind., **40**, 506 (1948).
31. M. Henry, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **20**, 8 (1901).
32. P. Staub, Helv. Chim. Acta, **5**, 888 (1922).
33. B. L. Zenitz, E. B. Mack, M. L. Moore, J. Am. Chem. Soc., **70**, 955 (1948).
34. A. Dornow, M. Gellrich, Ann., **594**, 177 (1955).
35. E. F. Jenny, J. Druey, Helv. Chim. Acta, **42**, 401 (1959).
36. C. A. Grob, F. Gadient, Там же, **40**, 1145 (1957).
37. S. Takagi, T. Ueda, T. Sakaguti, J. Pharm. Soc. Jap., **58**, 938 (1938).
38. G. W. Mc Millan, Ам. пат. 2485982 (1949); C. A., **44**, 1836 (1950).
39. F. Hoffmann-La Roche, Герм. пат. 554553 (1929).
40. A. Lambert, C. W. Scaife, A. E. Wilder-Smith, J. Chem. Soc., **1947**, 1474.
41. J. Thompson, S. Louloudes, R. Fulmer, F. Evans, H. Burkett, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5006 (1953).
42. H. Shechter, H. L. Cates, J. Org. Chem., **26**, 51 (1961).
43. O. Moldenhauer, W. Irion, D. Mastaglio, R. Pfluger, H. Döser, Ann., **583**, 50 (1953).
44. Ch. Grundmann, W. Ruske, Ber., **86**, 939 (1953).
45. J. Thiele, H. Landers, Ann., **369**, 300 (1909).
46. M. C. Kloetzel, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2271 (1947).
47. M. S. Losanitsch, Ber., **42**, 4044 (1909).
48. R. Bonnett, V. M. Clark, A. Giddes, A. Todd, J. Chem. Soc., **1959**, 2087.
49. E. Müller, Methoden der organischen Chemie, T. XI/1, Stuttgart, 1957, стр. 383.
50. В. М. Родионов, В. М. Беликов, ДАН, **93**, 827 (1947).
51. D. J. Weisblat, D. A. Lyttle, Ам. пат. 2570297 (1951); C. A., **46**, 5077 (1952).
52. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 89.
53. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Н. А. Тихонова, Там же, **1965**, 750.
54. К. К. Бабиевский, В. М. Беликов, Ю. Н. Белоконь, Там же, **1965**, 1226.
55. D. A. Lyttle, D. J. Weisblat, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2118 (1947).
56. D. J. Weisblat, D. A. Little, Ам. пат. 2606921 (1952); C. A., **47**, 4903 (1953).
57. J. Lincoln, Англ. пат. 612559 (1948); C. A., **43**, 3449 (1949).

58. G. H. Morey, Ам. пат. 2456590 (1948); C. A., 43, 3450 (1949).
59. W. Theilacker, G. Wendtland, Ann., 570, 33 (1950).
60. Ch. Simons, J. Chem. Soc., 1950, 2392.
61. F. Micheel, H. Albers, Ann., 581, 225 (1953).
62. N. J. Leonard, L. R. Krude, F. W. Long, J. Am. Chem. Soc., 69, 690 (1947).
63. G. D. Buckley, R. L. Heath, J. D. Rose, J. Chem. Soc., 1947, 1500.
64. G. D. Buckley, T. J. Elliott, Там же, 1947, 1508.
65. H. G. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 68, 14 (1946).
66. M. Senkus, Ам. пат. 2393825 (1946); C. A., 40, 4392 (1946).
67. R. L. Heath, I. D. Rose, J. Chem. Soc., 1947, 1486.
68. A. Lambert, J. D. Rose, Там же, 1947, 1511.
69. M. Senkus, J. Am. Chem. Soc., 72, 2069 (1950).
70. A. Dornow, O. Hahmann, R. Oberkobusch, Ann., 588, 62 (1954).
71. E. Lieber, B. L. Smith, J. Am. Chem. Soc., 58, 2170 (1936).
72. E. Lieber, S. Finnegan, J. Org. Chem., 18, 218 (1953).
73. P. Fuller, E. Lieber, G. B. L. Smith, J. Am. Chem. Soc., 59, 1150 (1937).
74. I. A. Wyler, Ам. пат. 2123032 (1938); C. A., 32, 6674 (1938).
75. G. R. Campbell, Англ. пат. 630296 (1949); C. A., 44, 4497 (1950).
76. R. L. Shriner, F. W. Neumann, Org. Synt., 26, 7 (1946).
77. P. D. Strenglaуз, R. C. Thompson, W. L. Lavell, Anal. Chem., 25, 1111 (1953).
78. W. W. Brandt, J. E. Devries, E. St. Gantz, Там же, 27, 392 (1955).
79. R. N. Shreve, R. P. Carter, Chem. Ind., 36, 423 (1944).
80. C. Hahn, E. Pribyl, E. Lieber, B. P. Caldwell, G. B. L. Smith, J. Am. Chem. Soc., 66, 1223 (1944).
81. E. B. W. Kertone, Ам. пат. 2146188 (1939); C. A., 33, 3400 (1939).
82. E. Briner, H. Hoefer, Helv. Chim. Acta, 26, 913 (1943).
83. D. I. Cook, O. R. Pierce, E. T. Mc. Bee, J. Am. Chem. Soc., 76, 83 (1954).
84. I. Bull, T. Dupont, Bull. Soc. Chim. France, 1956, 804.
85. S. Malkiel, J. Ph. Mason, J. Am. Chem. Soc., 64, 2515 (1942).
86. R. L. Heath, A. L. Lambert, J. Chem. Soc., 1947, 1477.
87. A. L. Lambert, H. A. Pigott, Там же, 1947, 1489.
88. R. L. Heath, U. A. Pigott, Там же, 1947, 1481.
89. M. H. Gold, M. Skebelsky, G. Lang, J. Org. Chem., 16, 1500 (1951).
90. N. Kharasch, I. L. Cameron, J. Am. Chem. Soc., 75, 1077 (1953).
91. K. Rosenmund, Ber., 42, 4778 (1909).
92. L. Bouveault, A. Wahl, C. r., 134, 1145 (1902).
93. F. Hoover, H. Hass, J. Org. Chem., 12, 501 (1947).
94. Англ. пат. 706723 (1954); C. A., 49, 11014 (1955).
95. L. Bouveault, A. Wahl, Bull. Soc. Chim. France, 25, (3), 801 (1878).
96. O. Süs, Ann., 559, 99 (1948).
97. O. Süs, Ann., 571, 201 (1951).
98. L. P. Kuhn, Ам. пат. 2768209 (1956); C. A., 51, 5832 (1957).
99. W. E. Parham, W. T. Hunter, R. Hanson, J. Am. Chem. Soc., 73, 5068 (1951).
100. D. V. Nightingale, V. Tweedie, Там же, 66, 1968 (1944).
101. D. V. Nightingale, M. Maienthal, J. A. Gallagher, Там же, 75, 4852 (1953).
102. B. Bailev, H. Golden, Там же, 79, 6516 (1957).
103. S. Sugasama, K. Kodama, Ber., 72, 675 (1939).
104. G. H. Morey, Ам. пат. 2415021 (1947); C. A., 41, 3132 (1947).
105. M. Senkus, Ам. пат. 2485987 (1949); C. A., 44, 5521 (1950).
106. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, J. Org. Chem., 28, 1765 (1963).
107. D. Jerchel, H. Fischer, Ann., 574, 85 (1951).
108. D. Jerchel, W. Edler, Ber., 88, 1284 (1955).
109. P. A. Groggins, Unit Processes in organic Synthesis, N. Y.—London, 1947, стр. 78.
110. N. Kornblum, L. Fishbein, J. Am. Chem. Soc., 77, 6266 (1955).
111. H. Gal, Bull. Soc. Chim. France (2), 20, 13 (1873).
112. J. Bewad, J. Prakt. Chem., (2), 63, 193 (1901).
113. R. D. Tiwari, J. P. Sharma, Anal. Chem., 35 (9), 1307 (1963).
114. S. Takaki, T. Ueda, J. Pharm. Soc. Jap., 58, 44 (1938).
115. A. Sonn, A. Schellenberg, Ber., 50, 1513 (1917).
116. E. P. Kohler, N. L. Drake, J. Am. Chem. Soc., 45, 1281 (1923).
117. C. D. Hurd, Ам. пат. 2483201 (1949); C. A., 44, 658 (1950).
118. H. G. Manny, Bull. Soc. Chim. France, 1940, 133.
119. I. A. Bartrop, I. S. Nicholson, J. Chem. Soc., 1951, 2524.
120. H. E. Zimmerman, T. E. Nevins, J. Am. Chem. Soc., 79, 6559 (1957).
121. K. Alder, H. F. Rickut, E. Windemath, Ber., 71, 2451 (1938).
122. E. E. Tamelou, R. I. Thiede, J. Am. Chem. Soc., 74, 2615 (1952).

123. D. V. Young, H. R. Snyder, Там же, **83**, 3160 (1961).  
 124. I. C. Sowden, H. O. L. Fischer, Там же, **69**, 1048 (1947).  
 125. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, Р. А. Иванова, ЖХХ, **33**, 3512 (1963).  
 126. H. Shechter, D. E. Ley, L. Zeldin, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3664 (1952).  
 127. L. I. Smith, V. A. Englehardt, Там же, **71**, 2676 (1948).  
 128. L. I. Smith, E. R. Rogier, Там же, **73**, 3837 (1951).  
 129. H. Feuer, T. J. Kucera, Там же, **77**, 5740 (1955).  
 130. M. U. Gold, K. Klager, Tetrahedron, **19**, Suppl. 1, 77 (1963).  
 131. Aerojet-General Corp., Франц. пат. 1319705 (1963); С. А., **59**, 9791 (1963).  
 132. G. Linden, пат. ФРГ 1150666 (1963); С. А., **60**, 1589 (1964).  
 133. K. Klager, Англ. пат. 931195 (1963); С. А., **59**, 13826 (1963).  
 134. G. Linden, Ам. пат. 3101378 (1963); С. А., **60**, 1589 (1964).  
 135. С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 622.  
 136. H. Shechter, D. E. Ley, E. B. Robertson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4984 (1956).  
 137. P. Duden, Ber., **26**, 3003 (1893).  
 138. M. Pratt, J. Chem. Soc., **119**, 1306 (1901).  
 139. D. C. Iffland, G. K. Griner, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4047 (1953).  
 140. D. C. Iffland, G. K. Griner, Там же, **76**, 4083 (1954).  
 141. K. Klager, J. Org. Chem., **20**, 646 (1955).  
 142. T. Severin, R. Schmitz, Ber., **95**, 1417 (1962).  
 143. T. Severin, M. Adam, Ber., **96**, 448 (1963).  
 144. T. Severin, R. Schmitz, A. Manfred, Ber., **96**, 3081 (1963).  
 145. T. Severin, R. Schmitz, H.-L. Temme, Ber., **96**, 2499 (1963).  
 146. T. Severin, R. Schmitz, Ber., **97**, 467 (1964).  
 147. T. Severin, M. Adam, Ber., **97**, 186 (1964).  
 148. С. Г. Майрановский, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, В. А. Кликова, ДАН, **125**, 351 (1959).  
 149. M. Shikata, J. Tachio, Coll. zechosl. Chem. comm., **10**, 368 (1938).  
 150. K. Hoizumi, T. Yamakawa, Kagaku Kenkyusho Honoky, **32**, 164 (1956).  
 151. V. Izumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 936 (1959).  
 152. H. S. Broadbent, J. H. Johnson, J. Org. Chem., **27**, 4402 (1962).  
 153. E. E. Tamelou, R. S. Dewey, M. F. Lease, W. H. Circle, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4302 (1961).  
 154. E. J. Corev, W. L. Mock, Там же, **84**, 685 (1962).  
 155. I. F. Durand, Sh. Houghton, С. г., **180**, 1034 (1925).  
 156. H. C. Brown, Hydroboration, N. Y., 1962.

Ин-т органической химии АН СССР  
им. Н. Д. Зелинского