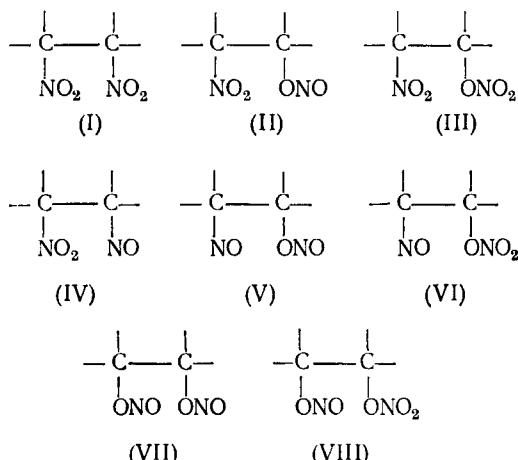


УДК 546.174 : 547.313

ХИМИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА И МЕХАНИЗМЫ ИХ РЕАКЦИЙ С ОЛЕФИНАМИ*

Г. Шехтер

Реакциям тетраокиси азота с олефинами было посвящено множество исследований¹. Еще в 1869 г. появилось сообщение о синтезе из тетрахлорэтилена и тетраокиси азота² вещества неизвестного строения с брутто-формулой $C_2Cl_4(NO_2)_2$. Следует, однако, отметить, что в то время результаты многих исследований носили противоречивый, путаный характер в вопросе о продуктах присоединения тетраокиси азота к олефинам и часто можно было встретить сообщения о синтезе таким способом динитросоединений (I), нитронитритов (II), нитронитратов (III), нитро-нитрозопроизводных (IV), нитрозонитритов (V), нитрозонитратов (VI), динитритов (VII) и нигритонитратов (VIII):

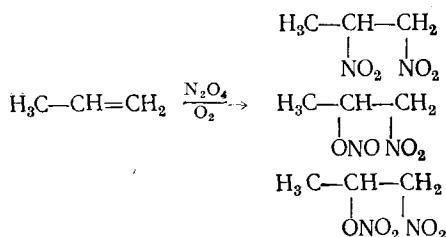


Естественно, что после таких обескураживающих результатов исследований реакций тетраокиси азота с олефинами нельзя было их с уверенностью использовать в синтетических целях. Однако за минувшие 15 лет были достигнуты большие успехи как в проведении реакций тетраокиси азота с олефинами, так и в понимании механизмов этих реакций. В свете современных представлений невоспроизведимость результатов ранних исследований связана прежде всего с тем, что в первых работах были использованы смеси окислов азота, а не чистая тетраокись, кроме того, условия этих реакций, как правило, не подвергались достаточному контролю или вообще не были описаны, продукты реакций обычно представляли собой неустойчивые трудноразделимые смеси, а предлагаемые авторами структуры полученных веществ зачастую были ошибочными.

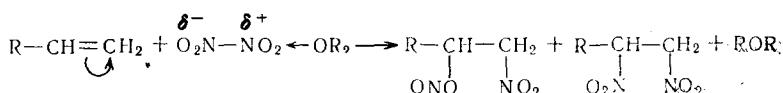
В 40-х годах реакции тетраокиси азота и простых олефинов интенсивно изучали Леви, Скайф и сотрудники^{3, 4, 5} в Imperial Chemical Industries

* Record Chemical Progress, 25, 55 (1964); перев. с англ. Г. Г. Розанцева.

Limited. В этой серии работ было установлено, что присоединение чистой тетраокиси азота или тетраокиси азота в присутствии кислорода к олефинам протекает достаточно хорошо и ведет к образованию вицинальных динитросоединений (I), нитронитритов (II) и нитронитратов (III). Для большей эффективности необходимо проводить реакцию при сравнительно низких температурах (от -10 до 25°) в присутствии кислородсодержащих растворителей, которые сводят к минимуму не поддающееся контролю окисляющее действие нитрующей смеси. В оптимальных условиях такие продукты, как V, VI, VII и VIII не образуются вовсе. Общие выходы продуктов нитрования колеблются в пределах 60—90%; соотношение между I, II и III зависит от особенностей алкена и экспериментальных условий. Выход III увеличивается при увеличении концентрации кислорода в его смеси с тетраокисью азота. Выбор растворителя часто решает успех присоединения тетраокиси азота к олефинам. Наиболее подходящими растворителями оказались растворители, содержащие кислород и сбыточно относящиеся к простым или сложным эфирам. Удовлетворительными растворителями являются диэтиловый эфир, бензилметиловый эфир, 1,4-диоксан, этилформиат и этилацетат, а такие растворители, как тетраокись азота, хлороформ, четыреххлористый углерод, 2,2'-дихлордиэтиловый эфир и этил-2-нитроэтиловый эфир оказались непригодными. Леви и Скайф³ предположили, что удовлетворительные растворители функционируют как эффективные основания Льюиса, давая молекулярные комплексы с тетраокисью азота в растворе; причем твердый комплекс 1,4-диоксана и тетраокиси азота состава $C_4H_8O_2 \cdot 2NO_2$ действительно был выделен. Особенно важно, что при реакции тетраокиси азота с несимметричными алkenами в эффективных растворителях направление присоединения специфично, и при образовании нитронитритов и нитронитратов нитрогруппа всегда направляется к тому атому углерода, с которым связано большее число водородных атомов. Так, пропен превращается в 1,2-динитропропан (18—20%), 1-нитро-2-пропилнитрит (33—41%, выделенный в виде 1-нитро-2-пропанола) и 1-нитро-2-пропилнитрат (21%):



Исходя из направления присоединения N_2O_4 к несимметричным олефинам, механизма растворяющего действия некоторых простых и сложных эфиров и участия кислорода в этой реакции, сначала предположили³, что тетраокись азота реагирует с олефинами как электрофил. На основании строения тетраокиси азота и вышенназванных данных Ингольд и Ингольд⁶ приняли, что присоединение тетраокиси азота к алкенам происходит с предварительной диссоциацией тетраокиси азота на ион нитрония (NO_2^+) и нитрит-ион (NO_2^-). Основные черты постулированных ими электрофильных процессов суммарно можно изобразить следующим образом:



Для того чтобы расширить применение тетраокиси азота в синтетических целях, в наших лабораториях еще глубже были изучены механизмы присоединения ее к ненасыщенным соединениям. Исследованные области включают в себя: взаимодействия между тетраокисью азота и различными растворителями, направление присоединения тетраокиси азота к олефинам с электротрицательными заместителями и стереохи-

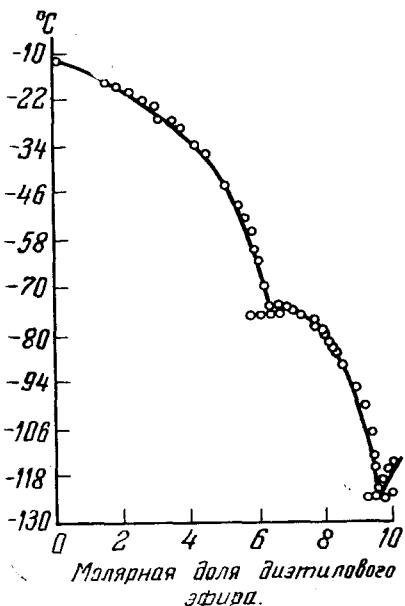


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы тетраокись азота — диэтиловый эфир

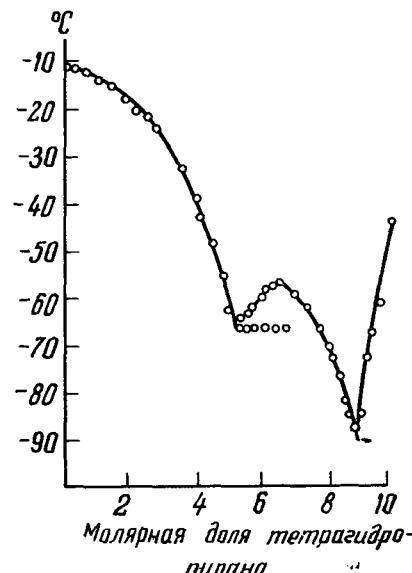


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы тетраокись азота — тетрагидропиран

манию реакций тетраокиси азота. Было также важно изучить химию реакций окислов азота и их производных (NO_2Cl , NO_2 и Cl_2 , N_2O_3) с ненасыщенными соединениями. Эти исследования, наряду с исследованиями в других лабораториях, проливают свет на механизмы реакций окислов азота с олефинами. Несомненно также, что в настоящее время все же имеются серьезные проблемы, требующие разрешения.

Изучение различных кислотно-основных реакций и продуктов присоединения тетраокиси азота к растворителям было начато⁷ в содружестве с Сислером и Рубином в наших лабораториях. Методы, используемые для исследования различных бинарных систем, включали термический, магнитный и спектроскопический анализы. Фазовые диаграммы для равновесия твердое вещество — жидкость тетраокиси азота с диэтиловым эфиrom, тетрагидропираном, тетрагидрофураном, 1,4-диоксаном и 2,2'-дихлордиэтиловым эфиrom соответственно показаны на рис. 1, 2, 3, 4 и 5. В системе диэтиловый эфир — тетраокись азота (рис. 1), образуется белый аддукт состава $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, который плавится при $-74,8^\circ$. Тетрагидропиран и тетраокись азота (рис. 2) образуют соединение эмпирической формулы $2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, т. пл. $-56,8^\circ$.

Из формы кривых температур замерзания видно, что аддукт из тетрагидропирана и тетраокиси азота менее диссоциирован при температуре плавления, чем аналогичный аддукт из диэтилового эфира. Тетрагидрофуран и тетраокись азота образуют два белых аддукта (рис. 3): один — относительно стабильное соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$, т. пл. $-20,5^\circ$, и второй — плавящийся инконгруэнтно продукт эмпирической формулы

$2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$. 1,4-Диоксан и тетраокись азота образуют кристаллический аддукт (рис. 4), т. пл. $45,2^\circ$, отвечающий формуле $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$. Это соединение бесцветно при $25-30^\circ$, но становится темно-коричневым

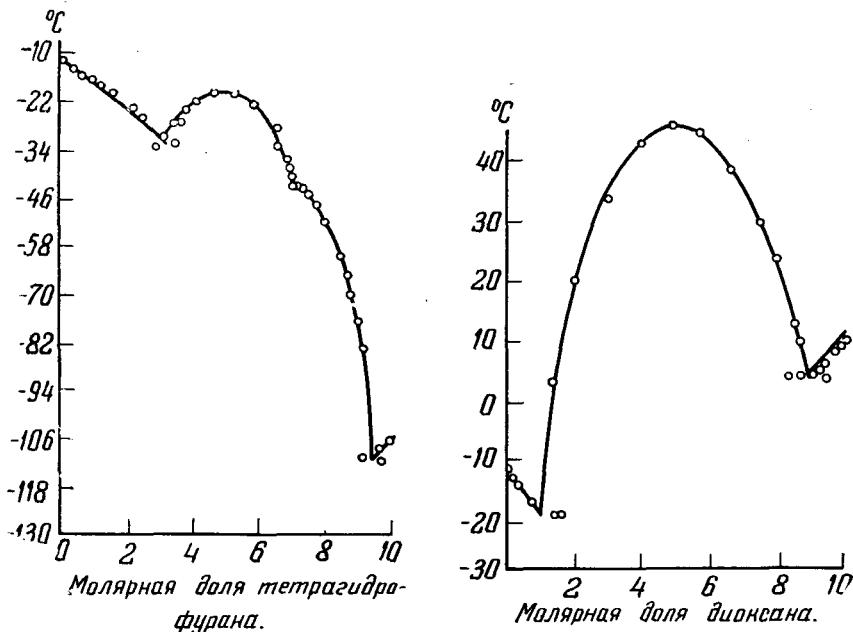


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы тетраокись азота — тетрагидрофуран

Рис. 4. Фазовая диаграмма системы тетраокись азота — диоксан

при повышении температуры. При последующем охлаждении аддукт становится снова бесцветным. Его можно хранить и с удобством использовать как реагент для олефинов. 2,2'-Дихлордиэтиловый эфир — плохой растворитель для проведения реакции тетраокиси азота с олефинами, он не образует аддукта (рис. 5) с тетраокисью азота; фазовая диаграмма

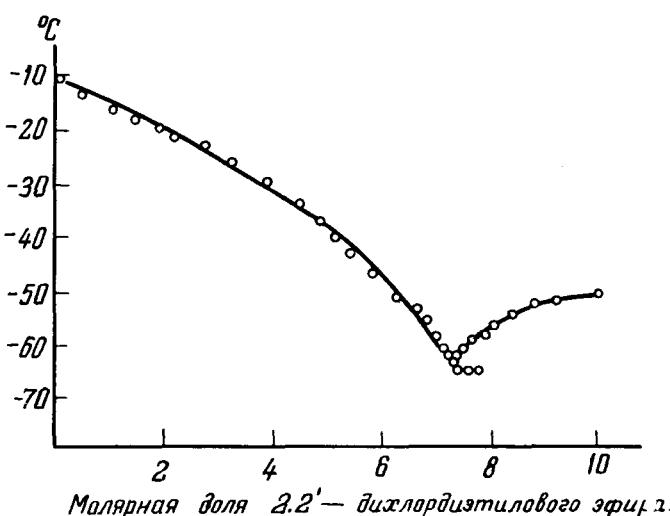


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы тетраокись азота — 2,2'-дихлордиэтиловый эфир

его представляет собой диаграмму простой эвтектики. Результаты термического анализа смесей тетраокиси азота и простых эфиров указывают на то, что в реакционной смеси возможно образование продуктов присоединения типа: $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{R}_2\text{O}$. Устойчивость аддуктовmonoосновных простых эфиров уменьшается в следующей последовательности: тетрагидрофуран > тетрагидропиран > диэтиловый эфир, что находится в согласии с предсказанный силой этих оснований и учетом стерических факторов в простых эфирах, если исходить из предположения,

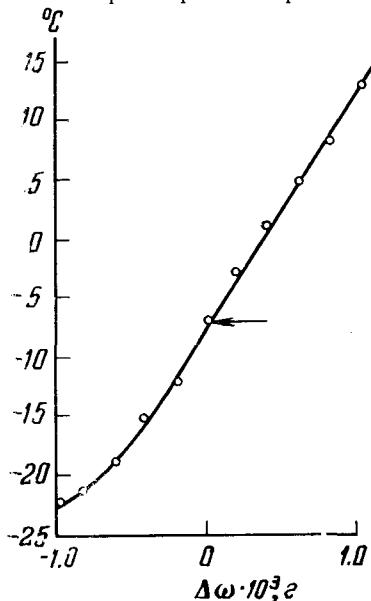
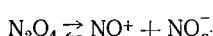
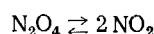


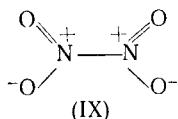
Рис. 6. График зависимости магнитной восприимчивости системы тетраокись азота — диэтиловый эфир от температуры (молярное отношение 1 : 2)

что кислород в эфире функционирует как донор электронов. Низкая основность 2,2'-дихлордиэтилового эфира согласуется со стерическими факторами, действующими в этом эфире, и электроноакцепторным влиянием атомов хлора. Дальнейшее подтверждение гипотезы о том, что стерические факторы оказывают заметное влияние на степень основности эфиров по отношению к тетраокиси азота, следует из наблюдений, что *трет*.-бутиловый эфир не образует аддукта с тетраокисью азота, тогда как *n*-бутиловый эфир образует такой аддукт⁸. Поскольку, как отмечалось, тетраокись азота может диссоциировать, представлялось интересным определить, являются ли аддукты эфиров координационными соединениями тетраокиси азота, двуокиси азота, нитрита нитрония и (или) нитрата нитрозония:

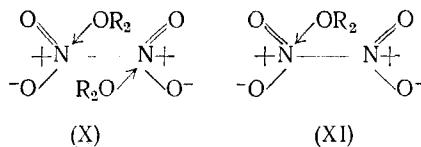


Исследование магнитной восприимчивости $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ при комнатной и более высокой температуре, а $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ (рис. 6) при температуре, значительно превышающей температуру плавления этого соединения, показало, что указанные системы *диамагнитны* (системы весили отрицательно на магнитных весах) и, таким образом, не являются продуктами присоединения свободного радикала — двуокиси азота. При температурах $\sim -5^\circ$ (рис. 6) расплавы аддуктов становятся *парамагнитными*; чистая жидккая тетраокись азота сама начинает диссоциировать на двуокись азота при этих температурах^{9, 10}.

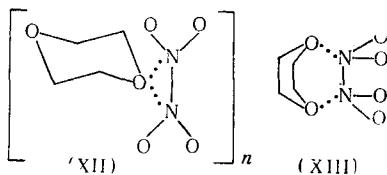
Для того чтобы определить, являются ли эфирные аддукты производными нитрозилнитрата и (или) нитрита нитрония, были исследованы⁷ Раман-спектры $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ и $2(\text{C}_5\text{H}_{10})_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ при температурах, немного превышающих температуры их плавления, и ИК спектр $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ при 25° . В этой работе не было получено каких-либо данных, которые подтверждали бы наличие в этих системах ионов NO^+ , NO_2^+ , NO_2^- или NO_3^- . Как твердая¹¹, так и газообразная¹² тетраокись азота имеет копланарное строение (IX):



Это наводит на мысль⁷, что 2 : 1 и, возможно, 1 : 1 аддукты простых эфиров имеют строение (X) и (XI) соответственно:



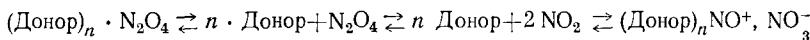
в которых эфирный кислород выполняет роль донора для электронообедненных атомов азота N_2O_4 . Структура (X) согласуется с термическими, магнитными и спектроскопическими данными, а также с влиянием электрических и стерических факторов на стабильность аддуктов⁷. Большая стабильность 1 : 1, а не 2 : 1 аддукта в случае тетрагидрофурана может быть связана со спецификой кристаллической структуры такого аддукта или (и) с влиянием значительной силы тетрагидрофурана как основания, с одной стороны, и малых стерических препятствий, с другой стороны, в этом специфическом эфире. Предварительные данные рентгеноструктурного анализа¹³ указывают на то, что твердый 1 : 1 аддукт 1,4-диоксана имеет полимерное строение (XII, а не XIII)⁷:



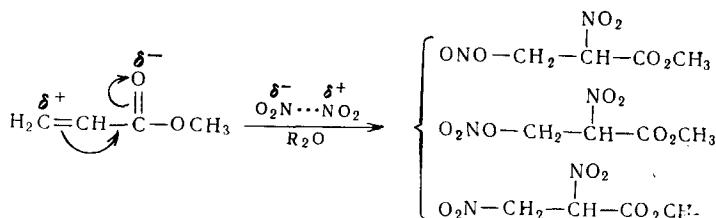
Звенья тетраокиси азота в XII планарны, а молекулы диоксана имеют форму кресла¹³.

Тетраокись азота образует продукты присоединения с очень многими донорами электронов^{8, 14-19}. Тетраокись азота образует¹⁷ 1 : 2 аддукты с этилбензоатом, уксусной кислотой, ацетоном, ацетофеноном, ацетонитрилом, бензонитрилом и фенилацетонитрилом. Эти продукты, по-видимому, имеют структуры типа X в твердом состоянии. Ароматические производные, такие, как бензол, мезитилен, нитробензол и бензальдегид, образуют с N_2O_4 1 : 1 твердые аддукты¹⁷. Эти соединения могут отличаться от ониевых производных типа X способом образования; они могут получаться при орбитальном перекрывании π -систем ароматических ядер и тетраокиси азота. Эти аддукты являются аналогами аддуктов, полученных взаимодействием полинитросоединений²⁰ и хинонов²¹ с ароматическими производными и, возможно, представляют собой упаковку «плоскость к плоскости» донорных и акцепторных молекул. В 1953 г. был определен еще и третий тип электронодонорной реакции тетраокиси азота: в этой реакции довольно сильные основания, такие, как триэтиламин, пиридин и хинолин, создают условия для диссоциации тетраокиси азота на сольватированные частицы нитрат азота²² в твердом состоянии. Химические свойства этих аддуктов часто значительно отличаются от свойств аддуктов, упомянутых выше. Химию тетраокиси азота в растворе в широком интервале температур подробно изучили Аддисон и сотрудники, определившие давление паров²³, вязкость²⁴, плотность²⁴, электропроводность²⁵, ультрафиолетовую абсорбцию²⁶ и окраску²⁶ смесей тетраокиси азота с электронодонорными растворителями. Силы взаимодействия в жидком состоянии часто значительны, и различные раз-

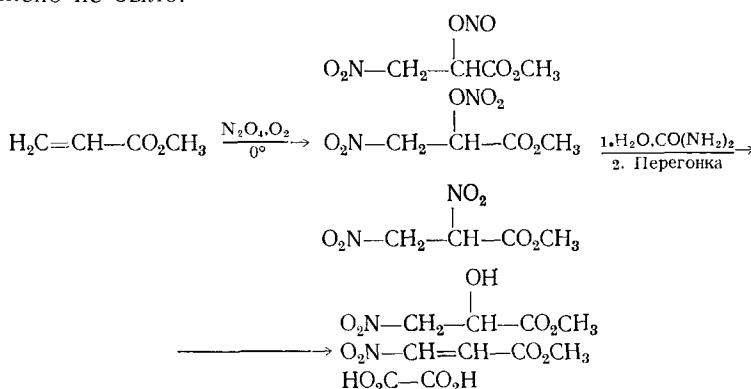
новесия, устанавливающиеся в растворе тетраокиси азота, можно записать следующим образом:



Основная функция электронодонорного растворителя — координация N_2O_4 . По современным данным образующиеся аддукты являются прежде всего комплексами с переносом заряда²⁶. Ионизация N_2O_4 до сольватированных нитрозонийнитратов очень мала в растворителях, которые облегчают присоединение тетраокиси азота к олефинам. К сожалению, пока отсутствуют данные по ионизации N_2O_4 до нитронийнитритов. Чистая жидккая тетраокись азота содержит 0,09 вес.% двуокиси азота при 20° ^{27, 28}. Диссоциации N_2O_4 до двуокиси азота способствуют такие инертные растворители как гексан, четыреххлористый углерод и хлороформ²⁶. Напротив, эффективные электронодоноры²⁶ препятствуют обратимой гомолитической диссоциации N_2O_4 . Во времена первых исследований электронодонорных процессов между тетраокисью азота и простыми эфирами⁷, изучение механизма реакции тетраокиси азота с олефинами было начато с определения направления присоединения N_2O_4 к метилакрилату²⁹. Если реакция происходит за счет электрофильного процесса в присутствии координирующего растворителя, то присоединение к метилакрилату, олеину с электроотрицательным заместителем, как предсказывает теория^{3, 6}, должно привести к нитриту и нитрату или родственным производным метил-3-окси-2-нитропропионата наряду с метил-2,3-динитропропионатом:

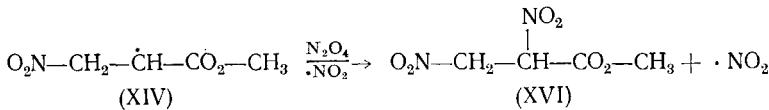
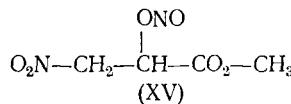
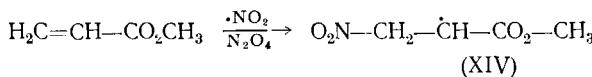


Оказалось, что метилакрилат и тетраокись азота в присутствии кислорода быстро реагируют при 0° в диэтиловом эфире, давая, однако, после гидролиза и нейтрализации, метил-2-окси-3-нитропропионат (27%), метил-3-нитроакрилат (13%), щавелевую кислоту (20—50%) и полимеры метилакрилата, а также, возможно, метил-2-нитроакрилата²⁹. Метил-3-окси-2-нитропропионата, метил-2-нитроакрилата или их предшественников, предсказанных в предположении электрофильного хода процесса, обнаружено не было.

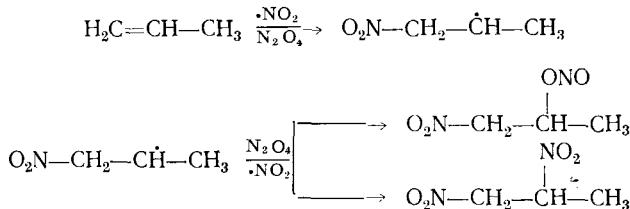


Выделенные из реакционной смеси метил-2-окси-3-нитропропионат и щавелевая кислота образуются в результате гидролиза и окисления метил-2-нитрито-3-нитропропионата нитрующей смесью; метил-3-нитроакрилат, по-видимому, образуется при отщеплении азотистой или азотной кислот от метил-2-нитрито-3-нитропропионата или метил-2-нитрато-3-нитропропионата.

На основании аналогии в направлении присоединения тетраокиси азота к терминальным олефинам и к метилакрилату, а также парамагнитных, а не ионных свойств системы реагент — растворитель в специфических экспериментальных условиях, было принято, что реакция тетраокиси азота и метилакрилата в диэтиловом эфире протекает как *гомолитический*, а не как *ионный* процесс²⁹. Первоначальная атака двуокиси азота (или ее производных: N_2O_4 ; $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$; $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_3$) по терминальному атому углерода происходит исключительно с образованием C—N-связи, т. е. с введением в молекулу олефина нитрогруппы; образующийся при этом радикал (XIV) может затем реагировать с двуокисью азота и ее производными или с образованием C—O-связи или с образованием C—N-связи, давая винильальный нитронитрит (XV), (выделенный в виде метил-2-окси-3-нитропропионата), динитроаддукт (XVI) и двуокись азота:



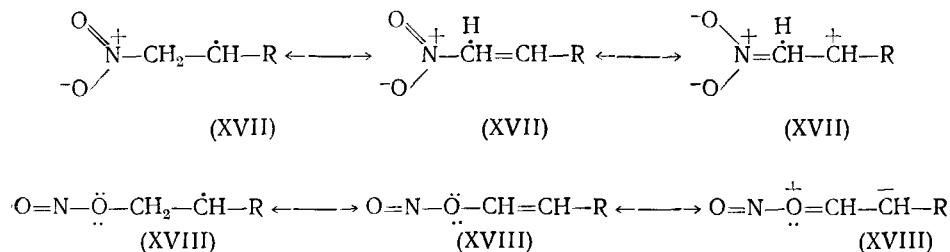
Косвенное подтверждение такого механизма, как ниже будет показано, следует из направления присоединения родственных тетраокиси азота нитрующих агентов: хлористого нитрила и азотистого ангидрида, к олефинам, содержащим электроположительные и электроотрицательные заместители. Нами²⁹ и независимо Барышниковой и Титовым³⁰ было показано, что аналогичный гомолитический процесс может протекать и при присоединении тетраокиси азота к терминальным олефинам, содержащим электроположительные заместители. Направление присоединения в этом случае, образующиеся продукты и экспериментальные условия говорят в пользу указанного на схеме механизма реакции:



Вероятно, все-таки наиболее интересной чертой присоединения тетраокиси азота к электроотрицательно- или электроположительнозамещенным олефинам является исключительное введение нитрогруппы к кон-

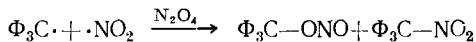
цевому атому углерода, тогда как вторая нитрогруппа (или нитритная группа) присоединяется к атому углерода в середине молекулы.

По-видимому, специфичность, с которой нитрующий агент первоначально атакует концевой атом, связана с большей стабильностью промежуточно образующихся вторичных (и третичных) радикалов по сравнению с первичными. Развитие этой концепции приводит к заключению, что специфичность реакции олефина и нитрующего агента, состоящая в образовании C—N, а не C—O-связей, лежит в большей стабильности переходного состояния **XVII**, а не **XVIII**.

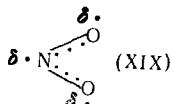


Состоянию **XVII** отвечает более низкая энергия активации, нежели состоянию **XVIII**, ввиду большей резонансной стабилизации, связанной с большим протяжением цепи сопряжения, захватывающей нитрогруппу, тогда как в случае **XVIII** имеет место более слабое конъюгационное взаимодействие с нитритной группой. Это объяснение подкрепляется также тем, что нитросоединения являются более стабильными веществами, нежели изомерные им нитриты.

Выводы о спариваниях промежуточно образующегося радикала с молекулой двуокиси азота или об обменной реакции этого радикала с тетраокисью азота — реакциях, приводящих к нитритам и нитросоединениям²⁹, имеют аналогию в реакции трифенилметильных радикалов с тетраокисью азота в растворе, в результате которой образуются аналогичные продукты³¹:



Идентичные или родственные процессы протекают и в реакциях алкильных радикалов с двуокисью азота при повышенных температурах³². Отсутствие селективности в этих реакциях, приводящих к нитритам и нитросоединениям, можно истолковать на основании представлений об одновременном обслуживании неспаренным электроном всех трех атомов двуокиси азота (XIX):



или двумя электронами всех шести атомов тетраокси азота (IX) и относительно малой энергии активации при рекомбинации свободных радикалов или при обменных процессах между радикалом и молекулой. Такие реакции будут довольно неспецифичны, и их переходные состояния будут ближе к исходным молекулам, чем к конечным продуктам.

Гомолитическое течение реакции для тетраокиси азота и олефинов подтверждается и показом участия в ней во время присоединения таких

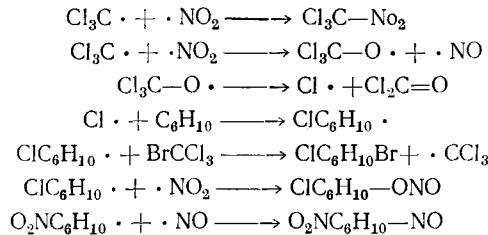
агентов передачи цепи, как трибромметан³⁰ и бромтрихлорметан³³. Так, например, при взаимодействии циклогексена с N_2O_4 в смеси бромтрихлорметана с диэтиловым эфиром³³ в темноте образовались:

1-бром-2-нитроциклогексан	29%	1-нитроциклогексен	4%
1-бром-2-хлорциклогексан	31%	трихлорнитрометан	3%
2-хлорциклогексапол	27%	циклогексенитрозит	2%
2-хлорциклогексилинитрат	4%	хлористый нитрозил	—

Подавление образования нормальных продуктов присоединения тетраокиси азота к циклогексену означает, что в данном случае гетеролитические процессы довольно медленны, и первичной реакцией является реакция между бромтрихлорметаном и 2-нитроциклогексильным радикалом.



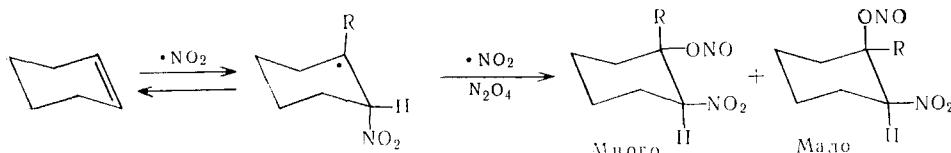
Образование других продуктов, выделенных из реакционной смеси, можно объяснить процессами, инициированными трихлорметильными радикалами, в которых далее принимают участие окись азота и атомы хлора, как показано на схеме:



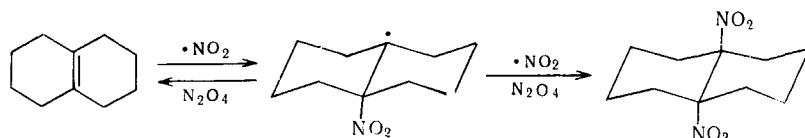
Следует особо отметить, что растворители, наряду со способностью связывать в комплексы тетраокись азота, могут и изменять обычный ход реакции нитрующего агента с олефинами.

Сведения о механизме превращения промежуточных β -нитрорадикалов в их вицинальные нитритонитро- и динитропроизводные были получены при изучении стереохимии присоединения тетраокиси азота к олефинам в диэтиловом эфире. Хотя законченное исследование стереохимии реакции тетраокиси азота с конкретным олефином обычно ограничено трудностями в анализе продуктов реакции, все же основные моменты такого процесса были установлены, и полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с современной теорией стерических факторов, учитывающей низкую энергию активации гомолитических процессов и подчинение их элементам кинетического контроля.

Цикlopентен и циклогексен³³ при взаимодействии с N_2O_4 образуют 2-нитроцикlopентил- и 2-нитроциклогексилнитриты, в которых *транс*-изомеры преобладают (85 и 58—65%), 1-метилциклогексен³³ реагирует с тетраокисью азота еще более стереоспецифично, давая только 1-метил-*транс*-2-нитроциклогексилнитрит:

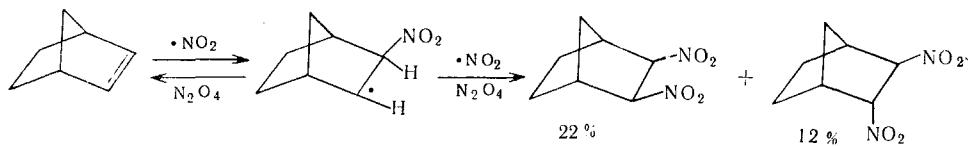


Присоединение тетраокиси азота к $\Delta^{9,10}$ -окталину³⁴ приводит прежде всего к образованию *транс*-9,10-динитродекалина:



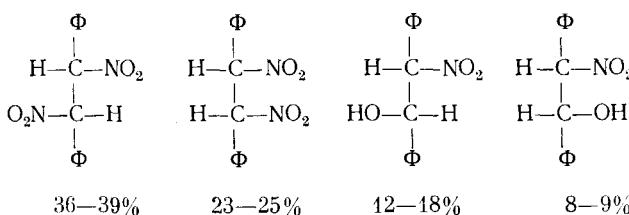
Стереохимические результаты реакций этих циклических олефинов исключают, таким образом, в качестве главных процессов согласованную (бимолекулярную) *цикло*-атаку тетраокисью азота углерод-углеродных двойных связей. Предпочтительное образование указанных выше *транс*-, а не *цикло*-аддуктов можно объяснить, исходя из предположения о гомолитическом процессе, включающем первоначальное образование β -нитроциклоалкильных радикалов и последующее спаривание этих радикалов с двуокисью азота или их обменную реакцию с тетраокисью азота, протекающие так, чтобы атака нитрующим агентом проходила в наиболее доступном направлении.

Реакция тетраокиси азота и бицикло[2,2,1]гептена-2³⁴ приводит к *экзо-цикло*-2,3-динитробицикло[2,2,1]гептану (22%), *транс*-2,3-динитробицикло[2,2,1]гептану (12%) и 2-нитрито-3-нитробицикло[2,2,1]гептанам (60%) неизвестного стереохимического строения. В этой системе главным стереохимическим процессом является образование динитросоединений, включая *экзо-цикло*-присоединение. Основное стереохимическое направление, по-видимому, включает стерически направленную *экзо*-атаку, приводящую к *экзо*-3-нитро-2-бицикло[2,2,1]гептильному радикалу, который далее рекомбинирует с двуокисью азота или вступает в обменную реакцию с тетраокисью азота в направлении, наиболее благоприятном в стерическом отношении:



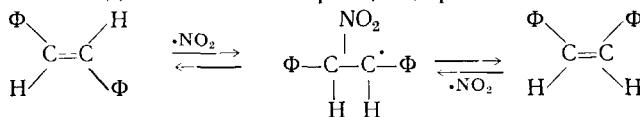
Аналогичные *экзо-цикло*-присоединения наблюдались в гомолитических реакциях *p*-тиокрезола³⁵, этилбромацетата³⁶ и бромтрихлорметана³⁷ соответственно с бицикло[2,2,1]гептеном-2.

Наиболее глубоко была изучена стереохимия присоединения тетраокиси азота к *цикло*- и *транс*-стильбенам^{38, 39}. Эта система особенно интересна тем, что олефины имеют нециклическое строение и, следовательно, на ней можно изучить взаимное превращение *цикло*- и *транс*-стильбенов под влиянием окислов азота, а также сравнить стереохимию образования динитро- и нитритонитроаддуктов. Оказалось, что реакция как *цикло*-, так и *транс*-стильбенов с тетраокисью азота в диэтиловом эфире при температурах от -30 до 0° приводят после гидролиза к *d,l*-1,2-динитро-1,2-дифенилэтану (36—39% -ное превращение стильбена), *мезо*-1,2-динитро-1,2-дифенилэтану (23—25%), *трео*-1-окси-2-нитро-1,2-дифенилэтану (12—18%), *эректо*-1-окси-2-нитро-1,2-дифенилэтану (8—9%) и бензальдегиду (2—14%). Динитроаддукты не изомеризуются тетраокисью азота; стереохимическая конфигурация динитросоединений и нитроспиртов не изменяется во время их разделения и анализа:

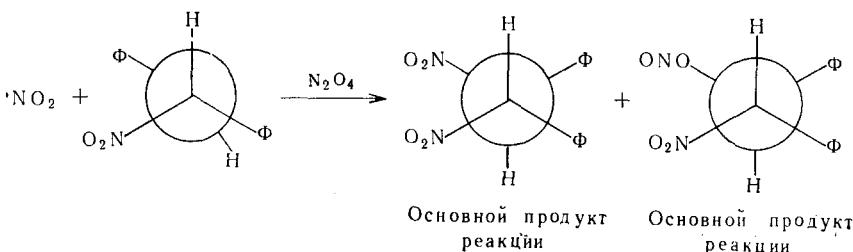


Стильбен, остающийся после реакции тетраокиси азота с избытком *цис*-стильбена, является *транс*-изомером. *Цис*-стильбен не образуется в достаточном количестве при реакции избытка *транс*-стильбена с тетраокисью азота. Еще не выяснено, взаимодействует ли *цис*-стильбен с тетраокисью азота, давая найденные продукты, или же он частично или полностью изомеризуется в *транс*-стильбен прежде чем произойдет окончательное присоединение.

Тот факт, что тетраокись азота реагирует с *цис*- и *транс*-стильбенами при различных условиях (растворитель, концентрация, порядок прибавления и температура) с образованием сходных продуктов может указывать на протекание обеих реакций через общее и довольно долгоживущее промежуточное соединение — 2-нитро-1,2-дифенил-1-этильный радикал:

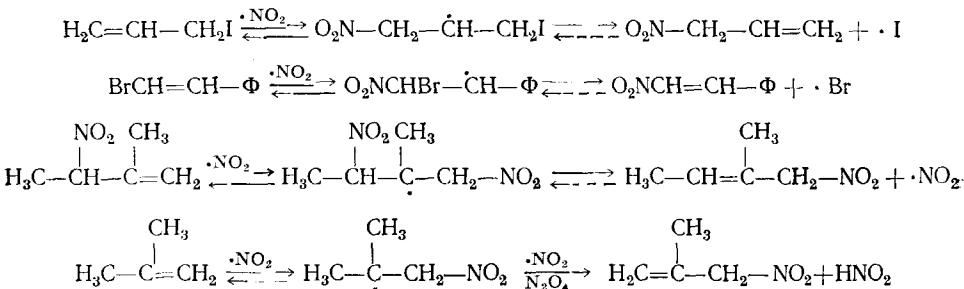


То, что образование такого промежуточного соединения является обратимым процессом, следует из предшествующих наблюдений, а именно: тетраокись азота катализирует *цис*-*транс*-изомеризацию олефинов⁴⁰, а кинетика присоединения тетраокиси азота к избытку циклогексена³³ имеет первый порядок по отношению к N₂O₄. Из других результатов наиболее интересно, что *d,l*-, а не *мезо*-2,1-динитро-1,2-дифенилэтан и *треко*-, а не *эрритро*-1-нитрито-2-нитро-1,2-дифенилэтан являются главными продуктами присоединения тетраокиси азота к *цис*- или *транс*-стильбенам. *Цис*-присоединение является, таким образом, главной реакцией *транс*-стильбена с нитрующим агентом. *d,l*-Динитро- и *треко*-нитритонитроаддукты образуются, вероятно, более быстро, чем их *мезо*- и *эрритро*-изомеры, потому что энергии переходных состояний реакции 2-нитро-1,2-дифенил-1-этильного радикала близки к энергиям исходных соединений, и атака нитрующих агентов осуществляется предпочтительно в стерически удобном направлении:



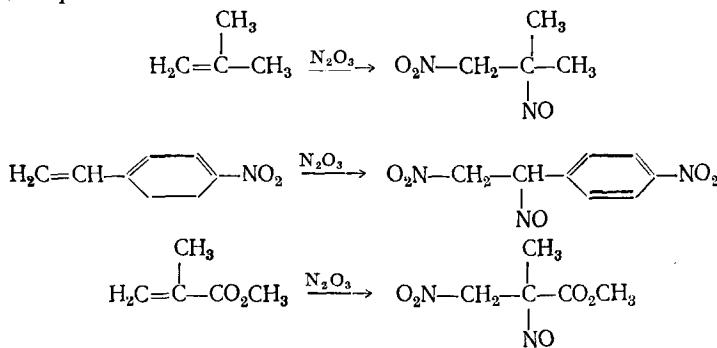
β -Нитрорадикалы, являющиеся производными тетраокиси азота и соответствующих ненасыщенных производных, часто не образуют ожидаемых устойчивых аддуктов, а довольно быстро разлагаются или реагируют с нитрующей средой с образованием нитроолефинов и перегруппировкой углерод-углеродных двойных связей или без нее. Так, иодистый аллил⁴¹,

β -бромстирол⁴² и 2-метил-3-нитро-1-бутил, вероятно, образуют 3-нитропропен, β -нитростирол и 2-метил-1-нитро-2-бутил соответственно по указанным на схеме механизмам:

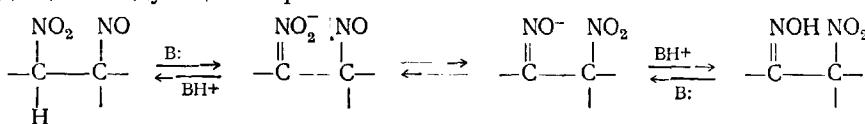


Олефины также образуют β -нитроненасыщенные соединения, теряя водород при реакции с тетраокисью азота³⁴. К исследованиям, которые могут пролить свет на механизм таких процессов, можно отнести исследования механизмов переноса водорода от β -нитрорадикалов к нитрующей среде.

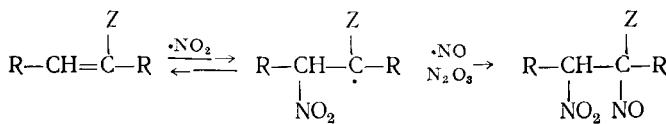
Полезно сравнить реакции присоединения других окислов азота и их производных, таких, как N_2O_3 и хлористый нитрил, а также смесей тетраокиси азота и галоидов с реакциями присоединения самой тетраокиси азота. Азотистый ангидрид и ненасыщенные соединения в диэтиловом эфире при температуре ниже 5° образуют главным образом димерные нитронитрозоаддукты; побочные продукты присоединения образуются из тетраокиси азота. В реакции олефинов, таких, как пропен^{3,4}, изобутилен^{3,4}, стирол⁴³, *p*-нитростирол⁴⁴ и метилметакрилат⁴⁴ с N_2O_3 нитрогруппа идет в терминальное, а не интернальное положение. Первоначально образующиеся нитронитрозосоединения затем дают соответствующие нитрозодимеры:



Ранее сообщалось, что аддукты несимметричных олефинов и N_2O_3 имеют нитрогруппу у углеродного атома, содержащего меньшее, а не большее число водородных атомов. В настоящее время очевидно⁴¹, что строение таких продуктов было представлено неверно, его часто определяли из предположения катализируемой основаниями изомеризации первоначально образующихся вицинальных нитронитрозосоединений, происходящей следующим образом:



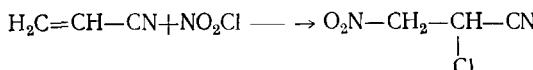
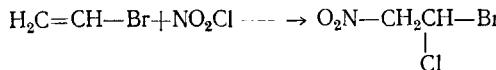
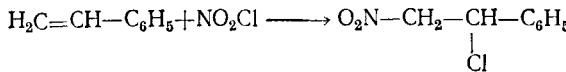
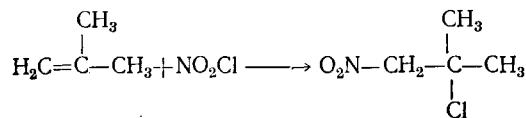
При присоединении N_2O_3 к терминальным олефинам, ориентация не зависит от электрических требований заместителей в отношении ненасыщенного центра. Эти результаты сходны также с результатами присоединения тетраокиси азота тем, что нитро-, а не нитритогруппа вводится в терминальное положение. Хотя ранее и принимались механизмы с участием ионов нитрония (NO_2^+) и мономерных гипонитрит(NO^-)-ионов⁶ при присоединении азотистого ангидрида к ненасыщенным соединениям, последние результаты говорят в пользу гомолитических процессов^{30, 44}, включающих прежде всего атаку олефинов двуокисью или тетраокисью азота. Промежуточно образующиеся при этом β -нитрорадикалы могут затем взаимодействовать^{30, 44} с окисью азота или вступать в обменную реакцию с азотистым ангидридом, давая, как показано на схеме, нитро-нитрозоаддукт:



Вицинальные динитросоединения образуются при окислении нитро-нитрозоаддуктов или за счет реакции промежуточных β -нитрорадикалов с двуокисью азота.

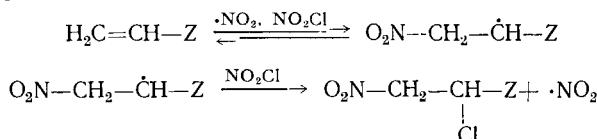
Присоединение хлористого нитрила к замещенным олефинам^{33, 45–49} приводит прежде всего к соответствующим вицинальным хлорнитро-соединениям; важными побочными продуктами здесь являются вицинальные дихлориды, динитро- и цитронитрозопроизводные, нитронитриты, хлорнитриты и хлорнитраты. Аналогичные продукты получаются при реакциях ненасыщенных соединений со смесями тетраокиси азота и хлора⁵⁰.

При реакции нитрилхлорида в хлороформе со следующими терминальными олефинами: 2-метилпропеном⁴⁹, стиролом⁵¹, бромистым винилом⁴⁵ и акрилонитрилом^{46, 47} образуются 2-хлор-2-метил-1-нитропропан, 1-хлор-2-нитро-1-фенилэтан, 1-бром-1-хлор-2-нитроэтан и 2-хлор-3-нитропропионитрил соответственно. Метилакрилат при взаимодействии с нитрилхлоридом^{46, 47} дает метил-2-хлор-3-нитропропионат (75%) и диметил-1-хлор-3-нитрометилглутарат (**XXI**, 5–10%) наряду с метил-2,3-дихлорпропионатом (7%), метил-2,3-динитропропионатом и метил-2-нитрито-3-нитропропионатом:

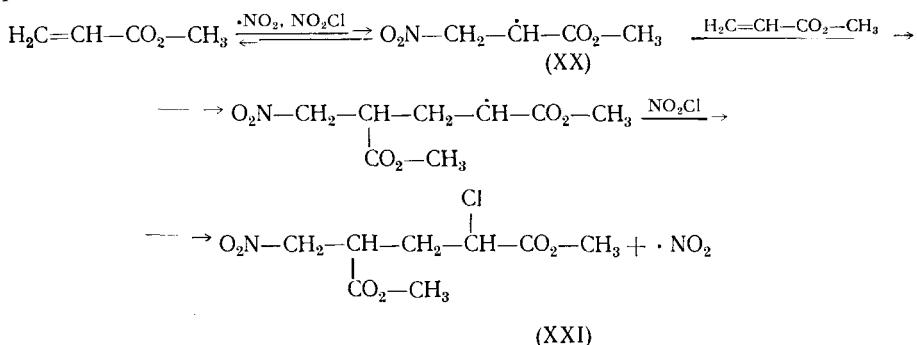


Направление присоединения нитрилхлорида к замещенным олефинам соответствует направлению присоединения тетраокиси азота и азотистого ангидрида к этим олефинам, и реакция по терминальному положению при-

водит к соответствующим нитропроизводным, а не изомерным им нитритам. Таким образом, присоединение нитрилхлорида к замещенным олефинам, вероятно, представляет собой ряд гомолитических процессов^{33, 47}, в которых сам реагент или образующаяся при его разложении двуокись азота атакует терминальное положение двойной связи, давая соответствующий β -нитрорадикал; завершаться присоединение может путем обменной реакции промежуточного радикала с нитрилхлоридом с образованием хлорнитропродукта и двуокиси азота:

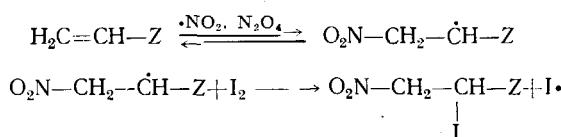


Образование диметил- α -хлор- α' -нитрометилглутарата (XXI) (наряду с метил-2-хлор-3-нитропропионатом) из метилакрилата и нитрилхлорида может происходить⁴⁷ путем присоединения **ХХ** к метилакрилату и последующей обменной реакции образовавшегося радикала с хлористым нитрилом, как показано на схеме:



Побочные продукты, такие, как дихлориды, нитронитриты и динитропроизводные, могут, вероятно, получаться из хлористого нитрила за счет гомолитических процессов или из двуокиси азота и хлора, образующихся при разложении нитрилхлорида^{33, 47}.

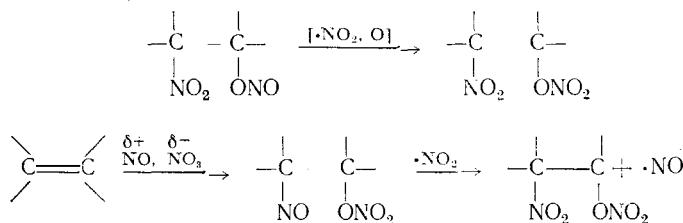
В присутствии иода олефины реагируют с тетраокисью азота с образованием вицинальных иоднитросоединений⁵². Присоединение проходит легко, и метод зачастую имеет преимущества перед обычной реакцией тетраокиси азота с ненасыщенными соединениями, так как при применении этого метода можно избежать многообразия продуктов реакции. Смесь тетраокиси азота с иодом присоединяется к пропену и метилакрилату⁵² с образованием 2-иод-1-нитропропана и 2-метил-2-иод-3-нитропропионата соответственно; 1,1-дифторэтен дает с вышеназванной смесью 1,1-дифтор-1-иод-2-нитроэтан⁵³ в качестве основного продукта. По-видимому, реакция смеси тетраокиси азота и иода с ненасыщенными соединениями идет через образование β -нитрорадикалов с последующим гомолитическим захватом иода⁵²:



До сих пор в таком аспекте механизмы образования вицинальных нитронитратов (III) и влияние кислорода на реакции тетраокиси азота

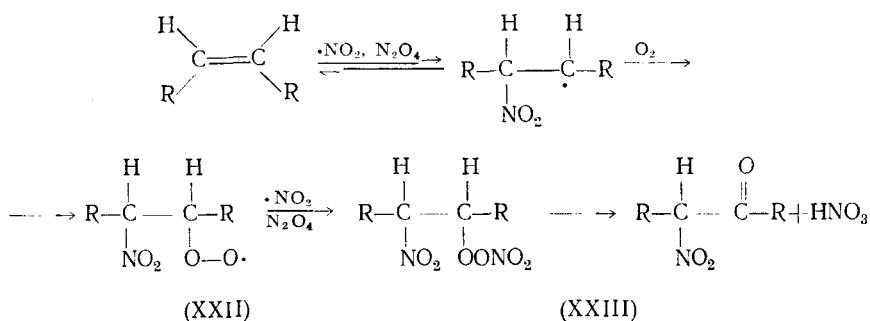
с ненасыщенными соединениями не обсуждались. Причина этого заключается в недостаточном обмене информацией об исследованиях этих процессов; кроме того, предлагаемые механизмы основаны главным образом на интуиции, а не на физико-химических критериях.

Нитронитраты могут получаться из тетраокиси азота и олефинов: а) при скислении первоначально образующихся вицинальных нитронитритов; б) при гетеролитическом присоединении тетраокиси азота к ненасыщенным центрам с образованием вицинальных нитрозонитратов, которые далее окисляются, или в) за счет какого-либо другого более сложного процесса. Смеси окислов азота или активных оксидантов (NO_3), вероятно образующиеся при взаимодействии окислов азота с ненасыщенными соединениями, особенно в присутствии кислорода, могут быстро превращать вицинальные нитронитриты в нитронитраты:



Хотя ионизация тетраокиси азота на ион нитрозония (NO^+) и нитрат-ион (NO_3^-) не происходит заметно в эфирах, такой путь к вицинальным нитрозонитратам возможен при взаимодействии тетраокиси азота и олефинов. Вицинальные нитронитрозосоединения, действительно, окисляются до динитропроизводных двуокисью азота⁴¹.

На присоединение тетраокиси азота к олефинам заметное влияние оказывает кислород. Ценность такого влияния заключается в том, что образующийся при восстановлении азотистый ангидрид может быть окислен до тетраокиси азота прямо в условиях присоединения. Особенно интересно отметить, говоря о механизме реакции тетраокиси азота и кислорода с олефинами, что основные продукты присоединения не являются вицинальными динитросоединениями, а скорее α -нитрокетонами, вицинальными нитронитритами и вицинальными нитронитратами⁴². Какие-либо подробности в отношении рассмотренных процессов пока отсутствуют. Важная роль кислорода в реакциях тетраокиси азота и олефинов может состоять в превращении первоначально возникающих β -нитрорадикалов в нитропероксирадикалы (XXII), которые затем превращаются в нитропероксигидраты (XXIII)⁴²:



Разложение **ХХIII** по различным механизмам может привести к соответствующему *α*-нитрокетону и азотной кислоте. Промежуточные ни-

тропероксинитраты могут играть и другую роль в реакциях присоединения тетраокси азота в присутствии кислорода.

Не исключена возможность, что нитропероксинитраты (XXIII) служат источником трехокиси азота ($\cdot\text{NO}_3$) и нитроалкокси-радикалов:



Трехокись азота может затем участвовать в процессах присоединения и в окислении вицинальных нитронитритов до нитронитратов; нитроалкокси-радикалы могут превращаться в нитронитраты при реакции с двуокисью азота. Реальный синтез и идентификация продуктов разложения пероксинитратов, очевидно,— существенный момент в будущих исследованиях. В заключение нужно подчеркнуть, что обсужденные реакции и механизмы присоединения двуокиси азота и ее производных к замещенным олефинам являются прежде всего гомолитическими процессами, которые протекают в относительно неполярной среде. Возможно также присоединение и замещение олефинов с участием иона нитрония⁴¹ и родственных ему электрофильных нитрующих агентов.

Такие реагенты, как окись азота⁵⁴, азотный ангидрид⁵⁵, хлористый нитрозил⁵⁶ и ацетилнитрат⁵⁷ реагируют с ненасыщенными соединениями по механизмам, отличным от механизмов, рассмотренных в настоящем обзоре. Несмотря на важность механизмов реакций только что перечисленных веществ, обсуждение их выходит за рамки настоящего обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Riessommer, Chem. Revs, **36**, 157 (1945).
2. H. Kolbe, Ber., **2**, 326 (1869).
3. N. Levy, C. Scaife, J. Chem. Soc., **1946**, 1093, 1100.
4. N. Levy, C. Scaife, A. Wilder-Smith, Там же, **1948**, 52.
5. H. Baldock, N. Levy, C. Scaife, Там же, **1949**, 2627.
6. C. Ingold, E. Ingold, Nature, **159**, 743 (1947).
7. B. Rubin, H. Sisler, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **74**, 877 (1952).
8. J. Whanger, H. Sisler, Там же, **75**, 5188 (1953).
9. C. Addison, J. Lewis, J. Chem. Soc., **1951**, 2833.
10. J. Cundall, Там же, **1891**, 1076.
11. J. Broadley, J. Robertson, Nature, **164**, 915 (1949).
12. D. Smith, K. Hedberg, J. Chem. Phys., **25**, 1282 (1956).
13. P. Groth, O. Hassel, Proc. Chem. Soc., **1962**, 379.
14. H. Ling, H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5191 (1953).
15. B. Gibbons, F. Eichhorn, H. Sisler, Там же, **76**, 4668 (1954).
16. H. Sisler, P. Perkins, Там же, **78**, 1135 (1956).
17. C. Addison, J. Sheldon, J. Chem. Soc., **1956**, 1941.
18. C. Addison, J. Sheldon, Там же, **1956**, 2705.
19. Там же, Там же, 1956, 2709.
20. H. Powell, G. Huse, P. Cooke, Там же, **1943**, 153.
21. T. Harding, S. Wallwork, Acta cryst., **6**, 791 (1953).
22. D. Davenport, H. Burkhardt, H. Sisler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4175 (1953).
23. C. Addison, J. Sheldon, J. Chem. Soc., **1957**, 1937.
24. C. Addison, B. Smith, Там же, **1960**, 1783.
25. C. Addison, N. Hodge, J. Lewis, Там же, **1953**, 2631.
26. C. Addison, J. Sheldon, Там же, **1958**, 3142.
27. A. Whittaker, J. Chem. Phys., **24**, 780 (1956).
28. C. Steese, A. Whittaker, Там же, **24**, 776 (1956).
29. H. Shechter, F. Copland, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5610 (1953).
30. А. Н. Барышникова, А. И. Титов, ДАН, **91**, 1099 (1953).
31. W. Schlenk, L. Mair, Ber., **44**, 1170 (1911).
32. R. McCleary, E. Degering, Ind. Eng. Chem., **30**, 64 (1938).

33. J. Brand, I. Stevens, J. Chem. Soc., **1958**, 629.
34. J. Gardikes, Ph. D. Dissertation, The Ohio State University, Columbus, Ohio, 1960.
35. S. Cristol, G. Brindell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5699 (1954).
36. J. Weinstock, 128th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Abstracts of Papers, Minneapolis, Minnesota, Sept., 11—16, 1955, p. 19—Org.
37. V. Rollen, Diss. Abstr., **19**, 960 (1958).
38. H. Shechter, J. Gardikes, A. Pagan, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5420 (1959).
39. T. Stevens, Там же, **81**, 3593 (1959).
40. C. Kelber, A. Schwartz, Ber., **45**, 1946 (1912).
41. J. Brown, Jr., General Electric Research Laboratory, Schenectady, N. Y. (частное сообщение).
42. T. Stevens, J. Org. Chem., **25**, 1658 (1960).
43. H. Wheland, Ber., **36**, 2558 (1903).
44. H. Shechter, D. Ley, Chem. a. Ind., **1955**, 535.
45. W. Steinkopf, M. Kühnel, Ber., **75**, 1323 (1942).
46. H. Brintzinger, K. Pannstiel, Ztschr. Anorg. Chem., **255**, 33 (1947).
47. H. Shechter и другие, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3052 (1952).
48. C. Himmel, Am. pat. 2511915 (1950).
49. C. Price, C. Sears, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3275 (1953).
50. A. Daulton, The Ohio State University, Columbus, Ohio (частное сообщение).
51. J. Gates, The Ohio State University, Columbus, Ohio (частное сообщение).
52. T. Stevens, W. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **80**, 338 (1958).
53. M. Hauptchein и другие, J. Org. Chem., **28**, 1281 (1963).
54. J. Brown, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2480 (1957).
55. T. Stevens, W. Emmons, Там же, **79**, 6008 (1957).
56. J. Meinwald, Y. Meinwald, T. Baker, Там же, **85**, 2513 (1963).
57. F. Bordwell, E. Garbisch, Там же, **82**, 3588 (1960).

США, Гос. ун-т Огайо,
Факультет химии