

УДК 547.447 : 547.434

ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ

В. И. Ерашко, С. А. Шевелев и А. А. Файнзильберг

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение		1740
II. Алкилирование и ацилирование моонитросоединений		1740
1. Алкилирование С-галондпроизводными		1740
2. Алкилирование основаниями Манниха и четвертичными аммониевыми основаниями		1750
3. Алкилирование прочими алкилирующими средствами		1752
4. Ацилирование моонитросоединений		1756
III. Алкилирование и ацилирование полинитросоединений		1762

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы исследования в области химии алифатических нитросоединений приобретают все более широкие масштабы. Среди разнообразных реакций, изучению которых уделяют внимание многочисленные исследователи, заслуживает рассмотрения алкилирование и ацилирование нитросоединений.

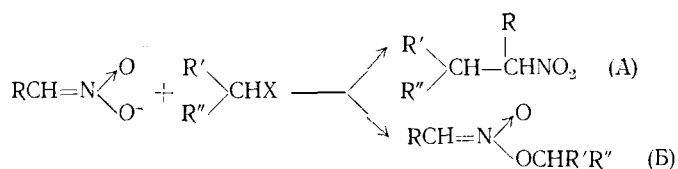
Эта реакция представляет, прежде всего, значительный теоретический интерес, так как именно здесь ярко проявляется двойственная реакционная способность нитросоединений. Кроме того, она издавна привлекает внимание исследователей как метод получения различных нитропроизводных и разнообразных карбонильных соединений. Однако, несмотря на большое число работ, посвященных этому вопросу, имеющиеся сведения до сих пор никем не обобщены. Задача настоящего обзора — обобщить и сопоставить литературные данные по алкилированию и ацилированию нитросоединений, содержащих нитрогруппу у насыщенного атома углерода.

В первой части обзора рассматриваются работы по алкилированию и ацилированию моонитросоединений, то есть соединений, содержащих не более одной нитрогруппы у одного атома углерода. Вторая часть посвящена полинитросоединениям, в молекуле которых у одного углеродного атома находятся несколько нитрогрупп.

II. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ МООНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

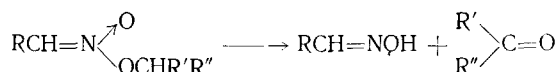
1. Алкилирование С-галондпроизводными

При алкилировании нитросоединений, как правило, используются их соли. Следовательно, в реакции фактически участвуют анионы. Поскольку анион нитросоединения имеет два реакционных центра (кислород нитрогруппы и углерод, связанный с ней), следует ожидать, что алкилирование нитросоединений может протекать по двум направлениям:



В первом случае (С-алкилирование) образуются нитросоединения (А), во втором (О-алкилирование) должны образовываться нитроновые эфиры (Б).

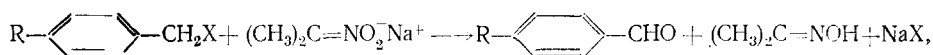
Как будет показано ниже, нитроновые эфиры, как правило, термически неустойчивы и распадаются далее на карбонильное соединение и оксим:



то есть при распаде нитронового эфира идет внутримолекулярная реакция окисления-восстановления, и в конечном результате нитросоединение восстанавливается в оксим, а галоидпроизводное окисляется до карбонильного соединения.

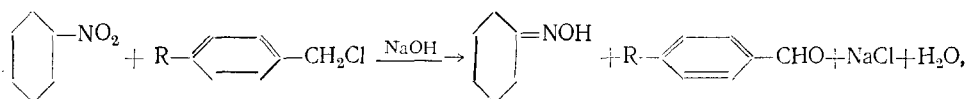
Алкилирование мононитросоединений наиболее детально исследовано на примере реакций с различными галогенидами бензильного типа. Почти во всех случаях при этом алкилирование идет только по кислороду.

Так, натриевая соль 2-нитропропана при взаимодействии с различными *p*-замещенными бензилгалогенидами дает лишь соответствующие бензальдегиды (с выходами 68—77%) и оксим ацетона — продукты распада нитроновых эфиров^{1*}:



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{Br}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3\text{OCO}, \text{CN}, \text{CF}_3, \text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$.

Аналогичные результаты получены при реакциях хлористого бензила с калиевой солью 2-нитропропана³, с натриевыми солями фенилнитрометана⁴ и фенилнитроацетонитрила⁴, а также с нитроциклогексаном⁵. Последнюю реакцию авторы предлагают как метод получения алициклических оксимов и карбонильных соединений:



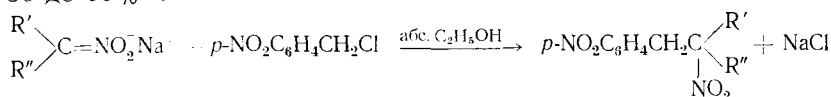
где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$.

Серебряная соль фенилнитроацетонитрила с хлористым бензилом также дает продукт О-алкилирования⁶.

Исключительное положение среди бензильных галогенидов занимает *p*-нитробензилхлорид, который, в противоположность всем другим бензильным галогенидам, алкилирует щелочные соли различных нитропарафинов (нитроэтана, 1- и 2-нитропропанов, 1- и 2-нитробутанов, нитроциклогексана и нитроциклопентана) практически только по углероду

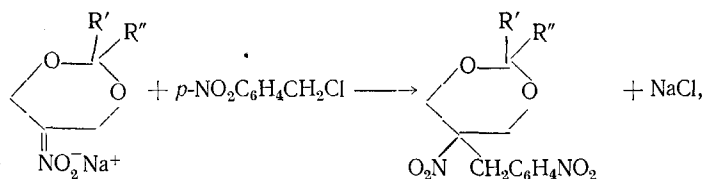
* Авторы рекомендуют эту реакцию как общий метод синтеза замещенных бензальдегидов (см. также²).

с образованием *p*-нитрофенилзамещенных нитропарафинов с выходами от 30 до 60% ⁷:



При этом необходимо использовать значительный избыток нитропарафинов, так как в противном случае могут образовываться продукты полиалкилирования (например, из нитроэтана — 1,1-бис(*p*-нитробензил)-нитроэтан ⁸).

p-Нитробензилхлорид может быть с успехом использован также для С-алкилирования производных 5-нитро-1,3-диоксана ⁹:

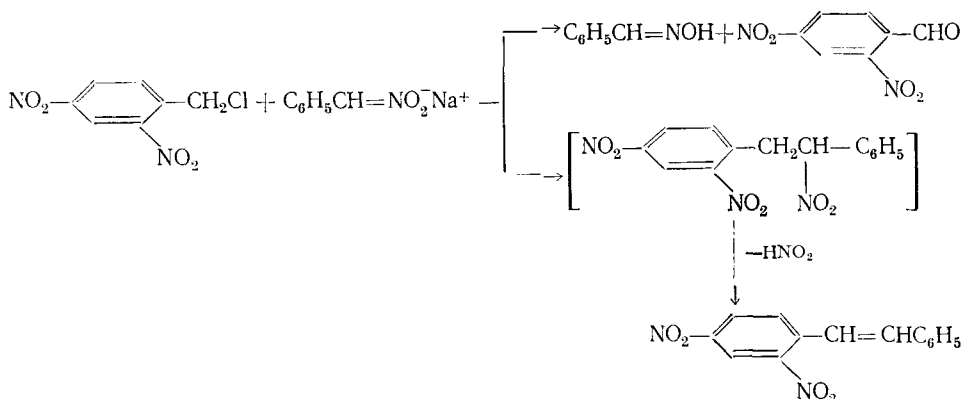


где (а) $\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$; (б) $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$.

При взаимодействии этого галогенида с натриевой солью фенилнитрометана идет как С-, так и О-алкилирование ⁴. Ртутная соль фенилнитрометана в аналогичную реакцию не вступает ⁴.

При действии *p*-нитробензилгалогенидов на соли (натриевую и серебряную) фенилнитроацетонитрила происходит алкилирование только по кислороду ⁴. Имеется указание, что *o*-нитробензилхлорид образует с натриевой солью нитрометана бис-(*o*-нитробензил)-нитрометан ¹⁰, однако выход продукта не указан.

2,4-Динитробензилхлорид и натриевая соль фенилнитрометана дают как О-, так и С-производные. Однако во втором случае продукт неустойчив и распадается до 2,4-динитростильбена ⁴:



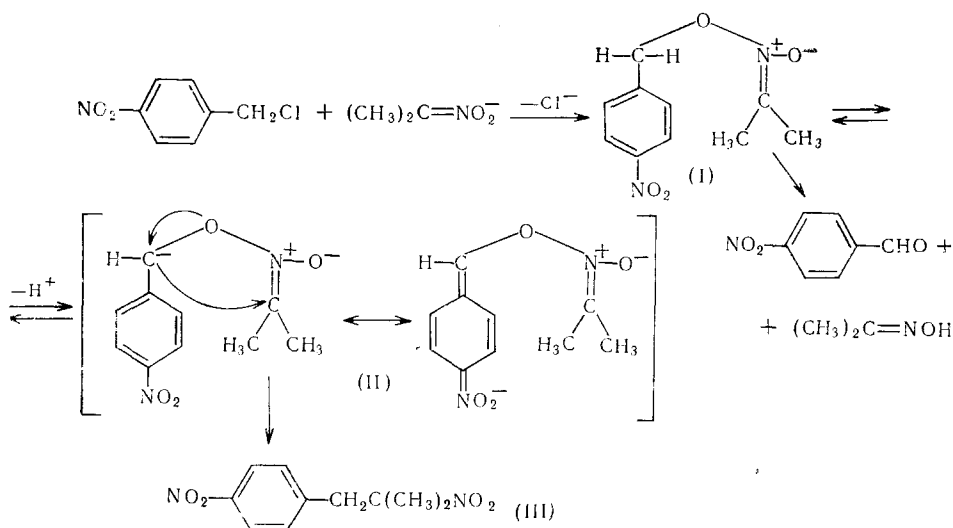
При взаимодействии 2,4-динитробензилхлорида с натриевой солью 2-нитропропана имеет место С-алкилирование (выход 33%) ¹¹.

Как видно из приведенных данных, при алкилировании солей нитропарафинов бензилгалогенидами практически лишь *p*-нитробензилхлорид дает продукты алкилирования только по углероду; во всех же остальных случаях образуются почти исключительно продукты О-алкилирования. Особенно наглядно можно это проследить на следующем примере: при взаимодействии натриевой соли 2-нитропропана с нитрозаме-

ценными бензилхлоридами в случае пара-изомера идет только С-алкилирование (выход продукта — 83%); в случае орто-изомера наблюдается 46% С-алкилирования и 30% — О-алкилирования; в случае мета-изомера, а также незамещенного хлористого бензила идет лишь О-алкилирование (с выходом 73%)¹¹.

Изучение кинетики реакции литиевой соли 2-нитропропана с *о*-, *т*- и *р*-нитробензилхлоридами (в этаноле при 30°) показало, что эта реакция имеет общий второй порядок, причем взаимодействие идет приблизительно с такими же скоростями, как при реакции иодистого калия (в ацетоне) с этими же галогенидами¹¹.

Касаясь механизма реакции солей нитропарафинов с галоидными бензилами, Хэсс и Бендер¹¹ высказали предположение, что как в случае О-, так и в случае С-алкилирования первоначальной стадией реакции является алкилирование по кислороду с образованием нитронового эфира (I), который затем либо распадается на альдегид и оксим, либо путем ионизации переходит в резонансно-стабилизированный карбанион (II). Последний в результате внутримолекулярной перегруппировки дает продукт С-алкилирования (III):



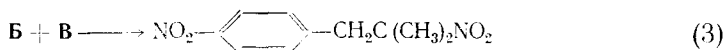
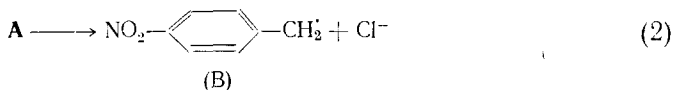
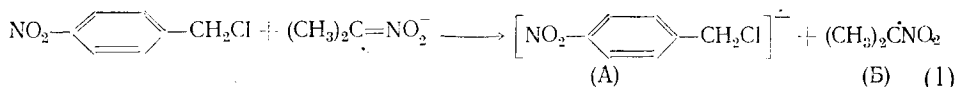
Нитрогруппа в *р*-положении бензильного ядра, сильно облегчая отрыв протона от I, приводит тем самым к полному переходу I в II, то есть, в конечном итоге, к С-алкилированию.

Однако этот механизм не объясняет почему направление алкилирования зависит от характера замещающей группы в *р*-нитробензильной системе. Так, Корнблум с сотрудниками^{12, 13} показали, что при взаимодействии литиевой соли 2-нитропропана с различными *р*-нитробензильными производными соотношение продуктов С- и О-алкилирования резко меняется в зависимости от замещающей группы (см. таблицу).

Другой аргумент против механизма, предложенного Хэссом и Бендером¹¹, выдвинули Бойд и Келли¹⁴, показавшие, что при С-алкилировании нитросоединений аллильными галогенидами не происходит аллильной перегруппировки, которая обязательно имела бы место, если бы утверждение Хэсса и Бендера о первоначальном образовании продуктов О-алкилирования с последующей их перегруппировкой в С-алкилпроизводные было бы верным.

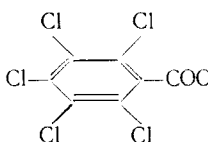
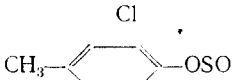
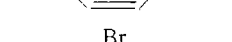
Недавно Корнблум и сотрудники¹⁵ для объяснения специфики реакций солей нитропарафинов с *р*-нитробензильными производными пред-

ложили новый механизм алкилирования. По мнению авторов этой работы, в то время как О-алкилирование представляет собой обычное нуклеофильное замещение при атоме кислорода нитрогруппы, С-алкилирование — более сложный, анионно-радикальный процесс:



Согласно предложенной схеме, первая стадия реакции — передача электрона от аниона нитропарафина ароматической системе (уравнение 1); далее происходит потеря анионом-радикалом (А) хлор-иона

Направление реакции $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X}$ с литиевой солью 2-нитропропана (в диметилформамиде при -16°) в зависимости от природы X^{12,13}.

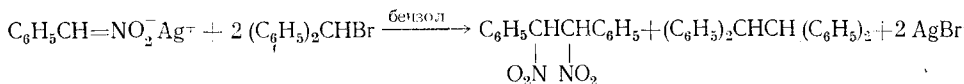
X	С-алкилирование, %	О-алкилирование, %
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (25°)	93	0
	93	0
	95	1
	40	32
Br	17	65
I	7—9	81

(уравнение 2) и рекомбинация двух радикалов (B) и (B) (уравнение 3).

Эта точка зрения была высказана на основании изучения кинетики алкилирования¹⁵ (нехарактерное для S_N2 -процесса малое увеличение скорости реакции С-алкилирования при переходе от p -нитробензилхлорида к бромиду и далее к иодиду) и была подтверждена обнаружением в реакционной смеси анионов-радикалов (методом ЭПР).

Более сложно протекают реакции моонитросоединений с α -фенилзамещенными бензилгалогенидами — ди- и трифенилгаллоидметанами. Так, серебряная соль фенилнитрометана при взаимодействии с дифенилброммета-

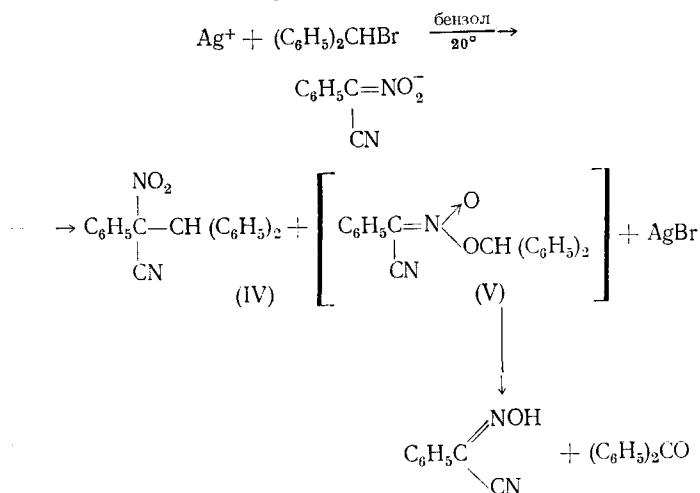
ном вместо ожидаемых продуктов С- и О-алкилирования дает 1,2-дифенил-1,2-динитроэтан и симметричный тетрафенилэтан¹⁶:



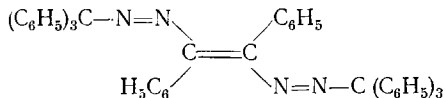
Авторы полагают, что серебряная соль фенилнитрометана, будучи неустойчивой, распадается с образованием дифенилдинитроэтана и серебра, а последнее при взаимодействии с исходным бромидом дает тетрафенилэтан.

Серебряная соль фенилнитроацетонитрила при реакции с дифенилбромметаном образует, хотя и с небольшим выходом, продукт С-алкилирования — трифенилнитропропионитрил (IV)¹⁷. Однако, как было показано впоследствии¹⁸, основным направлением этой реакции оказы-

вается О-алкилирование с образованием нитронового эфира (V), который распадается на α -изонитрозобензилцианид и бензофенон:



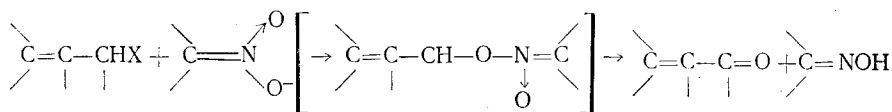
Трифенилхлорметан при взаимодействии с ртутной солью фенилнитрометана дает продукт С-алкилирования — 1,1,1,2-тетрафенил-2-нитроэтан с выходом 33—40% ^{4, 17}. Значительно сложнее протекает реакция трифенилхлорметана с серебряной солью фенилнитроацетонитрила ^{17, 19}. Вначале считалось, что здесь образуется продукт С-алкилирования ¹⁷. Однако впоследствии было показано, что реакция приводит к α, α' -бис(трифенилметаназо)-стильбену ¹⁹:



Кроме того, удалось выделить трифенилметилизоцианат и вещество неизвестного строения¹⁹ с эмпирической формулой $C_{14}H_{11}N_{13}O$.

Галогениды аллильного типа, близкие по своей реакционной способности к бензильным галондпроизводным, алкилируют моонитросоединения, как правило, по кислороду.

Так, взаимодействие щелочных солей нитропарафинов с целым рядом аллилгалогенидов различного строения, содержащих как один, так и два аллильных атома галоида, приводит, в результате распада промежуточно образующихся нитроновых эфиров, к α , β -ненасыщенным моно- и диальдегидам или кетонам²⁰:

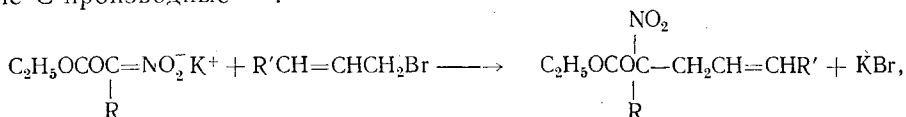


В реакции могут быть использованы как первичные, так и вторичные нитропарафины, а также первичные и вторичные аллилбромиды и -хлориды (наилучшие результаты дают соли 2-нитропропана²⁰ и нитроциклогексана²¹). Эта реакция служит препаративным методом синтеза ненасыщенных альдегидов, например, цитраля и его гомологов^{21, 22}, используемых для получения душистых веществ.

О-алкилирование наблюдается также в случае циклического галогенида аллильного типа — 3-бромциклогексена, который реагирует с нат-

риевой солью 2-нитропропана с образованием непредельного кетона — циклогексенона и оксима ацетона²³. Кроме того, здесь образуется циклогексадиен (в результате дегидрогалонирования исходного бромиды).

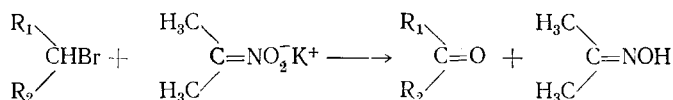
Лишь в отдельных случаях с галоидными аллилами наблюдалось алкилирование моонитросоединений по углероду. Так, при взаимодействии солей нитроуксусного и нитромалонового эфиров с аллилгалогенидами образуются с небольшими выходами (10—30%) соответствующие С-производные^{14*}:



где R=H, C₂H₅OCO; R'=H, CH₃.

Многие исследователи изучали алкилирование различных моонитросоединений с помощью галоидных алкилов. Почти во всех случаях наблюдалось алкилирование по кислороду с образованием нитроновых эфиров (иногда выделенных в индивидуальном виде), либо продуктов их разложения.

Калиевая соль 2-нитропропана реагирует с различными галоидными алкилами (бромистыми ундецилом и додецилом, 1-пиперонил-2-бромэтаном и др.) с образованием альдегидов и оксима ацетона³:

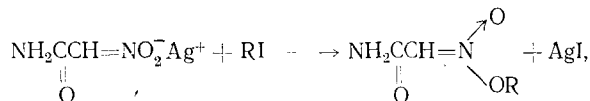


При взаимодействии натриевой соли 1,1,2-трифенил-2-нитроэтана с иодистым метилом также образуется соответствующий оксим²⁵.

Калиевая соль 9-нитрофлуорена дает с галоидными алкилами флуореноноксим, а также, в зависимости от характера галогенида (первичный, вторичный или третичный), соответствующий альдегид, кетон или олефин²⁶. Аналогичные результаты наблюдались и в случае серебряной соли 2-бром-9-нитрофлуорена²⁷.

Своеобразно протекает реакция натриевой соли фенол- и *p*-бромфенилнитрометана с иодистым метилом: при этом получают стильбен (соответственно, 4,4'-дибромстильбен) и бензальдегид²⁶; при взаимодействии натриевой соли фенилнитрометана с *трет.*-бромистым бутилом выделяется лишь свободный фенилнитрометан²⁶.

В ряде случаев в результате взаимодействия галоидных алкилов с солями моонитросоединений удается выделить устойчивые нитроновые эфиры, образующиеся при О-алкилировании. Такие эфиры были получены, например, при взаимодействии серебряной соли нитроацетамида с различными иодистыми алкилами^{28, 29}:



где R=CH₃, C₂H₅; *n*-C₃H₇, *i*-C₅H₁₁.

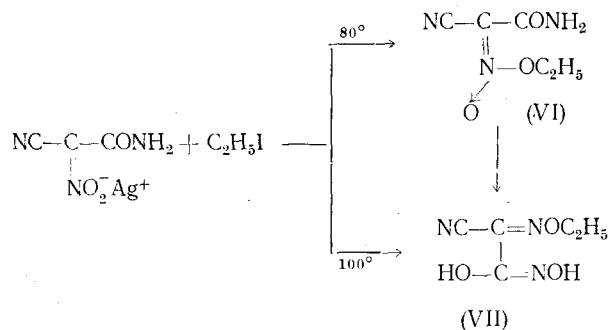
Серебряная соль диамида нитромалоновой кислоты в аналогичную реакцию не вступает³⁰.

При взаимодействии серебряной соли фенилнитроацетонитрила с иодистым метилом удается выделить относительно устойчивый нитроно-

* В одной работе, относящейся к 1873 г.²⁴, сообщено о попытке синтеза 4-нитропентена-1 из калиевой соли нитроэтана и иодистого аллила; однако продукт реакции не был идентифицирован.

ый эфир^{6, 31}; в другой работе получен лишь продукт распада этого нитронового эфира — оксим³². Аналогичные результаты дает *p*-бромфенил-нитроацетонитрил³³.

Серебряная соль фульминуровой кислоты (нитроцианацетамида) при взаимодействии с иодистым этилом также дает нитроновый эфир (VI)³⁴ или, при более высокой температуре, продукт его перегруппировки (VII)^{35, 36}:



Устойчивый нитроновый эфир получен из серебряной соли 3-метил-4-нитроизоксазолон-5 и иодистого этила³⁷.

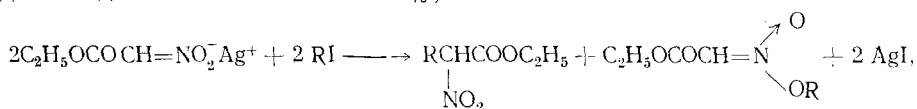
Известны буквально единичные примеры С-алкилирования мононитро-соединений галоидными алкилами. Так, при взаимодействии иоди-стого метила с аммониевой солью нитромалонового эфира образуется α -метил- α -нитромалоновый эфир³⁸:



Однако уже в случае иодистого этила реакция идет очень плохо³⁹.

При взаимодействии натриевой соли 2-хлор-2-нитроэтанола с иодистым метилом также образуется продукт С-алкилирования⁴⁰ — 2-хлор-2-нитропропанол-1 (выход не указан)⁴⁰.

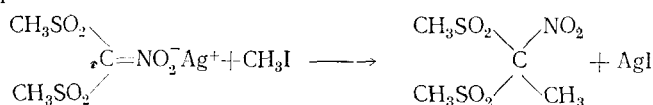
Серебряная соль нитроуксусного эфира реагирует с иодистыми алкилами с образованием продуктов как О-, так и С-алкилирования (выход последних составляет 20—25%)⁴¹:



где $R=CH_3, C_2H_5$. Бромистые алкилы в эту реакцию не вступают⁴¹.

Имеются также патентные данные о получении С-производных при алкилировании нитромалонового эфира галоидными алкилами, а также другими алкилирующими агентами (сульфитами, сульфонатами и др.), однако подробности эксперимента в патенте не приводятся⁴².

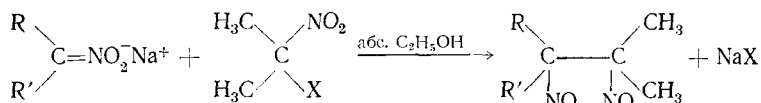
В одной работе упоминается о С-алкилировании серебряной соли *бис*-(метилсульфонил)нитрометана нодистым метилом, однако выход продукта крайне мал⁴³:



Интересно отметить также, что при взаимодействии 1-(*p*-нитрофенил)-2-бромэтана с натриевой солью 2-нитропропана идет алкилирова-

ние по углероду с образованием 1-(*p*-нитрофенил)-3-нитро-3-метилбутана (выход 54%)¹¹.

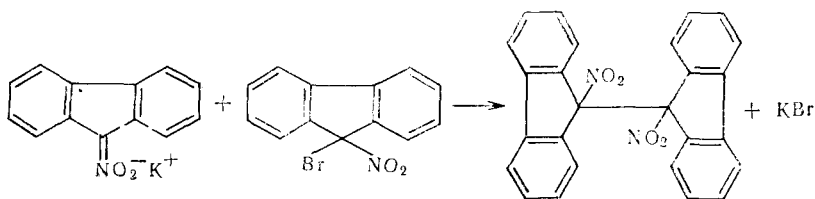
Как показали Сейгл и Хэсс^{44, 45}, взаимодействие щелочных солей вторичных нитропарафинов с галоиднитросоединениями, имеющими галоид и нитрогруппу у одного атома углерода, приводит к получению вицинальных динитропарафинов:



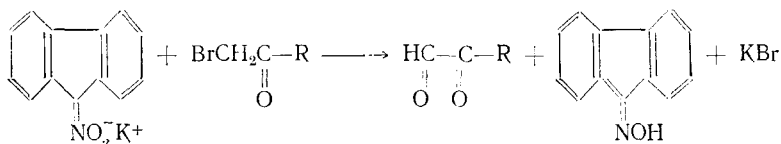
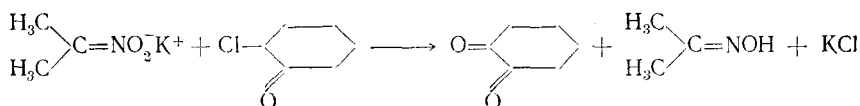
где R и R' = CH₃, C₂H₅, —(CH₂)₅—; X = Cl, Br, I. Выходы продуктов C-алкилирования составляют: в случае хлорида — 10%, бромида — 20—30%, иодида — 43%*.

Первичные нитросоединения в эту реакцию, как правило, не вступают⁴⁴; однако Неницеску и Исаческу²⁶ удалось при взаимодействии натриевой соли фенолнитрометана с α-иодфенилнитрометаном получить 1,2-дифенил-1,2-динитроэтан. Соли *p*-бром- и *p*-метилзамещенных фенолнитрометанов с упомянутым иодидом не реагируют²⁶.

Калиевая соль 9-нитрофлуорена с 9-бром-9-нитрофлуореном дает 1,2-динитро-1,2-ди(бифенилен)этан²⁶:



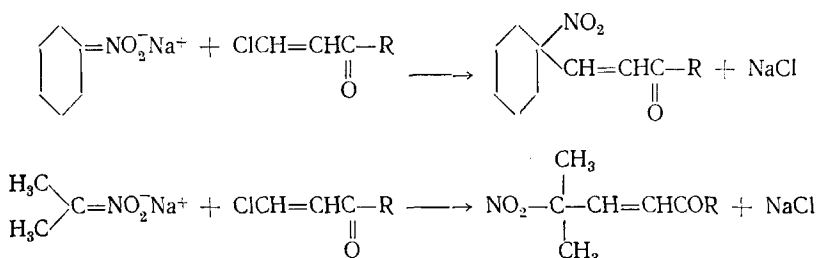
Из других галоидопроизводных, вводившихся в реакцию с моонитросоединениями, следует упомянуть галоидкетоны. Так, при взаимодействии калиевой соли 2-нитропропана с 2-хлорциклогексаноном³ получен циклогексацион-1,2, а калиевая соль 9-нитрофлуорена с бромацетоном и ω-бромацетофеноном дает соответственно метил- и фенолглиоксаль (с выходами 85—95%) и флуореночоксим⁴⁷:



где R = CH₃, C₆H₅.

Лишь в случае таких своеобразных галоидкетонов, как β-хлорвинилкетоны, наблюдается алкилирование нитросоединений по углероду, хотя, как правило, с невысокими выходами⁴⁸⁻⁵⁰:

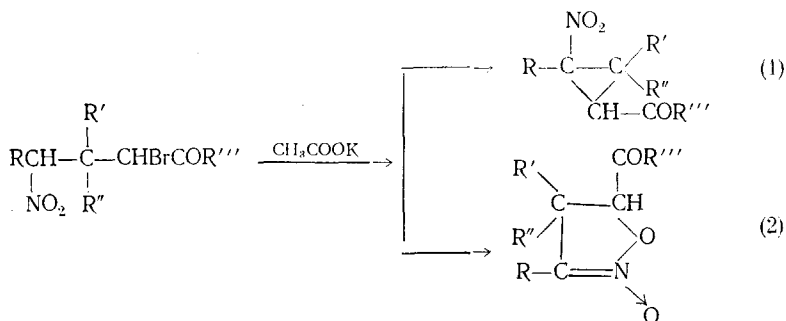
* Как было показано позже, выход нитропарафинов существенно зависит от чистоты исходных нитросоединений: так, при использовании чистого 2-нитропропана удается повысить выход 2,3-диметил-2,3-динитробутана до 50% (в случае хлорида) и до 80% (в случае бромида)⁴⁶.



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, p\text{-BrC}_6\text{H}_4$.

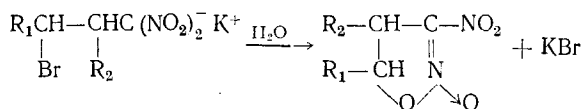
Попытка конденсации калиевой соли нитроэтана с иодуксусным эфиром окончилась неудачей⁵¹. Хлоруксусный эфир с калиевой солью 9-нитрофлуорена дает флуореноноксим и этиловый эфир глиоксиловой кислоты²⁶.

Своеобразного рода алкилирование нитросоединений описано в ряде работ Колера, Смита и других. Ими показано, что при нагревании с ацетатом калия соединений типа $\text{RCH}(\text{NO}_2)\text{CR}'\text{R}''\text{CHBrCOR}'''$, содержащих галогид в γ -положении по отношению к нитрогруппе и в α -положении по отношению к карбонилу, происходит внутримолекулярное алкилирование с образованием либо циклопропановых производных (С-алкилирование)⁵²⁻⁵⁸, либо окисей изоксазолинов (О-алкилирование)⁵⁹⁻⁶⁴:



Образование нитроциклопропанов (реакция 1) происходит лишь тогда, когда используются первичные нитросоединения ($\text{R}=\text{H}$); в случае вторичных нитросоединений идет только О-алкилирование (реакция 2)⁶².

Как показали недавно Тартаковский, Грибов, Савостьянова и Новиков⁶⁵, при наличии в γ -положении по отношению к атому галогена двух нитрогрупп единственным направлением реакции оказывается О-алкилирование. При этом образуются N-окиси нитроизоксазолинов*:



где $\text{R}_1=\text{H}, \text{CH}_3\text{OCO}$; $\text{R}_2=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}_1-\text{R}_2=-(\text{CH}_2)_3-, -(\text{CH}_2)_4-$

* Недавно появилось сообщение⁶⁶, что калиевая соль β -бромэтилового эфира динитроуксусной кислоты при кипячении в ацетоне превращается в α, α -динитро- γ -бутиролактон, т.е. происходит внутримолекулярное С-алкилирование с образованием пятичленного цикла

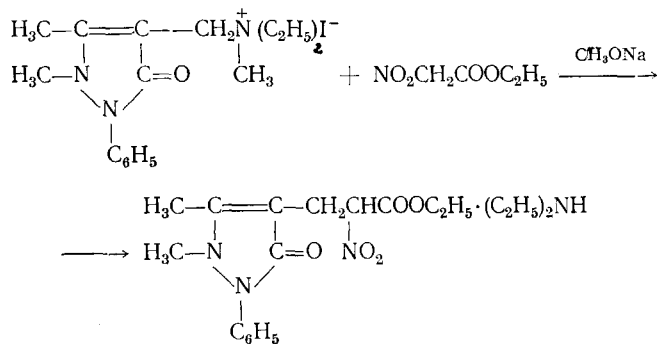
2. Алкилирование основаниями Манниха и четвертичными аммониевыми основаниями

Как известно (см., например, ⁶⁷), реакции алкилирования с помощью оснований Манниха протекают по одному из двух механизмов: по так называемому механизму «отщепления — присоединения» или по механизму нуклеофильного замещения.

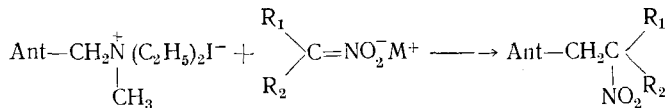
Все третичные основания Манниха, имеющие в β-положении по отношению к атому азота хотя бы один подвижный атом водорода (или их винилоги), алкилируют по первому из указанных механизмов, состоящему из двух стадий: а) отщепления амина от основания Манниха с образованием неопределенного соединения и б) присоединения по Михаэлю алкилируемого компонента к этому неопределенному соединению.

В данном обзоре рассматривается алкилирование мононитросоединений только такими основаниями Манниха, которые не способны алкилировать по упомянутой схеме и, следовательно, реагируют по механизму нуклеофильного замещения. При этом удастся добиться успеха только в тех случаях, когда используются четвертичные соли недезаминирующихся оснований Манниха, так как они способны после отщепления третичного амина образовывать карбокатион, стабилизированный за счет электронного сдвига и способный реагировать с анионом алкилируемого нитросоединения ⁶⁷.

Например, 2-нитропропан не алкилируется β-нитроизобутилдиметиламином ⁶⁸. Не идет алкилирование и при взаимодействии нитроуксусного эфира с третичным основанием Манниха из антипирина ⁶⁹ *. Напротив, если использовать четвертичную соль — иодметилат диэтиламинометилантипирина — удастся проалкилировать нитроуксусный эфир с выходом 48% ⁷¹:



Аналогично протекает алкилирование калиевой соли анилида нитроуксусного эфира ⁷¹ и натриевой соли нитромалонового эфира ⁶⁹:

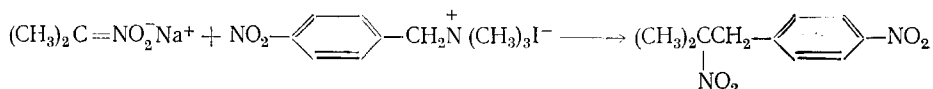


где для (а) $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CONHC}_6\text{H}_5$; для (б) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{M}=\text{Na}$, K ; Ant —остаток антипирина.

Иодметилат 1-диметиламино-2-метил-2-нитропропана (основания Манниха из 2-нитропропана) оказался неспособным к С-алкилированию нитросоединений ⁶⁸.

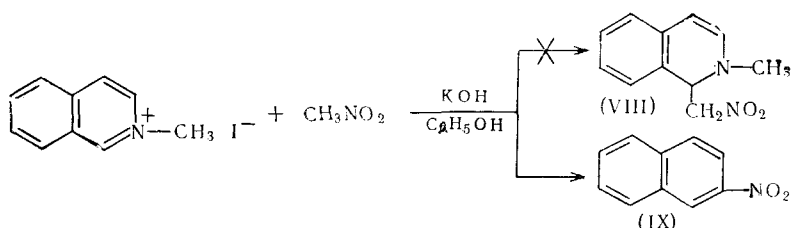
* Утверждение Дорнова и Тиса ⁷⁰ о том, что здесь алкилирование идет, оказалось неверным — на самом деле образуется лишь соль из исходных компонентов реакции ⁶⁹.

В литературе описано несколько примеров родственных реакций — алкилирования солей моонитросоединений четвертичными аммониевыми основаниями. Так, Шехтер и Каплан⁷² при взаимодействии натриевой соли 2-нитропропана с иодистым *p*-нитробензилтриметиламмонием получили с выходом 63% соответствующий продукт С-алкилирования:

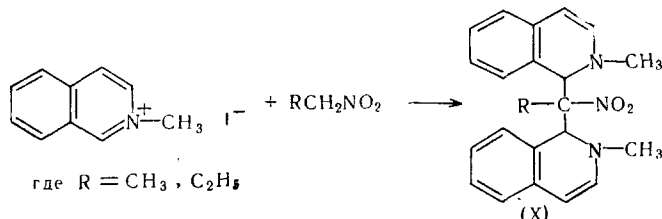


В отсутствие *p*-нитрогруппы в фенильном ядре образуется лишь бензальдегид⁷², то есть идет О-алкилирование.

Своеобразно протекают реакции нитропарафинов с четвертичными солями хинолина и изохинолина. При взаимодействии нитрометана с иодметилатом изохинолина вместо ожидаемого продукта (VIII) получен 2-нитронафталин (IX)⁷³:



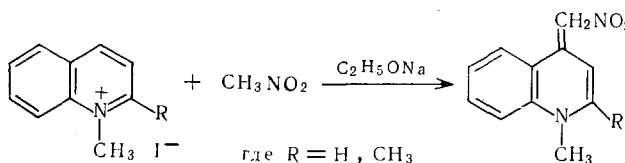
Нитроэтан и 1-нитропропан в аналогичных условиях образуют только бис-[1-(2'-метил-1',2'-дигидроизохинолил)]-нитроалканы (X)⁷³:



где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

В случае нитрометана, помимо IX, образуется небольшое количество X ($R = \text{H}$)⁷³.

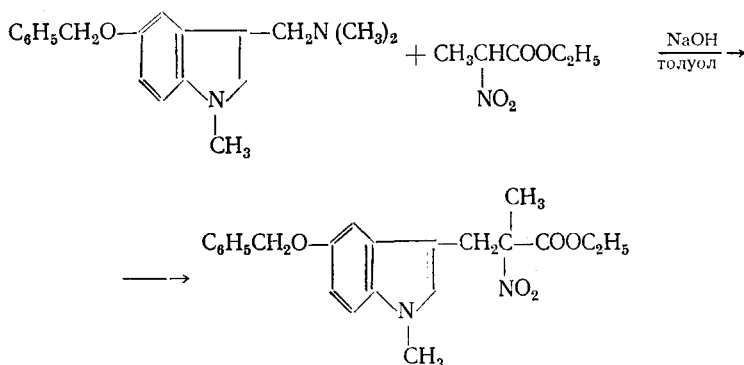
Взаимодействие нитрометана с иодметилатом хинолина или 2-метилхинолина происходит иначе — с образованием 1-метил-4-нитрометиленихиноланов:



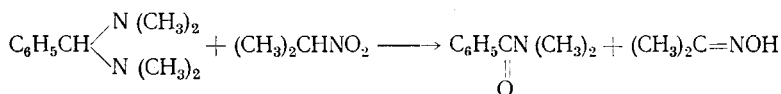
При наличии заместителя в положении 4 ядра хинолина реакция не идет⁷⁴.

Известен лишь один пример алкилирования нитросоединений свободным третичным недезаминирующим основанием Манниха, относящимся к ряду N-метилграмина. При взаимодействии 5-бензилокси-1-ме-

тилграмина с нитропропионовым эфиром в присутствии едкого натра образуется ожидаемый продукт алкилирования (с выходом 14%) ⁷⁵:

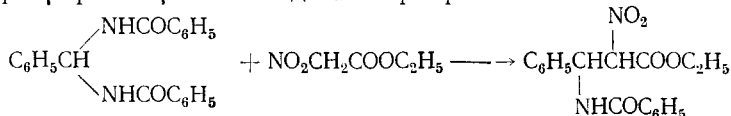


В этом разделе уместно также упомянуть об алкилировании мононитросоединений с помощью N-замещенных бензилиден-бис-аминов. Так, бензилиден-бис-диметиламин при взаимодействии с 2-нитропропаном образует смесь диметиламида бензойной кислоты и оксима ацетона ³:



Автор объясняет это распадом нитронового эфира, промежуточно образующегося в результате О-алкилирования.

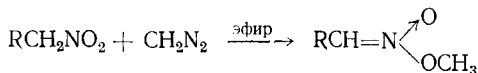
Аналогичные результаты получены с бензилиден-бис-пиперидином ³. Напротив, при алкилировании нитроуксусного эфира бензилиден-бис-бензамидом имеет место только С-алкилирование с образованием этилового эфира β-фенил-β-бензамидо-α-нитропропионовой кислоты ⁷⁶:



3. Алкилирование прочими алкилирующими средствами

Помимо уже перечисленных агентов алкилирования, в реакциях с моонитросоединениями использовался и ряд других алкилирующих средств (диазометан, диметилсульфат, окиси олефинов и другие). При этом всюду, за редкими исключениями, наблюдалось алкилирование по кислороду с образованием нитроновых эфиров или продуктов их превращений.

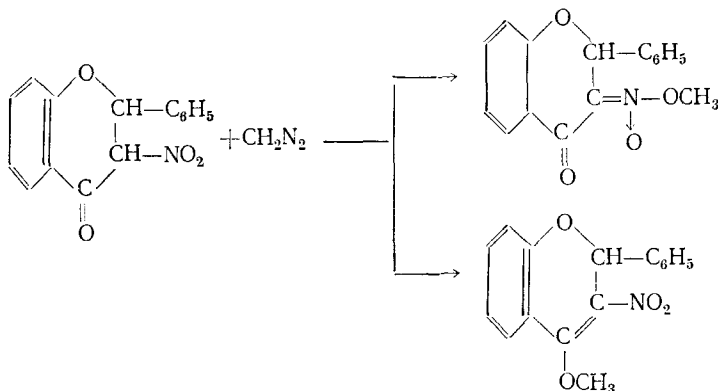
Так, рядом авторов ^{77, 78, 80, 81} было показано, что диазометан может быть с успехом применен для О-алкилирования нитросоединений. Арндт и Розе ⁷⁷, исследуя поведение в реакции с диазометаном нитросоединений различного характера, сделали вывод, что чем более кислым является используемое нитросоединение, тем легче оно алкилируется диазометаном:



где R = C₆H₅, p-BrC₆H₄, C₆H₅CO, C₂H₅OCO, p-CH₃C₆H₄SO₂ и др.

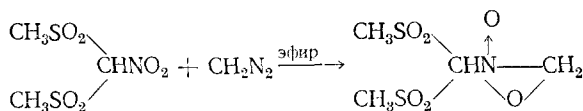
Если фенилнитрометан реагирует с диазометаном в течение трех дней, то с нитроуксусным эфиром реакция заканчивается уже через 2 часа, а с нитромалоновым эфиром превращение происходит практически мгновенно. Взаимодействие диазометана с аци-нитросоединениями идет значительно быстрее, чем с теми же соединениями в истинной форме⁷⁷.

Недавно было показано, что циклический α -нитрокетон-3-нитрофлаванон легко алкилируется диазометаном⁷⁸, причем образуется смесь двух продуктов — нитронового эфира и эфира енольной формы исходного кетона:

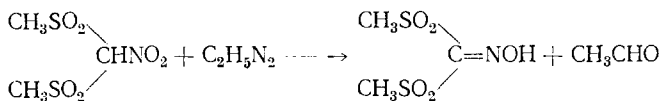


Следует отметить, что те нитросоединения, которые являются относительно слабыми кислотами (например, нитрометан⁷⁹ и 1-фенил-3-нитропропан⁸⁰), в реакцию не вступают*.

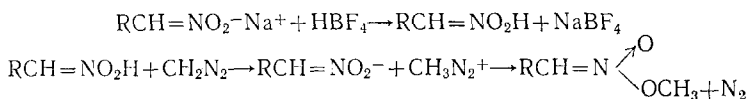
При взаимодействии диазометана с бис-(метилсульфонил)-нитрометаном также имеет место О-алкилирование с образованием (с количественным выходом) нитронового эфира, которому автор приписывает строение N-окиси N-[бис-(метилсульфонил)-метил]-эпоксиметиленимина⁸¹:



В результате реакции бис-(метилсульфонил)-нитрометана с диазоэтаном этому же автору⁸¹ удалось выделить лишь продукты распада О-нитронового эфира — бис-(метилсульфонил)-изонитрозометан и ацетальдегид:

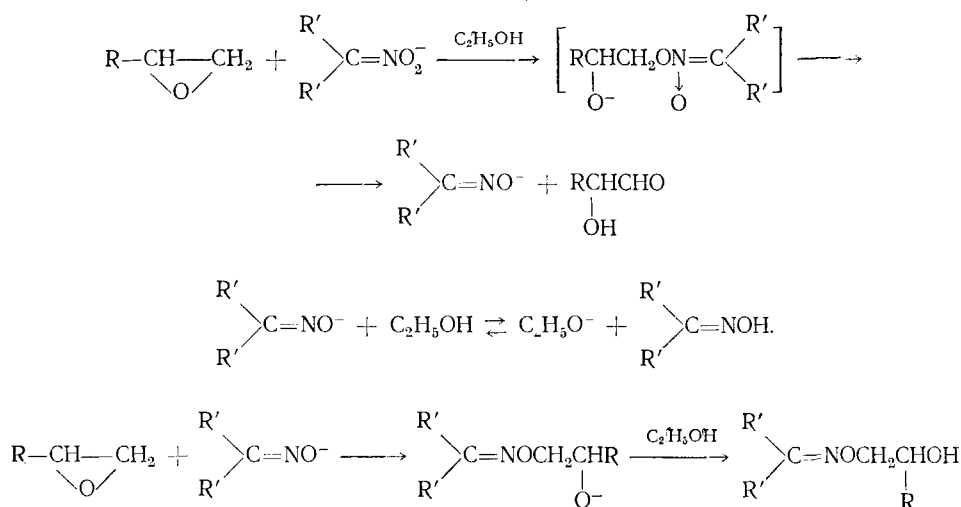


* Трудность алкилирования подобного рода соединений, вызванную, по-видимому, медленностью передачи протона от нитросоединения к диазометану, удается преодолеть путем обработки соли нитросоединения диазометаном с последующим добавлением борфтористоводородной кислоты согласно следующей схеме⁸⁰:



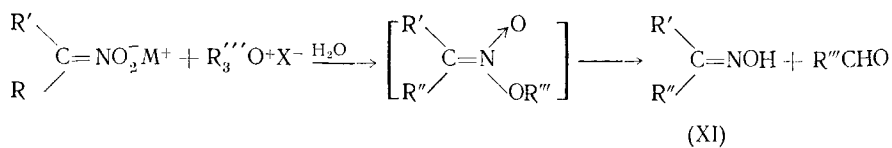
При алкилировании фенилнитрометана (в виде натриевой соли) диметилсульфатом тоже образуется нитроновый эфир^{77, 82}. Аналогично протекает взаимодействие диметилсульфата с калиевой солью 9-нитрофлуорена⁸³ — здесь образуется нитроновый эфир, распадающийся при повышении температуры на флуореноноксим и формальдегид.

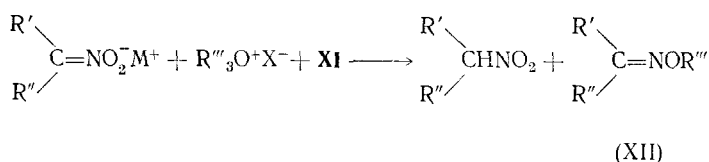
Бахман и Хокама⁸⁴ вводили в реакцию с нитропарафинами различные окиси олефинов (этилена, пропилена и стирола) в щелочной среде (в присутствии алкоголята лития) и получили только оксимы и эфиры оксимов, образование которых они объясняют О-алкилированием и последующим распадом продуктов реакций на карбонильное соединение и оксим:



В другой работе, посвященной алкилированию нитросоединений окисями олефинов⁸⁵, последние вводились в реакцию с различными мононитроалканами в среде пиридина. Реакции протекают очень сложно, причем соответствующие γ -нитроспирты (продукты С-алкилирования) либо не образуются вовсе, либо их выход не превышает нескольких процентов. Основными же продуктами реакций оказываются: в случае первичных нитроалканов — нитриты 1-(2-оксиалкил)-пиридиния и 3,4,5-триметоксиизоксазол; в случае вторичных нитроалканов, помимо этих соединений, образуются также вицинальные динитроалканы, кетоны и оксимы кетонов.

Довольно подробно изучали взаимодействие солей мононитросоединений с такими своеобразными алкилирующими агентами, как триалкилоксониевые соли. Так, Донарума⁸⁶ вводил в реакцию с солями нитроциклогексана, нитроциклопентана и 2-нитропропана триалкилоксонийфторбораты-, -хлорферраты- и хлоралюминаты и во всех случаях наблюдал образование продуктов О-алкилирования — оксимов (XI) и О-алкиловых эфиров оксимов (XII):

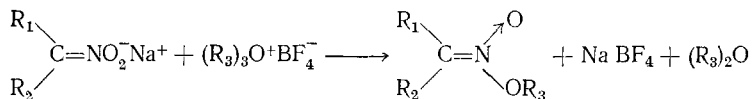




где R' и $\text{R}'' = -(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, CH_3 ; $\text{R}''' = \text{CH}_3$, C_2H_5 ; $\text{X} = \text{BF}_4$, FeCl_4 , AlCl_4 ; $\text{M} = \text{Na}$, K .

Наилучшие выходы оксимов (50—80%) и их эфиров (20—35%) достигаются при использовании триалкилоксонийфторборатов (особенно когда $\text{R}''' = \text{C}_2\text{H}_5$); триэтилоксонийхлорферрат и -хлоралюминат реагируют значительно хуже, что объясняется побочными процессами (в частности, образованием труднорастворимых железных и алюминиевых солей нитропарафинов в результате обменных реакций с FeCl_3 и AlCl_3 , выделяющимися при алкилировании).

Совсем недавно Корнблум и Браун^{80, 87} использовали реакцию с триметил- и триэтилоксонийфторборатами для получения нитроновых эфиров многих моонитросоединений алифатического и жирноароматического рядов:

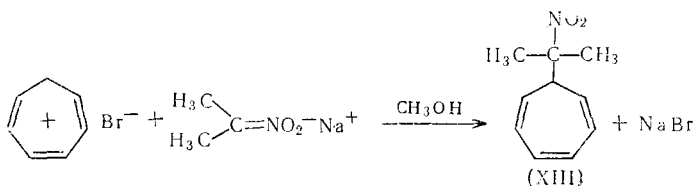


где $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $p\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}_2 = \text{H}$, CH_3 ; $\text{R}_3 = \text{CH}_3$, C_2H_5 .

Реакцию проводили в хлористом метиле при 0° ; выходы эфиров очень высоки — 80—95%. Следует отметить, что нитроновые эфиры чисто алифатических нитросоединений до этой работы выделены не были.

В литературе имеются патентные данные по алкилированию солей первичных или вторичных алифатических и алициклических нитросоединений в нейтральной или кислой среде спиртами и фенолами⁸⁸; при этом идет О-алкилирование с образованием оксимов. Реакцию можно проводить также в присутствии аммиака, аминов или солей аммония.

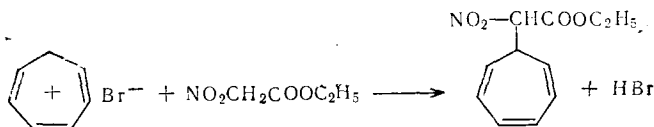
Интересные результаты были получены при использовании для алкилирования нитросоединений бромистого тропилия. Так, Берсон²³ при действии бромистого тропилия на натриевую соль 2-нитропропана получил с хорошим выходом (68%) продукт С-алкилирования — 1-(диметилнитрометил)-2,4,6-циклогептатриен (XIII):



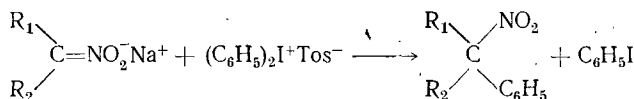
Автор полагает²³, что первоначально образуется продукт О-алкилирования, который далее легко диссоциирует на исходные ионы с последующим образованием термодинамически устойчивого продукта С-алкилирования. Этот процесс идет значительно быстрее, чем обычный распад нитроновых эфиров на оксим и карбонильное соединение, и поэтому происходит постепенное накопление С-замещенного производного; продуктов О-алкилирования в этой реакции не обнаружено.

Точно так же протекает алкилирование бромистым тропилем нитрокусуного эфира — единственным продуктом реакции является этиловый

эфир циклогептатриенил-нитроуксусной кислоты⁸⁹:

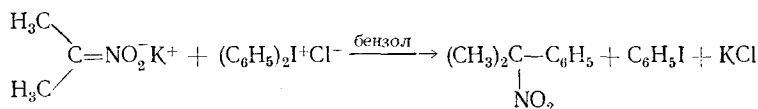


Еще один случай С-алкилирования (точнее, арилирования) нитросоединений описали недавно Корнблум и Тейлор⁹⁰: при взаимодействии солей первичных и вторичных нитроалканов с дифенилиодоний-тозилатом в диметилформамиде они получили с хорошими выходами (55—70%) соответствующие фенолнитроалканы:



где $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$; $\text{R}_2 = \text{H}$, CH_3 ; $\text{R}_1 - \text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$.

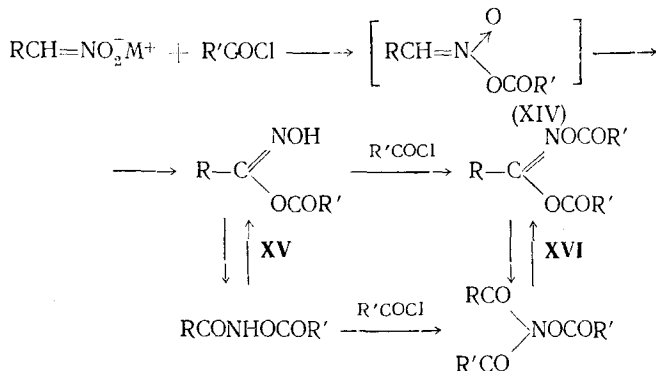
Калиевую соль фенолнитрометана в аналогичную реакцию ввести не удалось⁹¹. Вместо тозилата с успехом может быть использован хлорид дифенилиодония — в этом случае калиевую соль 2-нитропропана удается превратить в 2-фенил-2-нитропропан с выходом 63%⁹²:



4. Ацилирование моонитросоединений

Ацилированию моонитросоединений в литературе уделено значительно меньше внимания, чем алкилированию. Однако и здесь были изучены различные ацилирующие агенты — галоидные ацилы, ангидриды кислот, кетен, ацилцианиды и другие. Почти во всех случаях происходит исключительно О-ацилирование с образованием ангидридов нитроновых кислот, которые, как правило, претерпевают затем различные превращения.

Наиболее подробно исследовано ацилирование моонитросоединений с помощью галоидных ацилов. Так, соли первичных нитропарафинов при взаимодействии с хлористым ацетилом и хлористым бензоилом образуют различные ацилгидроксамовые кислоты (XV) и (XVI) — продукты перегруппировок ангидридов (XIV) и последующего повторного ацилирования^{93–95}:



где $\text{R} = \text{H}$, CH_3 ; $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5 .

Аналогичные результаты получены при ацилировании натриевых солей арилнитрометанов^{83,96,97}. Ацифенилнитрометан дает при ацилировании хлорангидрид бензгидроксамовой кислоты⁸³:



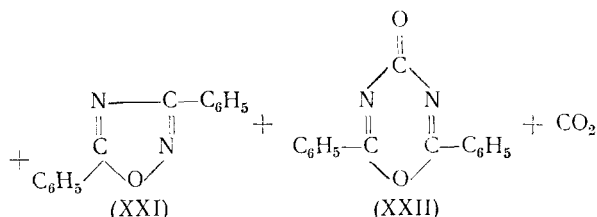
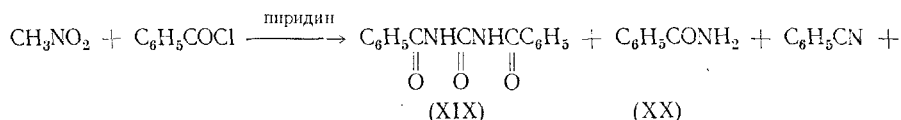
где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

В ряде случаев при взаимодействии солей первичных нитропарафинов с галоидными ацилами вообще не удалось идентифицировать никаких продуктов⁹⁸⁻¹⁰⁰.

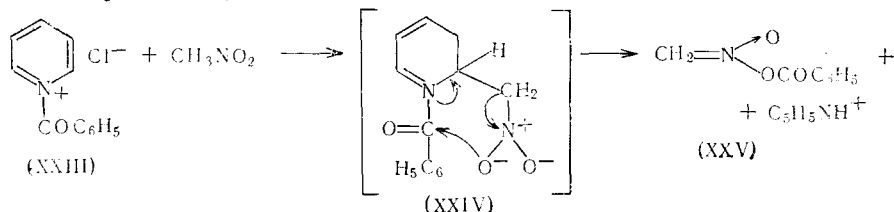
Своеобразно протекает ацилирование первичных моонитросоединений галоидангидридами в среде пиридина. Так, при взаимодействии фенилнитрометана и ω -нитроацетофенона с хлористым бензоилом в пиридине основным продуктом реакции в обоих случаях оказывается дибензгидроксамовая кислота¹⁰¹ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHOCOC}_6\text{H}_5$. Если же в аналогичную реакцию вводить ацифенилнитрометан, то образуется хлорангидрид бензоилбензгидроксамовой кислоты¹⁰² $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})=\text{NOCOC}_6\text{H}_5$. Метазоновая кислота (XVII) в тех же условиях дает дибензоилхлорглюксим (XVIII)¹⁰²:



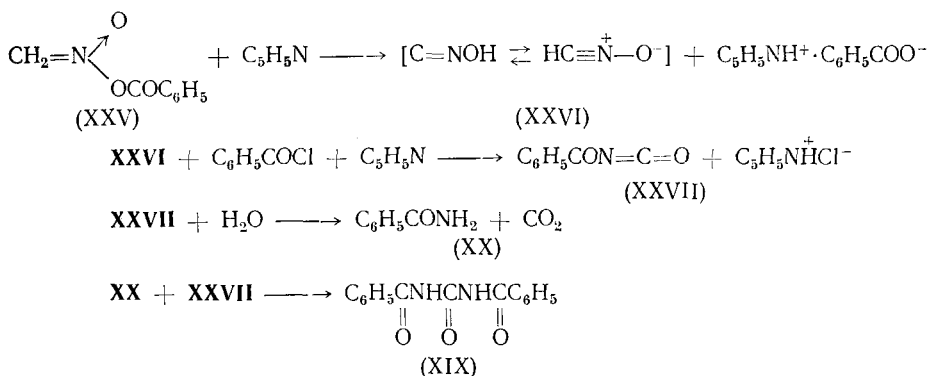
Значительно более сложно протекает взаимодействие хлористого бензоила с нитрометаном в растворе пиридина¹⁰¹. Реакция идет с выделением углекислого газа и образованием в качестве основного продукта N,N' -дибензоилмочевины (XIX); кроме того, из реакционной смеси были выделены бензамид (XX), бензонитрил, 3,5-дифенил-1,2,4-оксадиазол (XXI) и вещество с суммарной формулой $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ — возможно, 2,6-дифенил-4-кето-1,3,5-сксадиазин (XXII):



Авторы считают, что ацилирующим агентом в данном случае служит хлористый бензоилпиридиний (XXIII), который вначале присоединяет нитрометан с образованием промежуточного продукта (XXIV); а последний при распаде дает ангидрид (XXV):

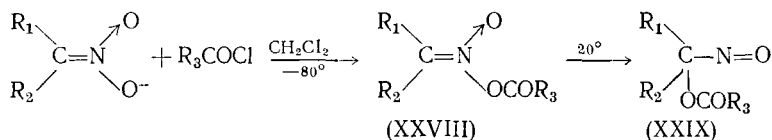


Для объяснения образования N,N' -дibenзоилмочевины (XIX) авторы предлагают далее следующий механизм:



Причины образования других продуктов не ясны. Интересно, что при замене пиридина на хинолин или диметиланилин не образуется даже следов XIX¹⁰¹.

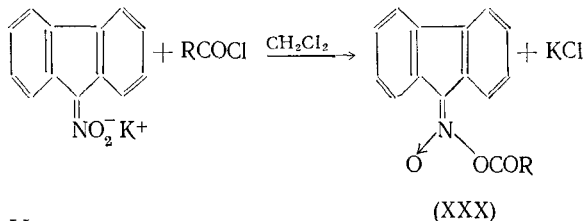
Ацилирование вторичных моонитросоединений галоидными ацилами наиболее подробно изучено в работах Уайта и Консидайна^{103, 104}. Авторы показали, что первоначальными продуктами реакций солей вторичных нитропарафинов с галоидангидридами, как и в случае других моонитросоединений, являются ангидриды (XXVIII). При повышении температуры реакционной смеси постепенно появляется голубая окраска, обусловленная чрезвычайно легкой изомеризацией нитроновых ангидридов в нитрозоацетоксисоединения (XXIX)^{104 *}:



где R_1 и $\text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, -(\text{CH}_2)_5-$; $\text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

Авторам не удалось получить продуктов С-ацилирования — судя по данным ИК спектров, последние образуются в количестве менее 1%.

В некоторых случаях при ацилировании вторичных нитросоединений ацилгалогенидами удалось выделить устойчивые нитроновые эфиры. Так, Ненищеску и Исаческу⁸³ получили О-ацетил- и О-бензоил-9-ацинитрофлуорены (XXX) при реакции калиевой соли 9-нитрофлуорена с хлористыми ацетилом и бензоилом соответственно:

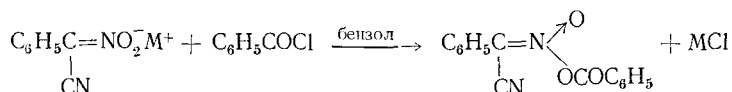


где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Впоследствии Уайт и Консидайн¹⁰³ подтвердили строение XXX ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

* В другой работе указано, что при взаимодействии натриевой соли 2-нитропропана с хлористым бензоилом в эфире (в суспензии) образуется, даже в безводных условиях, лишь бензойная кислота¹⁰⁵.

Другой интересный случай образования устойчивого нитронового ангидрида описан Торстоном и Шрайнером⁶: при обработке натриевой или серебряной соли фенилнитроацетонитрила хлористым бензоилом авторы получили О-бензоил-ацинитрофенилацетонитрил:

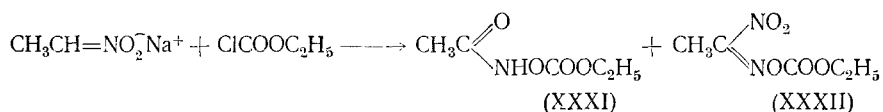


где $\text{M}=\text{Na}, \text{Ag}$.

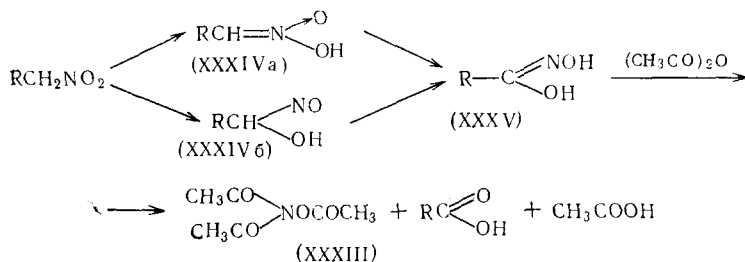
Авторы доказали строение полученного продукта, опровергнув тем самым утверждение Виланда и Хохтлепа¹⁷ о выделении ими в аналогичной реакции с бромистым бензоилом С-бензоилпроизводного*.

В результате реакции 1-нитрокамфана с хлористым бензоилом, по данным Фостера¹⁰⁷, также образуется устойчивый нитроновый ангидрид, однако вещество не было охарактеризовано.

Использование в качестве ацилирующего средства этилового эфира хлоругольной кислоты, как правило, не приводит к успеху — никаких продуктов не было идентифицировано^{98, 100}. Лишь в одном случае — при ацилировании натриевой соли нитроэтана — Нефу⁹⁴, а затем Джонсу⁹⁵ удалось выделить карбэтоксинацетгидроксамовую (XXXI) и карбэтоксизитилнитроловую (XXXII) кислоты:



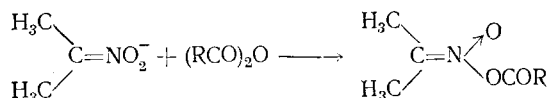
В нескольких работах описано ацилирование моонитросоединений ангидридами кислот. Урбанский¹⁰⁸, нагревая моонитроалканы (нитрометан, нитроэтан, 1-нитропропан и фенилнитрометан) с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия или пиридина, получил во всех случаях лишь триацетилгидроксиламины (XXXIII). Автор считает, что вначале происходит изомеризация нитросоединений в аци-форму (XXXIVa) или нитрозооксисоединения (XXXIVб), а затем — в гидрооксамовые кислоты (XXXV); последние же подвергаются расщеплению и ацетолиту с образованием XXXIII и карбоновых кислот:



Совершенно иные результаты наблюдаются при взаимодействии ангидридов кислот со вторичными нитроалканами. Так, уксусный и пропионовый ангидриды образуют с 2-нитропропаном (в толуоле, в присутствии

* Как показали Уайт и Консидайн¹⁰⁴, также маловероятно, вопреки данным Вислиценуса и Пфейлстикера¹⁰⁶, образование продукта С-ацилирования — 1-бензоил-3-нитроиндена при взаимодействии калиевой соли 3-нитроиндена с хлористым бензоилом.

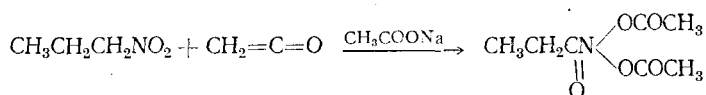
ацетата калия) или с его натриевой солью (в эфирной суспензии) относительно устойчивые нитроновые ангидриды^{105*}:



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

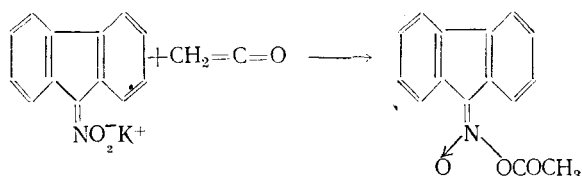
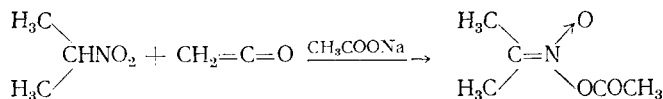
Бензойный ангидрид, в отличие от уксусного или пропионового, в аналогичных условиях полностью инертен¹⁰⁵.

При использовании кетена в качестве ацилирующего агента характер продуктов реакций также зависит от того, является ли исходное нитросоединение первичным или вторичным. Так, 1-нитропропан реагирует с кетеном с образованием O,N-диацетилпропионгидроксамовой кислоты¹⁰⁹:

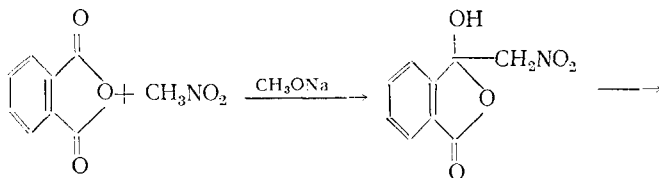


Аналогично ведет себя фенилнитрометан: единственный продукт реакции — ацетилбензгидроксамовая кислота⁸³.

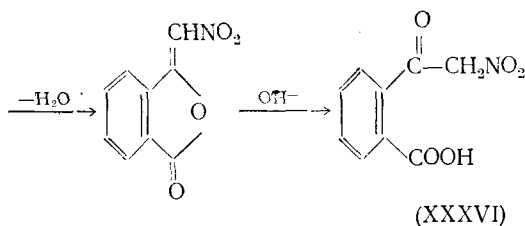
В отличие от первичных, вторичные нитросоединения образуют с кетеном нитроновые ангидриды^{83, 109}:



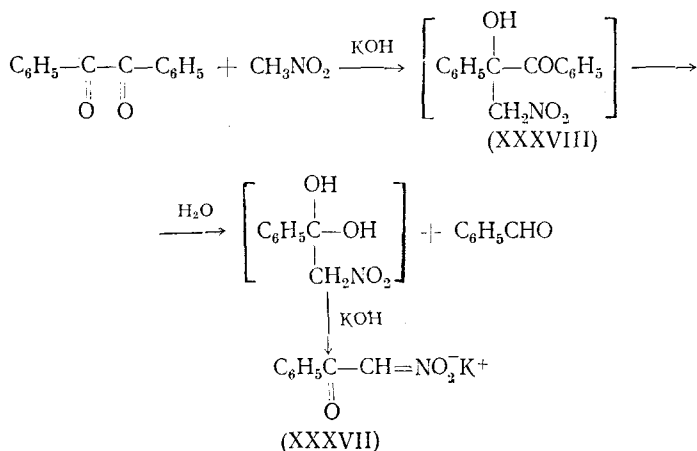
Как видно, во всех перечисленных примерах происходило O-ацилирование. В литературе описано лишь несколько примеров ацилирования по углероду с образованием α -нитрокетонов. Габриэль¹¹⁰, изучая реакцию нитрометана с фталевым ангидридом в присутствии метилата натрия, получил с очень небольшим выходом 2-(нитроацетил)-бензойную кислоту (XXXVI). Автор считает, что первая стадия процесса — присоединение нитрометана по двойной связи карбонила ангидрида с последующим отщеплением молекулы воды и гидролизом:



* Это было впоследствии подтверждено Урбанским и Гурзиньской¹⁰⁹

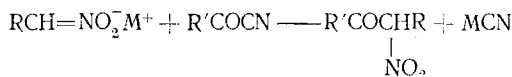


В другом случае Якубович¹¹¹, действуя на нитрометан дибензоилом в присутствии двойного количества едкого кали, получил, наряду с целой гаммой других продуктов, калиевую соль ω -нитроацетофенона (XXXVII). По мнению автора, при этом сначала происходит присоединение нитрометана по одному из карбонилв, а затем продукт присоединения (XXXVIII) расщепляется до XXXVII:



Тем не менее, выделить XXXVIII в качестве промежуточного соединения не удалось, тогда как с диацетилом нитрометан гладко образует продукт присоединения подобного типа.

В 1959 г. Бахман и Хокама^{112, 113} разработали общий метод синтеза α -нитрокетонов путем С-ацилирования первичных нитропарафинов. Ими было показано, что реакцию можно направить в сторону образования продуктов С-ацилирования лишь при использовании таких своеобразных ацилирующих агентов, как ацилцианиды:



где R=H, CH₃, *n*-C₃H₇; R'=CH₃, C₆H₅; M=Na, Li.

Выходы продуктов составляют 30—70%. В случае вторичных нитроалканов α -нитрокетоны не образуются. Литиевые соли нитроалканов дают лучшие результаты, чем натриевые. В качестве растворителей используются: трет-бутиловый спирт, пиридин и тетрагидрофуран. Продуктов О-ацилирования нигде не наблюдалось.

Такое резкое различие в поведении по отношению к солям нитросоединений ацилгалогенидов и ангидридов кислот, с одной стороны, и ацилцианидов,— с другой, эти авторы объясняют следующим образом. В первом случае реакции протекают настолько быстро, что не успевает установиться термодинамическое равновесие, и происходит О-ацилирование, поскольку переходное состояние в этом случае имеет меньшую энергию

образования, чем при С-ацилировании (благодаря большей электроотрицательности кислорода по сравнению с углеродом). С ацилианидами реакции идут значительно медленнее, равновесие успевает установиться и решающую роль начинает играть термодинамическая устойчивость конечных продуктов, которая, как известно ¹¹⁴, всегда выше у С-ацилпроизводных.

III АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ ПОЛИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ

В отличие от моонитросоединений, алкилированию которых посвящено довольно большое число работ, имеется значительно меньше примеров алкилирования полинитросоединений.

Так, в 1899 г. Ганч и Ринкенбергер ¹¹⁵ при взаимодействии серебряной соли нитроформа с иодистым метилом в эфире получили 1,1,1-тринитроэтан:



Калиевая соль нитроформа, как отмечают эти авторы, в аналогичную реакцию не вступает *. В этой же работе ¹¹⁵ указано, что при взаимодействии серебряной соли нитроформа с иодцианом образуется тринитроацетонитрил:



Несколько позже Ганч и Калдвэлл ¹¹⁷ установили, что если проводить реакцию серебряной соли нитроформа с иодистым метилом при -75° , то вначале образуется продукт присоединения $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Ag} \cdot 2\text{CH}_3\text{I}$, который в среде неполярных растворителей при повышении температуры переходит в тринитроэтан; в присутствии гидроксилсодержащих растворителей (например спиртов) этот комплекс дает лишь свободный нитроформ. Сама же серебряная соль нитроформа в водном, спиртовом или эфирном растворе дает с иодистым метилом только тринитроэтан и лишь следы нитроформа. Авторы объясняют полученные результаты тем, что в растворе серебряная соль реагирует в ионной форме, давая более устойчивый продукт С-алкилирования (тринитроэтан); продукт присоединения ее к иодистому метилу, напротив, реагирует внутримолекулярно, образуя О-метилвый эфир, $(\text{NO}_2)_2\text{C}=\text{NO}-\text{OCH}_3$. Последний, будучи неустойчивым в неполярной среде, изомеризуется в тринитроэтан, а в присутствии воды гидролизуетсся до нитроформа ^{117, 118}.

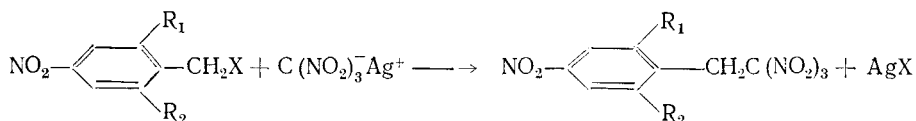
Как показали эти же авторы, серебряная соль нитроформа взаимодействует с иодистым этилом ¹¹⁷, иодистым бензилом ^{115, 117}, иодистым аллилом ¹¹⁷ и бромуксусным эфиром ¹¹⁵, однако никаких продуктов при этом не было идентифицировано **. Неудачами окончились также попытки ввести во взаимодействие с серебряной солью нитроформа монохлорметилвый эфир ¹²⁰ и трифенилхлорметан ^{17, 120}, так как, по мнению авторов этих работ, кристаллизационная вода, которая всегда содержится в молекуле серебряной соли, гидролизует указанные галоидпроизводные быстрее, чем они вступают в реакцию.

* Недавно появилось сообщение ¹¹⁶, что при проведении реакции в ацетоне из калиевой соли нитроформа и иодистого метила удается получить 1,1,1-тринитроэтан (выход не указан).

** Судя по патентным данным ¹¹⁹, при взаимодействии серебряной соли нитроформа с бромистым аллилом (в эфире) образуется 4,4,4-тринитробутен-1.

Как показали Мейзенхеймер¹²⁰ и Ганч¹²¹, бром и иоднитроформ не реагируют с серебряной солью нитроформа.

В 1947 г. появилось сообщение об алкилировании серебряной соли нитроформа различными замещенными бензил-галогенидами¹²² (*p*-нитробензилбромидом, 2,4,6-тринитробензилиодидом, *p*-ксилилендиодидом, ω, ω' -диод-5-нитро-*m*-ксилолом и $\omega, \omega' \omega''$ -триодмезитиленом), и были получены соответствующие тринитроэтильные производные бензола, например:



где R_1 и $\text{R}_2 = \text{H}$, NO_2 ; $\text{X} = \text{Br}$, I .

Реакции проводили в эфире. Авторы отмечают, что во всех случаях наблюдалось также образование неустойчивых окрашенных масел (по-видимому, продуктов О-алкилирования), разлагающихся с выделением окислов азота.

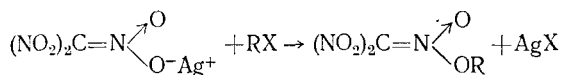
В 1952 г. был опубликован американский патент¹²³, в котором описано получение 1,1,1,2- и 1,1,1,3-тетранитропропанов взаимодействием серебряной соли нитроформа (в эфире, при кипячении) с соответствующими галоиднитросоединениями — 1-бром-1-нитро- и 1-бром-2-нитроэтаном. Однако никаких экспериментальных подробностей и выходов полученных веществ в патенте не приведено.

В 1963 г. Хэммонд, Эммонс, Паркер и другие¹²⁴ опубликовали сообщение об алкилировании серебряной соли нитроформа различными галоидпроизводными. Наиболее подробно реакцию изучали в среде ацетонитрила. Авторы показали, что первичные нормальные иодистые алкилы, а также бромистый и иодистый аллил дают соответствующие продукты С-алкилирования (с выходами 30—60%):



где $\text{R} = n$ -Алкил, $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$; $\text{X} = \text{I}$, Br .

Вторичные галоидные алкилы и циклоалкилы, а также пропаргилбромид, 1,3-диодпропан и 1,4-дибромбутин дают сложную смесь продуктов, не поддающихся идентификации*; хлористый аллил, 2,4-динитробромбензол и 2-нитроидбензол вообще не вступают в реакцию. С эфирами α -галоидкислот вместо ожидаемых продуктов образуются соответствующие нитраты — в результате замещения атома галоида на нитратную группу. Авторы объясняют причину неудач тем, что в этих случаях происходит О-алкилирование серебряной соли нитроформа с образованием нестойких нитроновых эфиров:



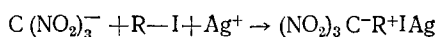
Последние же распадаются с выделением нитрат-ионов. Другой возможный путь образования нитратов — постепенное разложение серебряной соли нитроформа до нитрат-иона — авторы считают маловероятным.

* При проведении реакции в метилацетате из серебряной соли нитроформа и 1,4-дибромбутин-2, судя по патентным данным¹²⁵, удается получить 1,1,1,6,6,6-гексанитрогексин-3.

В этой же работе¹²⁴ показано, что в реакции серебряной соли нитроформа с *бис*-хлорметилловым эфиром и бромметилацетатом образуется только тринитроэтанол, возникновение которого можно объяснить конденсацией нитроформа с формальдегидом — продуктом распада исходных α -галогидэфиров. С третичным бромистым бутилом был получен лишь *N*-трет.-бутилацетамид — результат взаимодействия галогенида с растворителем (ацетонитрилом).

Этими же авторами¹²⁴ показано, что использование других растворителей в реакциях алкилирования серебряной соли нитроформа (метил- и этилацетатов, метил- и этилформиатов, ацетона, этанола, бензола) не увеличивает выхода продуктов по сравнению с ацетонитрилом, однако реакции в этих растворителях протекают значительно быстрее. В метилацетате авторам удалось, в отличие от ацетонитрила, осуществить взаимодействие серебряной соли с эпииндгидрином и β -металлилбромидом; продукты реакций — 4,4,4-тринитро-1,2-эпоксибутан и 2-метил-4,4,4-тринитробутен-1 — получены с выходами 19 и 27%, соответственно¹²⁴.

Изучение кинетики реакции серебряной соли нитроформа с иодистым метилом в ацетонитриле (при 25,5°) показало, что реакция имеет общий третий порядок, то есть катион серебра участвует в реакции в роли электрофильного катализатора, образуя в переходном состоянии ионную пару¹²⁴:

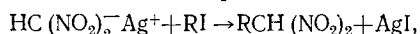


Таким образом, эта реакция имеет одновременно характер S_N1 - и S_N2 -процессов.

Недавно Тартаковским, Членовым и другими¹²⁶ было показано, что при действии диазометана на нитроформ происходит *O*-алкилирование с образованием нестойкого, весьма реакционноспособного нитронового эфира.

Опубликовано всего лишь несколько работ, посвященных алкилированию солей 1,1-динитроалканов (главным образом серебряных.)

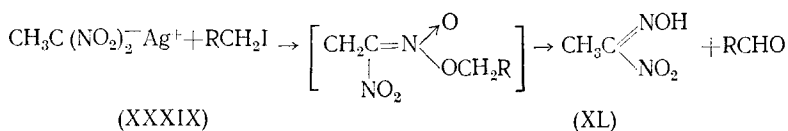
Так, Дуден¹²⁷ в 1893 г. показал, что серебряная соль динитрометана реагирует с иодистым метилом и иодистым этилом (в отсутствие растворителя), давая ожидаемые 1,1-динитроалканы:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

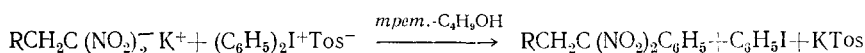
Автор отмечает, что превращения протекают весьма негладко, и продукты реакций содержат значительное количество неустойчивых масел, разлагающихся уже при слабом нагревании.

В 1894 г. Неф¹⁰⁰ нашел, что при взаимодействии серебряной соли 1,1-динитроэтана с иодистым метилом и иодистым этилом лишь в первом случае удалось выделить ожидаемый 2,2-динитропропан, правда, с невысоким выходом. Основными же продуктами реакций были этилнитроловая кислота и соответствующий альдегид (формальдегид или ацетальдегид), а также свободный 1,1-динитроэтан. Автор объясняет образование этих продуктов преимущественным *O*-алкилированием серебряной соли динитроэтана, приводящим к нитроновому эфиру (XXXIX), который, будучи термически неустойчивым, распадается на этилнитроловую кислоту (XL) и альдегид:



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$.

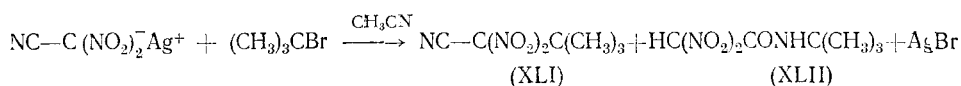
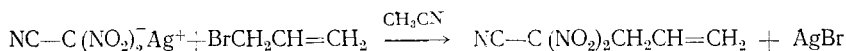
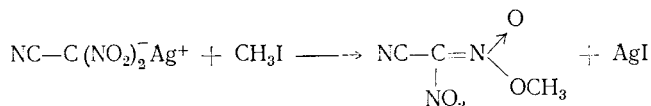
Совсем недавно появилось сообщение о фенилировании по углероду калиевых солей 1,1-динитроэтана и 1,1-динитропропана тозилатом дифенилиодония⁹¹:



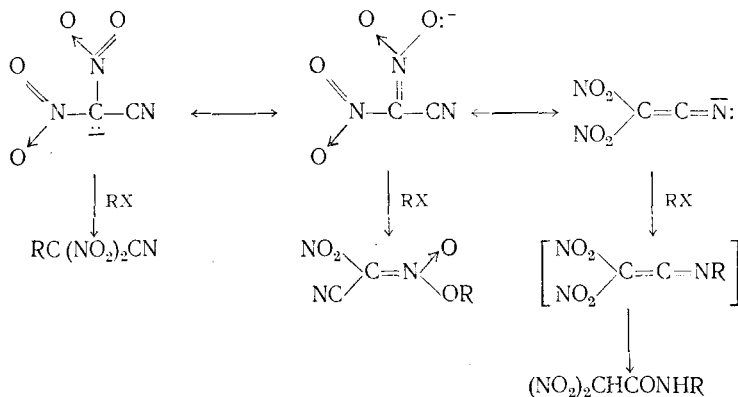
где R=H, CH₃.

Реакцию проводят в кипящем *трет.*-бутиловом спирте. Выходы 1-фенил-1,1-динитроалканов составляют 67—68%. Авторы отмечают, что при использовании в качестве реакционной среды диметилформамида желаемые продукты образуются лишь с выходами менее 5%, основным же продуктом реакции является нитробензол. Калиевую соль фенилдинитрометана в аналогичную реакцию ввести не удалось.

Любопытные результаты были получены при алкилировании серебряной соли динитроацетонитрила^{124, 128}. Как правило, при этом не удается получить никаких поддающихся идентификации продуктов. Лишь в случае иодистого метила, *трет.*-бромистого бутила и бромистого аллила реакция протекает относительно успешно, причем с иодистым метилом идет лишь О-алкилирование (образуется устойчивый О-метилвый эфир с выходом 58%), с бромистым аллилом — С-алкилирование (выход продукта 35%), а с *трет.*-бромистым бутилом образуется смесь продуктов С- и N-алкилирования (XLI и XLII, соответственно; выходы 17 и 18%):



Авторы объясняют полученные результаты тем, что анион динитроацетонитрила, будучи «полидентным» (то есть имеющим несколько реакционных центров), может алкилироваться по одному из трех возможных направлений, давая С-, О- или N-алкилпроизводные:



Эти результаты находятся в явном противоречии с общепринятой теорией Корблума¹²⁹, по которой чем больший карбонийный характер имеет переходное состояние в реакциях нуклеофильного замещения, тем

больше вероятность образования связи с наиболее электроотрицательным атомом полидентного аниона (в случае аниона динитроацетонитрила такими атомами являются кислород нитрогруппы и азот циангруппы). Как известно, бромистый аллил и *трет.*-бромистый бутил значительно легче образуют карбокатионы, чем иодистый метил (самый факт, что *трет.*-бромистый бутил реагирует с серебряной солью динитроацетонитрила в виде иона карбония, доказывается тем обстоятельством, что *трет.*-бутиловый спирт в аналогичной реакции дает те же самые продукты¹²⁸). Несмотря на это, с бромистым аллилом и *трет.*-бромистым бутилом наблюдается С-алкилирование. Авторы объясняют это следующим образом: переходное состояние указанных реакций с участием больших, плоских ионов стерически облегчено, поэтому при сближении двух ионов будет скорее образовываться связь с геометрическим центром плотности заряда аниона динитроацетонитрила (то есть с углеродом), чем с отдельным электроотрицательным атомом (кислородом или азотом)^{124, 128}.

Что касается ацилирования полинитросоединений, то в литературе практически отсутствуют какие-либо работы, посвященные этому вопросу. Имеются лишь отдельные отрывочные сведения отрицательного характера.

Так, еще Ганч и Ринкенбергер¹¹⁵ отмечали, что не удастся ввести во взаимодействие с серебряной солью нитроформа хлоругольный эфир. Использование в реакциях с серебряной солью нитроформа в качестве ацилирующих агентов галоидных ацилов (в среде ацетонитрила) приводит лишь к получению соответствующих карбоновых кислот¹²⁴.

* * *

Из приведенных в настоящем обзоре данных видно, что реакции алкилирования и ацилирования служат типичными и, пожалуй, наиболее яркими примерами двойственной реакционной способности нитросоединений.

Как известно, на направление алкилирования (или ацилирования) амбидентных анионов (то есть имеющих два реакционных центра), к которым принадлежат и анионы нитросоединений, влияет ряд факторов. природа катиона¹²⁹, гетерогенность или гомогенность среды¹³⁰, полярность и сольватирующие свойства растворителя^{131–133}, стерические факторы¹³⁴ и др. Изложенные в настоящем обзоре данные показывают, что несмотря на накопленный большой фактический материал, в литературе практически отсутствуют работы, специально посвященные исследованию влияния различных факторов на направление алкилирования (или ацилирования) нитросоединений. Единственное исключение — работа Корнблюма¹², посвященная изучению влияния замещающейся группы на направление алкилирования солей 2-нитропропана *p*-нитробензильными производными. Поэтому необходимы систематические работы в этой области для выяснения влияния строения и условий реакций на направление алкилирования нитросоединений.

Из имеющихся же данных можно сделать пока лишь один вывод, что несмотря на различные условия проведения реакций, основное направление реакции — алкилирование (или ацилирование) по кислороду нитрогруппы. С-алкилирование наблюдается лишь в случае отдельных алкилирующих агентов (см., например, алкилирование *p*-нитробензилхлоридом, стр. 1741). При этом, по-видимому, на направление реакции не оказывают существенного влияния ни природа катиона, ни характер реакционной среды, то есть те факторы, которые в случае других амбидентных анионов играют весьма значительную роль.

Вероятно, на направление алкилирования существенно влияет строение самого нитросоединения. Так, например, соли фенилнитроацетонитрила всегда алкилируются только по кислороду, даже в случае *p*-нитробензилхлорида⁴, который алкилирует моонитросоединения, как правило, только по углероду.

После сдачи рукописи в редакцию появился ряд работ, имеющих непосредственное отношение к рассматриваемой теме, поэтому мы сочли необходимым хотя бы кратко остановиться на них.

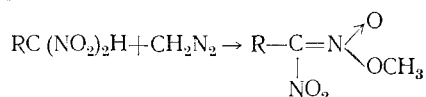
1. *Моонитросоединения*. Следует упомянуть работу Тойбера и Глозауэра¹³⁵, в которой авторам удалось при обработке натриевых солей 2-нитропропана и нитроциклогексана *o*-нитробензилхлоридом получить соответствующие продукты С-алкилирования. Появилось также интересное сообщение¹³⁶ о том, что при взаимодействии трифенилхлорметана с натрисвой солью нитрокамфоры образуется (с выходом 44%) устойчивый нитроновый эфир — продукт О-алкилирования.

В другой работе¹³⁷ изучены промежуточные стадии реакции трифенилхлорметана с серебряной солью фенилнитроацетонитрила (ср.¹⁹).

Как отмечают Полянская, Перекалкин и другие¹³⁸, при взаимодействии нитроуксусного эфира с галогенными алкилами в присутствии аминов (например, триэтиламина) образуются эфиры α -нитроалканкарбоновых кислот, т. е. происходит алкилирование по углероду. Еще несколько примеров С-алкилирования β -хлорвинилкетонами 2-нитропропана (в виде натривой соли) описано Беляевым и Шамановской¹³⁹.

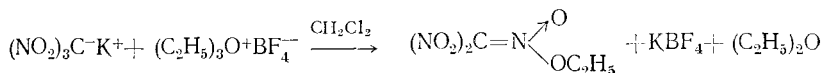
В двух работах приведены интересные случаи внутримолекулярного С-алкилирования моонитросоединений. Так, при обработке 1-иод-3-нитропропана амидом лития в жидком аммиаке с высоким выходом (87%) образуется нитроциклопропан¹⁴⁰. В работе¹⁴¹ отмечено, что при взаимодействии тозилата 2-(3-нитроциклогексил)-этанола с гидридом натрия (в диметилформамиде) образуется мостиковое нитросоединение — 1-нитробисцикло [3,2,1]-октан с выходом 19%.

2. *Полинитросоединения*. Здесь прежде всего необходимо отметить ряд работ Тартаковского, Членова, Новикова и других по получению О-метиловых эфиров динитрометана¹⁴² и нитроформа¹⁴³ (см. также¹²⁶) действием диазометана (в бензоле) на динитрометан и нитроформ соответственно:

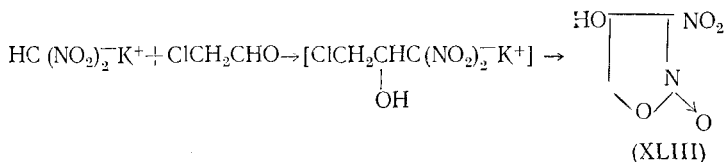


где R=H, NO₂.

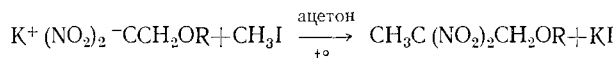
Этими же авторами¹⁴³ получен О-этиловый эфир нитроформа путем алкилирования калиевой соли нитроформа триэтилоксонийборфторидом:



В работе тех же авторов¹⁴⁴ сообщается о получении циклического нитронового эфира (XLIII) путем внутримолекулярного О-алкилирования калиевой соли 1-хлор-3,3-динитропропанола-2 — промежуточного продукта реакции калиевой соли динитрометана с хлорацетальдегидом:



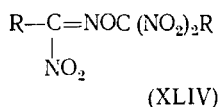
В недавно появившейся работе Киссингера и Унгнаде¹⁴⁵ приведены два примера С-алкилирования (с выходами 80—90%) солей 2,2-динитроэтилалкиловых эфиров подкисленным метилом:



где R=CH₃, ClCH₂CH—.

Устынюк, Шевелев и Файнзильберг¹⁴⁶, изучая действие различных ацилирующих агентов (хлорагидридов и ангидридов кислот, ацетилнитрата) на соли 1,1-динитроэтана и 1,1-динитропропана, установили, что реакции во всех случаях приводят к об-

разованию продуктов самоконденсации исходных динитроалканов (XLIV) (с выходами 30—50%):



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

Строение XLIV было подтверждено спектральными методами¹⁴⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hass, M. Bender, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1767 (1949).
2. «Синтезы органических препаратов», т. 4, ИЛ, 1953, стр. 486.
3. S. Lieberman, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1114 (1955).
4. L. Weisler, R. Helmkamp, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1167 (1945).
5. K. Hamann, K. Bauer, Пат. ФРГ. 825547 (1951); С. А., **47**, 2204i (1953).
6. I. Thurston, R. Shriner, J. Org. Chem., **2**, 183 (1937).
7. H. Hass, E. Berry, M. Bender, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2290 (1949).
8. F. Hoover, H. Hass, J. Org. Chem., **12**, 501 (1947).
9. Z. Eckstein, T. Urbanski, Roczniki chem., **30**, 1163 (1956); С. А., **51**, 8755a (1957); Bull. acad. polon. sci. chim., **3**, 489 (1955).
10. T. Posner, Ber., **31**, 656 (1898).
11. H. Hass, M. Bender, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3482 (1949).
12. N. Kornblum, P. Pink, K. Yorka. Там же, **83**, 2779 (1961).
13. N. Kornblum, P. Pink, Tetrahedron, **19**, Suppl. 1, 17 (1963).
14. R. Boyd, R. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4600 (1952).
15. R. Kerber, G. Urry, N. Kornblum, Там же, **86**, 3904 (1964); **87**, 4520 (1965).
16. G. Brown, R. Shriner, J. Org. Chem., **2**, 376 (1937).
17. H. Wieland, A. Höchtl, Lieb. Ann., **505**, 237 (1933).
18. R. Shriner, G. Brown, J. Org. Chem., **2**, 560 (1937).
19. D. Curtin, R. Crawford, D. Wedegaertner, Там же, **27**, 4300 (1962).
20. M. Montavon, H. Lindlar, R. Marbet, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saucy, P. Zeller, V. Isler, Helv. Chim. Acta, **40**, 1250 (1957).
21. И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, Д. В. Назарова, ЖОХ, **29**, 3965 (1959).
22. M. Montavon, G. Saucy, Ам. пат. 2902515 (1959); С. А., **54**, 22415f (1960).
23. M. Bersohn, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2136 (1961).
24. H. Gal, C. r., **76**, 1354 (1873).
25. E. Kohler, I. Stone, J. Am. Chem. Soc., **52**, 761 (1930).
26. C. Nenitzescu, D. Isacescu, Ber., **63**, 2484 (1930).
27. I. Thurston, R. Shriner, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2163 (1935).
28. F. Ratz, Monatsh., **25**, 687 (1904).
29. F. Ratz, Там же, **26**, 1487 (1905).
30. F. Ratz, Там же, **25**, 55 (1904).
31. A. Hantzsch, Ber., **40**, 1533 (1907).
32. W. Wislicenus, A. Enders, Ber., **35**, 1755 (1902).
33. W. Wislicenus, H. Elvert, Ber., **41**, 4121 (1908).
34. P. Seidel, Ber., **25**, 431 (1892).
35. P. Seidel, Ber., **25**, 2756 (1892).
36. J. Neï, Lieb. Ann., **280**, 291 (1894).
37. M. Jovitschitsch, Ber., **28**, 2093 (1895).
38. C. Ulpiani, Atti R. Accad. d. Lincei Roma (5), **12**, (I), 439 (1903); С., **1903**, II, 343.
39. C. Ulpiani, Atti R. Accad. d. Lincei Roma, (5), **13** (II), 346 (1904); С., **1904**, II, 1600.
40. R. Wilkendorf, M. Trénel, Ber., **57**, 306 (1924).
41. W. Steinkopf, Lieb. Ann., **434**, 21 (1923).
42. D. Weisblat, D. Lyttle, Ам. пат. 2528928 (1950); С. А., **45**, 3870 g (1951).
43. H. Backer, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **71**, 740 (1952).
44. L. Seigle, H. Hass, J. Org. Chem., **5**, 100 (1940).
45. H. Hass, L. Seigle, Ам. пат. 2181531 (1938); С. А., **34**, 1933⁴ (1940).
46. H. Hass, E. Riley, Chem. Revs., **32**, 384 (1943).
47. D. Isacescu, Bull. Soc. chim. Rom., **18A**, 63 (1936); С. А., **31**, 3036⁶ (1937).
48. Н. К. Кочетков, В. Ф. Беляев, ЖВХО им. Менделеева, **5**, 706 (1960).
49. Н. К. Кочетков, В. Ф. Беляев, Г. С. Дудина, ЖОХ, **32**, 1785 (1962).
50. В. Ф. Беляев, ЖВХО им. Менделеева, **9**, 358 (1964).
51. V. Meyer, C. Wurster, Ber., **6**, 1168 (1873).

52. E. Kohler, H. Engelbrecht, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1379 (1919).
53. E. Kohler, H. Williams, Там же, **41**, 1644 (1919).
54. E. Kohler, M. Rao, Там же, **41**, 1697 (1919).
55. E. Kohler, L. Smith, Там же, **44**, 624 (1922).
56. L. Smith, V. Engelhardt, Там же, **71**, 2671 (1949).
57. L. Smith, E. Rogier, Там же, **73**, 3831 (1951).
58. L. Smith, E. Holly, Там же, **78**, 1472 (1956).
59. E. Kohler, Там же, **46**, 1733 (1924).
60. E. Kohler, G. Barrett, Там же, **48**, 1770 (1926).
61. E. Kohler, P. Allen, Там же, **50**, 884 (1928).
62. E. Kohler, Там же, **46**, 503 (1924).
63. E. Kohler, A. Davis, Там же, **52**, 4520 (1930).
64. H. Shechter, F. Conrad, Там же, **76**, 2716 (1954).
65. В. А. Тартаковский, Б. Г. Грибов, И. А. Савостьянова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1644.
66. C. Parker, Tetrahedron, **17**, 109 (1962).
67. H. Hellmann, G. Opitz, α -Aminoalkylierung, Verlag chemie, Weinheim, 1960, стр. 251.
68. H. Snyder, W. Hamlin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5082 (1950).
69. H. Hellmann, O. Schumacher, Chem. Ber., **89**, 95 (1956).
70. A. Dornow, H. Thies, Lieb. Ann., **581**, 219 (1953).
71. A. Dornow, A. Müller, Chem. Ber., **89**, 1023 (1956).
72. H. Shechter, R. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1883 (1951).
73. N. Leonard, G. Leubner, Там же, **71**, 3405 (1949).
74. N. Leonard, H. De Walt, G. Leubner, Там же, **73**, 3325 (1951).
75. R. Heinzelman, W. Anthony, D. Lytle, I. Szmuszkowicz, J. Org. Chem., **25**, 1548 (1960).
76. H. Hellmann, G. Aichinger, H.-P. Wiedemann, Lieb. Ann., **626**, 35 (1959).
77. F. Arndt, J. Rose, J. Chem. Soc., **1935**, 1.
78. М. К. Шахова, М. И. Будагянц, Г. И. Самохвалов, Н. А. Преображенский, ЖОХ, **32**, 2832 (1962).
79. I. Heinke, Ber., **31**, 1395 (1898).
80. N. Kornblum, R. Brown, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2681 (1964).
81. H. Backer, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **69**, 610 (1950).
82. K. Auwers, B. Ottens, Ber., **57**, 446 (1924).
83. C. Nenitzescu, D. Isacescu, Bull. Soc. Chim. Rom., **14**, 53 (1932); С., **1933**, I, 1114.
84. G. Bachman, T. Hokama, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4223 (1959).
85. M. Astle, F. Donat, J. Org. Chem., **25**, 507 (1960).
86. L. Donaruma, J. Org. Chem., **22**, 1024 (1957); L. Допагута, Ам. пат. 2763685 (1956); С. А., **51**, 3659i (1957).
87. N. Kornblum, A. Brown, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1359 (1963).
88. H. Welz, J. Weise, Пат. ФРГ 837692 (1952); С. А., **47**, 1729a (1953).
89. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, ЖОХ, **30**, 1187 (1960).
90. N. Kornblum, H. Taylor, J. Org. Chem., **28**, 1424 (1963).
91. Kyong Rae Park, L. Clapp, Там же, **29**, 2108 (1964).
92. A. Hoffmann, W. Hodgson, D. Maricle, W. Iura, J. Am. Chem. Soc., **86**, 631 (1964).
93. И. Кисель, ЖРФХО, **14**, 40 (1882).
94. J. NeI, Ber., **29**, 1219 (1896).
95. L. Jones, Am. Chem. J., **20**, 1, (1898).
96. A. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **15**, 356 (1896).
97. A. Van Raalte, Там же, **18**, 378 (1899).
98. V. Meyer, A. Rilliet, Ber., **5**, 1029 (1872).
99. V. Meyer, Lieb. Ann., **171**, 48 (1874).
100. J. NeI, Там же, **280**, 263 (1894).
101. R. Terss, W. McEwen, J. Am. Chem. Soc., **76**, 580 (1954).
102. H. Wieland, Z. Kitasato, Ber., **62**, 1250 (1929).
103. E. White, W. Considine, J. Org. Chem., **22**, 1745 (1957).
104. E. White, W. Considine, J. Am. Chem. Soc., **80**, 626 (1958).
105. E. Steil, M. Dull, Там же, **69**, 3037 (1947).
106. W. Wislicenus, K. Pfeilsticker, Lieb. Ann., **436**, 36 (1924).
107. M. Foster, J. Chem. Soc., **77**, 251 (1900).
108. T. Urbanski, Там же, **1949**, 3374.
109. T. Urbanski, W. Gurzynska, Roczniki Chem., **25**, 213 (1951); С. А., **46**, 7994c (1952).
110. S. Gabriel, Ber., **36**, 570 (1903).
111. А. И. Якубович, J. prakt. Chem., **142**, 37 (1935).

112. G. Bachman, T. Hokama, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4882 (1959).
113. G. Bachman, T. Hokama, Ам. пат. 3040100 (1960); С. А., **57**, 13688f (1962).
114. A. Catchpole, E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc., **1948**, 1.
115. A. Hantzsch, A. Rinckenberger, Ber., **32**, 628 (1899).
116. F. Holahan, T. Castorina, J. Antera, S. Helf, J. Am. Chem. Soc., **84**, 756 (1962).
117. A. Hantzsch, R. Caldwell, Ber., **39**, 2472 (1906).
118. A. Hantzsch, Ztschr. anorg. Chem., **209**, 213 (1932).
119. R. Saunders, Ам. пат. 2993935 (1961); С. А., **55**, 24015f (1961).
120. i. Meisenheimer, M. Schwarz, Ber., **39**, 2543 (1906).
121. A. Hantzsch, Ber., **39**, 2478 (1906).
122. W. Reich, G. Rose, W. Wilson, J. Chem. Soc., **1947**, 1234.
123. J. Hannum, M. Frumin, Ам. пат. 2583048 (1952); С. А., **46**, 3735 (1952).
124. G. Hammond, W. Emmons, C. Parker, B. Graybill, J. Waters, M. Hawthorne, Tetrahedron, **19**, Suppl. 1, 177 (1963).
125. P. Tawney, Ам. пат. 3040105 (1962); С. А., **57**, 13609f (1962).
126. В. А. Тартаковский, И. Е. Членов, С. С. Смагин, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 583.
127. P. Duden, Ber., **26**, 3003 (1893).
128. C. Parker, W. Emmons, A. Pagano, H. Rolewicz, K. McCallum, Tetrahedron, **17**, 89 (1962).
129. N. Kornblum, R. Smiley, R. Blackwood, D. Ifland, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6269 (1955).
130. N. Kornblum, A. Lurie, Там же, **81**, 2705 (1959).
131. N. Kornblum, P. Berrigan, W. Le Noble, Там же, **82**, 1257 (1960).
132. N. Kornblum, P. Berrigan, W. Le Noble, Там же, **85**, 1144 (1963).
133. N. Kornblum, R. Seltzer, P. Haberfield, Там же, **85**, 1148 (1963).
134. N. Kornblum, R. Seltzer, Там же, **83**, 3668 (1961).
135. H.-J. Teuber, O. Glosauer, Chem. Ber., **98**, 2939 (1965).
136. A. Yong, O. Levand, W. Luke, H. Larson, Chem. Commun., **1966**, 230.
137. N. Alexandrou, J. Org. Chem., **30**, 1335 (1965).
138. А. С. Полянская, В. В. Перекалин, Л. А. Бочарова, Р. И. Иванова, Авт. свид. СССР 172748 (1965); Бюл. изобрет. и тов. знаков, **1965**, № 14, 17.
139. В. Ф. Беляев, Р. И. Шамановская, ЖОрХ, **1**, 1388 (1965).
140. P. Bay, Ам. пат. 3100805 (1963); РЖХим, **1965**, 23Н175.
141. S. Etheredge, Tetrahedron Letters, **1965**, 4527.
142. В. А. Тартаковский, И. Е. Членов, Н. С. Морозова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 370.
143. В. А. Тартаковский, И. Е. Членов, Г. В. Лагодзинская, С. С. Новиков, ДАН, **161**, 136 (1965).
144. В. А. Тартаковский, А. А. Опищенко, И. Е. Членов, С. С. Новиков, Там же, **167**, 844 (1966).
145. H. Ungnade, L. Kissinger, J. Org. Chem., **31**, 369 (1966).
146. Л. А. Устынюк, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 930.
147. А. И. Иванов, Л. А. Устынюк, В. И. Словецкий, С. А. Шевелев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, ЖОрХ, **2**, 763 (1966).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва