

УДК 547.313 : 547.414.7

## НИТРОЗОХЛОРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

*П. П. Кадзяускас и Н. С. Зефиров*

Реакция нитрозохлорирования привлекает в последнее время химиков-органиков, поскольку позволяет легко получать весьма интересные как с теоретической, так и с практической точек зрения классы соединений. Закономерности этой реакции, в том числе и тонкие особенности стереохимии и механизма этой реакции, до сих пор не систематизированы. В настоящей работе детально рассмотрены систематика процессов при нитрозохлорировании, эмпирические закономерности этой реакции. Особое внимание удалено опубликованным данным по механизму и стереохимии этой реакции; показана общность реакции нитрозохлорирования с другими реакциями электрофильного присоединения.

Работа предназначается для широкого круга химиков-органиков, студентов и аспирантов.

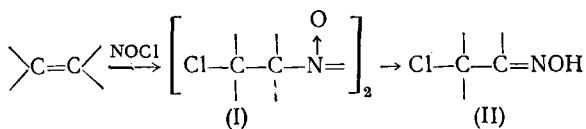
Библиография — 119 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1244
1. Продукты нормальной реакции нитрозохлорирования . . . . .	1248
2. Общие закономерности нормального нитрозохлорирования олефинов . . . . .	1245
3. Механизм и стереохимия реакции нитрозохлорирования олефинов . . . . .	1243
4. Аномальные продукты реакции нитрозохлорирования . . . . .	1253

## ВВЕДЕНИЕ

В 1877 г. Тильден<sup>1</sup> установил, что хлористый нитрозил присоединяется по двойной связи с образованием димерных нитрозохлоридов типа (I), которые могут изомеризоваться в соответствующие оксимы (II):



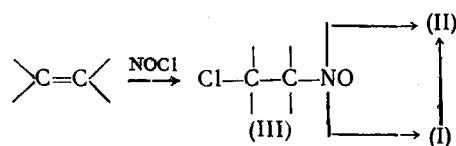
Эта реакция сыграла важную роль в изучении терпеновых соединений.

В последнее время реакция нитрозохлорирования привлекла внимание химиков как метод синтеза азиридиновых производных<sup>2</sup>, полупродуктов в синтезе аминосахаров<sup>3, 4</sup>, аминостериоидов<sup>5-7</sup> и т. д.

Имеется несколько обзорных работ о способах получения, свойствах и реакциях хлористого нитрозила<sup>8-12</sup>. Последний обзор<sup>12</sup> включает все публикации до 1949 г. и полностью освещает препаративное значение этих реакций. Однако в последние годы появилось большое число работ, существенно меняющих представления о механизме и стереохимии нитрозохлорирования олефинов. Поэтому в нашем обзоре мы попытались обобщить закономерности этой реакции, обратив особое внимание на стереохимию и механизм процесса. В основном нами использована литература, появившаяся после 1950 г., однако по мере необходимости привлекались работы и более раннего периода.

## 1. Продукты нормальной реакции нитрозохлорирования

Тильден<sup>1</sup> впервые показал, что соединения с двойной углерод-углеродной связью реагируют с хлористым нитрозилом с образованием, как правило, нитрозохлоридов (III), являющихся маслообразными веществами синего цвета. Последние в большинстве случаев превращаются далее в белые кристаллические вещества — изонитрозосоединения (II) или же в димерные соединения (I). Реакцию нитрозохлорирования, приводящую к соединениям типа (I), (II) или (III), мы будем в дальнейшем называть нормальной реакцией нитрозохлорирования:



Нетрудно заметить, что изомеризация в оксим возможна только в случае таких нитрозохлоридов, которые содержат водород при атоме углерода, связанном с нитрозогруппой.

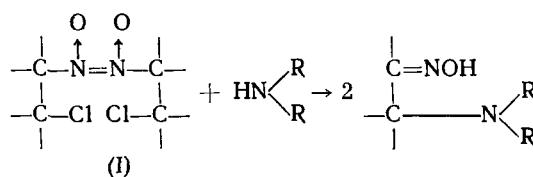
Превращение III в II или в I может частично происходить при получении нитрозохлоридов<sup>13-16</sup> или при их перекристаллизации<sup>17</sup>. Этим объясняется противоречивость ранних литературных данных о продуктах реакции хлористого нитрозила с олефинами. Так, например, некоторые ранее полученные соединения, которым была приписана структура изонитрозосоединений<sup>15, 18</sup>, впоследствии оказались димерными соединениями<sup>16, 19</sup>.

Структура димерных нитрозохлоридов долгое время была предметом дискуссий. В работах Говенлока<sup>20-23</sup>, а также Смита<sup>24</sup> было показано, что димеризация нитрозосоединений протекает с образованием группировки  $-\text{N}(\rightarrow\text{O})=\text{N}(\rightarrow\text{O})-$ . В таком случае можно ожидать появления *син-анти*-изомерии относительно связи  $\text{N}=\text{N}$  и для нитрозохлоридов (в литературе по нитрозохлорированию эту изомерию часто называют *цик-транс*-изомерией, хотя это название, по-видимому, не является строгим и иногда<sup>25</sup> неправильная терминология приводит к недоразумению).

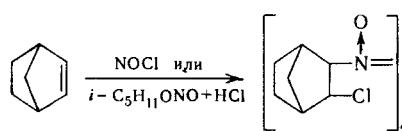
Как было показано рядом авторов, реакция нитрозохлорирования олефинов действительно приводит к образованию как *син-*, так и *анти*-димерных нитрозохлоридов (относительно связи  $\text{N}=\text{N}$ )<sup>25-29</sup>. В большинстве случаев *син*-изомеры неустойчивы и легко изомеризуются в *анти*-изомеры. Такая изомеризация может протекать в ряде случаев настолько легко, что *син*-изомеры вообще не удается выделить<sup>29-31</sup>.

Димерные нитрозохлориды в расплавленном виде или в горячем растворителе находятся в равновесии с мономерной формой, на что указывает синяя окраска раствора. Однако после длительного кипячения из растворов димерных нитрозохлоридов можно выделить изонитрозосоединение (II)<sup>17, 32, 33</sup>. По-видимому, наилучшим способом получения оксимов является кипячение димерных нитрозохлоридов с разбавленной соляной кислотой<sup>32, 34</sup>.

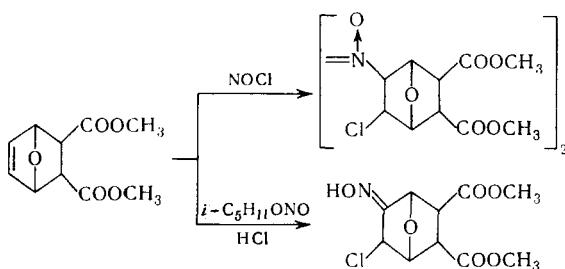
При действии первичных или вторичных аминов<sup>34-37</sup>, алкоголятов<sup>16, 35</sup> или тиофенолятов<sup>37</sup> димерные нитрозохлориды (I) разлагаются с образованием оксимов по схеме:



Существенное влияние на направление реакции оказывает методика проведения реакции нитрозохлорирования. В зависимости от того, проводится ли реакция олефина с чистым хлористым нитрозилом или с хлористым нитрозилом, содержащим примесь хлористого водорода, или же с изоамилнитритом и соляной кислотой, получаются различные результаты. Так, нитрозохлорирование норборнена и норборнадиена как чистым хлористым нитрозилом, так и изоамилнитритом с соляной кислотой приводит к образованию только димерных нитрозохлоридов<sup>38-40</sup>:



В то же время при нитрозохлорировании диметилового эфира 7-оксабицикло-[2.2.1]-гептен-5-дикарбоновой-2-3-кислоты чистым хлористым нитрозилом образуется димер, а при использовании изоамилнитрита и соляной кислоты — изонитросоединение<sup>32, 41</sup>:



Из этого примера видно, что даже небольшие различия в структуре олифина сильно влияют на направление реакции.

Следует отметить, что иногда нормальное нитрозохлорирование происходит только в присутствии катализаторов. При этом в качестве катализаторов можно применять такие соединения, как хлористый никель, хлористое железо, хлористая медь<sup>42</sup>, хлористый алюминий<sup>43, 44</sup>. Так, этилен и пропилен<sup>45</sup> при реакции с хлористым нитрозилом в условиях, обычных для нитрозохлорирования, не образуют нитрозохлоридов. Однако в хлористом метилене или в хлороформе в присутствии катализатора (никеля Ренея) соответствующие нитрозохлориды были получены с хорошими выходами<sup>42</sup>.

## 2. Общие закономерности нормального нитрозохлорирования олефинов

В реакциях нитрозохлорирования ненасыщенных углеводородов можно отметить ряд общих закономерностей, связанных с влиянием заместителей при двойной связи C=C.

Опубликованные данные свидетельствуют о том, что хлористый нитрозил тем легче присоединяется к олефинам до двойной связи, чем боль-

ше ее нуклеофильность. Так, в случае двух- и трехзамещенных олефинов<sup>13, 15, 16, 18, 27, 46–51</sup> нитрозохлорирование происходит легче, чем в случае однозамещенных олефинов<sup>50–52</sup>.

Обращает на себя внимание тот факт, что возможность и скорость реакции нитрозохлорирования существенно зависят от положения двойной углерод-углеродной связи в цепи. Так, Оглоблину с сотр. не удалось выделить кристаллические димерные нитрозохлориды при нитрозохлорировании бутена-1<sup>52</sup>, пентена-1, гексена-1, гептена-1 и октена-1<sup>50</sup>, и только в случае нонена-1 стабильные димерные соединения все же могут быть получены<sup>12</sup>. При этом интересно отметить, что реакция хлористого нитрозила с пропиленом протекает при  $-22^\circ$ , в то время как с этиленом реакцию проводили в никелевой бомбе при  $+40^\circ$ <sup>42</sup>.

Однако при взаимодействии хлористого нитрозила с бутеном-2<sup>48</sup> в отличие от бутена-1 Оглоблин и Самарцев получили кристаллический димер с выходом 29 %. Тильден и Форстер<sup>53</sup>, а впоследствии и Торне<sup>54</sup> выделили мономерные нитрозохлориды гексена-2, гептена-2, октена-2, 4-метилпентена-2 с небольшим выходом. Тем не менее Оглоблин и Самарцев на основании изучения ИК спектров считают, что пентен-2<sup>27</sup> и гексен-2<sup>28</sup> образуют димерные соединения, являющиеся, однако, жидкими.

Сопряжение двойной связи с бензольным циклом, по-видимому, не влияет на ход реакции. Так, пропенилбензол образует нитрозохлорид<sup>54</sup>, тогда как аллилбензол в реакцию с хлористым нитрозилом не вступает. Аналогичным образом 1,3,5- trimетилстирол не взаимодействует с хлористым нитрозилом<sup>54</sup>, тогда как 1,3,5-trиметил-2-пропенилбензол<sup>55</sup> дает кристаллический нитрозохлорид.

Хлористый нитрозил легко присоединяется и к циклическим олефинам с образованием нормальных продуктов реакции нитрозохлорирования. Так, например, циклогексен<sup>25, 26, 56–60</sup>, циклооктен<sup>61</sup>, циклодекатриен<sup>62–64</sup>, 9,10-окталин<sup>65–67</sup>, дициклопентадиен<sup>68</sup>, эндо- и экзо-2-окса-1,2-дигидродициклопентадиены<sup>69</sup> легко образуют димерные хлорнитрозоизводные.

Еще лучше реакция нитрозохлорирования происходит в случае олефинов, имеющих у двойной связи несколько алкильных заместителей. Так, изобутилен<sup>16, 70</sup> и trimетилэтилен<sup>17, 45–47, 54</sup> с хлористым нитрозилом образуют димерные соединения с выходом соответственно 60 и 50 %. 2,2,3-Trimетилбутен-3, 2-метилбутен-1 и 2-(*p*-толил)-пропен образуют кристаллические димерные соединения с выходом соответственно 28, 19 и 9 %<sup>50</sup>. 2,4,4-Trimетилпентены (-1 и -2) также дают димерные нитрозохлориды с хорошими выходами<sup>54</sup>.

При реакции тетразамещенного тетраметилэтилена с хлористым нитрозилом было выделено мономерное производное<sup>71</sup>. По-видимому, образование димерного соединения в этом случае затруднено пространственными препятствиями.

Присоединение хлористого нитрозила подчиняется правилу Марковникова<sup>15, 18, 27, 28, 33, 48, 50, 53, 72–75</sup>. При этом нитрозогруппа присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, что указывает на первоначальную атаку двойной связи нитрозоний-катионом<sup>73</sup>.

Ориентирующее влияние алкильных заместителей нормального строения на присоединение хлористого нитрозила не отличается от ориентирующего влияния метильной группы. В случае разветвленных алкильных заместителей нитрозогруппа преимущественно присоединяется к углеродному атому, связанному с метилом<sup>28</sup>, что объясняется индуктивным влиянием алкильных групп. Усиление ориентирующего влияния различных алкильных групп по сравнению с метильной соответствует воз-

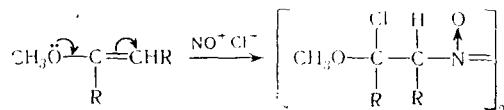
растанию положительного индуктивного эффекта этих групп<sup>28</sup>:  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

Недавние кинетические исследования реакции нитрозохлорирования<sup>76</sup> свидетельствуют о влиянии электронодонорных групп на реакцию нитрозохлорирования. Как видно из таблицы, с уменьшением нуклеофильности двойной связи уменьшается и скорость нитрозохлорирования.

Константы скорости реакции нитрозохлорирования олефинов в хлороформе при  $0^\circ$ <sup>76</sup>

Олефин	$k_2 \cdot 10^{-4}$ л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Олефин	$k_2 \cdot 10^{-4}$ л·моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>
Металлилхлорид	0,29	2,3-Диметилбутен-1	20
3,3-Диметилбутен-1	0,32	2-Метилпентен-1	23
4,4-Диметилпентен-1	0,52	3-Метилстирол	26
<i>цик</i> -Стильбен	0,64	Циклогексен	29
3-Метилбутен-1	0,69	Изобутилен	30
3-Метилпентен-1	1,0	2-Метилбутен-1	33
4-Метилпентен-1	1,2	Бутен-2	52
Бутен-1	1,5	Гексен-3	66
Гексен-1	1,6	<i>цик</i> -Пентен-2	77
Октен-1	1,8	<i>транс</i> -Пентен-2	108
Додекен-1	1,8	Циклогептен	135
<i>транс</i> -Стильбен	2,9	Циклопентен	>1000
Стирол	6,5	2-Метилбутен-2	>1000
1,1-Дифенилэтилен	9,8	2,3-Диметилбутен-2	>1000
$\alpha$ -Метилстирол	17	Норборнен	>1000

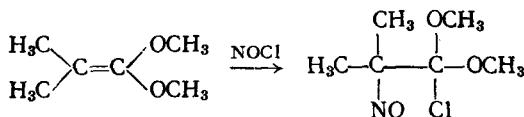
Двойная связь в простых виниловых эфирах также обладает повышенным нуклеофильным характером вследствие эффекта сопряжения электромов кислорода с  $\pi$ -электронами двойной связи. Поэтому такие соединения энергично реагируют с хлористым нитрозилом<sup>30, 77</sup>.



В то же время метилаллиловый эфир, где сопряжение такого типа отсутствует, нормальных продуктов реакции нитрозохлорирования не образует<sup>19</sup>.

Метил- и метоксизамещенные стиролы дают димерные кристаллические нитрозохлориды с более высокими выходами по сравнению с незамещенными стиролами. Так, при нитрозохлорировании  $\alpha$ -метилстирола<sup>54</sup>, 4-метилстирола<sup>45, 56, 57</sup>, 2-метилстирола<sup>54</sup> и 3-метилстирола<sup>54</sup> были получены димеры с выходом соответственно 71, 66, 52, 32%, тогда как в случае незамещенного стирола<sup>45, 54, 56, 57</sup> образуется только 30% димерного соединения.

Нуклеофильный характер двойной углерод-углеродной связи в ацеталах кетенов еще более усилен электронодонорным эффектом двух алcoxильных групп. Поэтому нитрозохлорирование в этом случае протекает быстро, причем далее, по-видимому, происходит мгновенная изомеризация нитрозохлорида в оксим<sup>78</sup>. Как показали Оглоблин и сотр.<sup>78</sup>, хлористый нитрозил также легко взаимодействует с диметилацеталем диметилкетена, однако единственным продуктом этой реакции является  $\alpha$ -хлор- $\alpha$ ,  $\alpha$ -диметокси- $\beta$ -нитрозо- $\beta$ -метилпропан<sup>78</sup>:



Электроноакцепторные заместители, находящиеся в  $\alpha$ -положении к двойной связи, наоборот, сильно тормозят реакцию нитрозохлорирования<sup>54, 72, 79</sup>. Так, малеиновая и фумаровая кислоты<sup>53</sup> возвращаются из реакции с хлористым нитрозилом в неизмененном виде.

Аналогично кротоновая и винилуксусная кислоты<sup>53</sup> также не вступают в реакцию с хлористым нитрозилом, а при длительном взаимодействии в запаянных трубках декарбоксилируются<sup>44</sup>.

По данным Торне, ни 4-фенилбутен-3-карбоновая, ни 5-фенилпентен-4-карбоновая кислоты не образуют нитрозохлоридов<sup>54</sup>, хотя в первом случае двойная связь и отделена от карбоксильной двумя метиленовыми группами. Литературные данные не позволяют сделать вывод о том, какое минимальное число метиленовых групп необходимо между двойной связью и карбоксимом для осуществления реакции. Известно, однако, что олеиновая кислота уже образует нитрозохлорид<sup>53, 80</sup>.

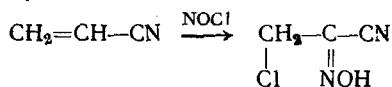
Аналогичное влияние оказывает и сложноэфирная группировка. Так, Оглоблину и Семенову не удалось получить нитрозохлорид при взаимодействии хлористого нитрозила с метиловыми эфирами акриловой<sup>81</sup> и метакриловой<sup>44</sup> кислот.

Хлорпроизводные этилена из-за сильного влияния атома хлора нитрозохлоридов не образуют<sup>43, 72, 79, 82, 83</sup>.

Наличие нитрогруппы у двойной связи также препятствует реакции нитрозохлорирования. Так,  $\beta$ -нитrostирол<sup>54</sup> и 2-нитропропен<sup>83</sup> нормальных продуктов нитрозохлорирования не дают.

На примере  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов Оглоблин и Потехин показали<sup>84-86</sup>, что, несмотря на наличие сильной электроноакцепторной группы, реакция нитрозохлорирования в этих случаях протекает довольно гладко. Интересно, что в зависимости от условий реакции или строения  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов<sup>87, 88</sup> при этом получаются димер или оксим.

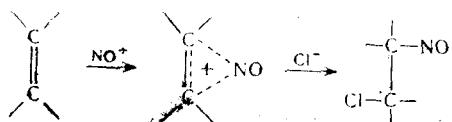
При наличии нитрильной группы реакция нитрозохлорирования также протекает относительно легко. Как показали Оглоблин и Семенов, акрилонитрил при обычной температуре дает  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -оксиминопропионитрил (выход 48%)<sup>81</sup>:



### 3. Механизм и стереохимия реакции нитрозохлорирования олефинов

Как уже было сказано выше, присоединение хлористого нитрозила протекает по правилу Марковникова. Такая закономерность взаимодействия нитрозохлорида с олефинами указывает на то, что нитрозогруппа присоединяется как электрофильтная частица в виде нитрозоний-катаиона.

Учитывая это, Ингольд<sup>73</sup> для реакции хлористого нитрозила с олефинами предложил схему, обычную для реакций электрофильтного присоединения по двойной связи:



Согласно этой схеме, реакция нитрозохлорирования должна приводить к образованию продуктов *транс*-присоединения. Аналогичный механизм был предложен и в ряде других работ<sup>30, 43, 54, 75, 77, 78, 89</sup>. Следует, однако, подчеркнуть, что во всех работах, посвященных присоединению хлористого нитрозила к двойной связи, за исключением нескольких работ последнего времени<sup>3-7, 32, 67</sup>, стереохимия данной реакции не изучалась.

Предложенный механизм согласуется с результатами изучения ИК спектров<sup>90</sup>, электропроводности растворов<sup>10, 91-93</sup> и изотопного обмена в жидким хлористом нитрозиле<sup>94-97</sup>, из которых следует, что хлористый нитрозил диссоциирует по схеме \*:



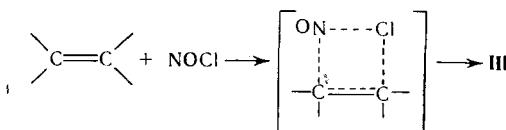
Концентрация хлор-аниона и соответственно нитрозоний-катиона составляет  $10^{-8}$  г·ион/л при  $18^\circ$ <sup>45</sup>.

Кинетические исследования скорости реакции нитрозохлорирования показали, что суммарно она является реакцией второго порядка и первого порядка по каждому из компонентов. При нитрозохлорировании стирола и циклогексена в различных растворителях<sup>76</sup> наблюдается следующая труднообъяснимая зависимость скорости реакции от растворителей:  $\text{CH}_3\text{OH} < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} < \text{CCl}_4 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \sim n\text{-C}_7\text{H}_{16} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 < \text{CHCl}_3$ .

К сожалению, в литературе отсутствуют данные о скорости реакции в жидком  $\text{SO}_2$ , где, как показано последними работами<sup>99</sup>, реакция протекает, по-видимому, наименее однозначно.

Реакция нитрозохлорирования характеризуется высокими значениями энтропии активации. Так, энтропия активации нитрозохлорирования стирола в хлороформе —43,0 кал/моль·град, а циклогексена —36,9 кал/моль·град<sup>76</sup>. К сожалению, отсутствуют данные об энтропии активации нитрозохлорирования в  $\text{SO}_2$ , что делает невозможным сопоставление кинетических данных с результатами стереохимического изучения (см. ниже).

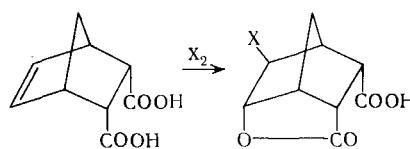
Все это позволяет предположить, что переходное состояние реакции характеризуется определенной и жесткой ориентацией молекул олефина и хлористого нитрозила и косвенным образом свидетельствует о возможности циклического переноса электронов, например, по схеме:



Имеется и ряд экспериментальных фактов, показывающих, что реакция нитрозохлорирования иногда протекает не как двухстадийное электрофильтное присоединение по двойной связи. Хорошо известно, что электрофильтное присоединение к *эндо*-карбоксильным производным норборнена протекает с участием карбоксильной группы и приводит к образованию лактонов<sup>100, 101</sup>. Например, бромирование *эндо*-аддуктов ди-

\* Следует отметить, что иногда высказывается необоснованное мнение о диссоциации хлористого нитрозила на хлор-катион и нитрозоний-анион<sup>98</sup>.

енового синтеза циклопентадиена с малеиновым ангидридом происходит по схеме:

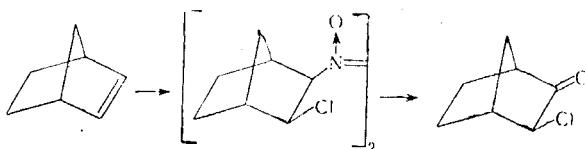


Аналогичная схема справедлива не только для бромирования, но и для присоединения солей ртути<sup>102</sup>, динитрофенилсульфенхлорида<sup>103, 104</sup>, воды<sup>105</sup>, раскрытия эпоксидного цикла<sup>106</sup> и т. д.

В то же время взаимодействие *эндо*-норборненкарбоновой кислоты с изоамилнитрилом и соляной кислотой или непосредственно с хлористым нитрозилом приводит к образованию димерных нитрозо-хлоридов, а не лактонов<sup>38, 67</sup>.

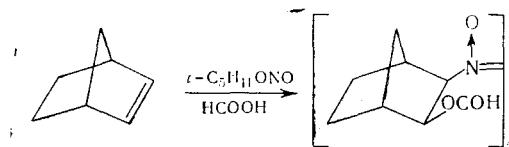
Следует отметить, что реакция нитрозохлорирования норборнена протекает без скелетной перегруппировки типа Вагнера — Меервейна, а нитрозохлорирование норборнадиена — без участия второй двойной связи<sup>38, 39</sup>.

В 1964 г. Мейнвальд с сотр. показал, что эти реакции представляют собой *экзо-цик*-присоединение<sup>67</sup>:

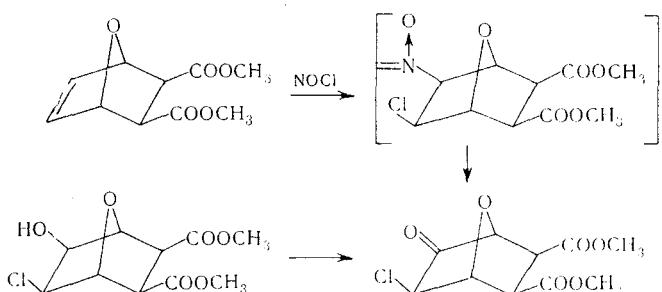


Стереохимическое направление реакции нитрозохлорирования норборнена было выяснено химическим путем: димерный нитрозохлорид был превращен в описанный ранее *экзо*-хлоркетон. В дальнейшем *цик*-конфигурация нитрозохлорида норборнена была подтверждена с помощью спектроскопии<sup>3</sup>. Следует отметить, что Миллер<sup>39</sup> также описал спектры ЯМР, однозначно свидетельствующие об *экзо-цик*-конфигурации продукта присоединения, но этот вывод им не был сделан.

Интересно, что нитрозоформилирование норборнена<sup>107</sup> также протекает как *экзо-цик*-присоединение по схеме:

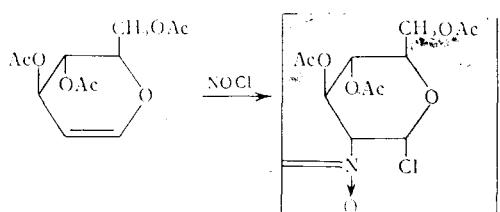


Зефиров, Кадзяускас, Базанова и Юрьев показали, что нитрозохлорирование диметилового эфира 7-окса-бицикло-[2.2.1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3-кислоты протекает как *экзо-цик*-присоединение<sup>32</sup>. Это было доказано превращением димерного нитрозохлорида в хлоркетон, идентифицированный сравнением его с хлоркетонами, полученными из хлоргидринов с известной конфигурацией<sup>108</sup>:



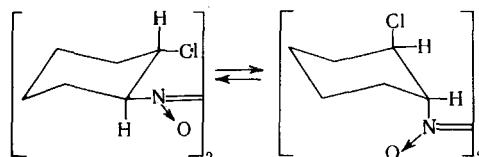
С другой стороны, на примере реакции оксимеркурирования<sup>102</sup> было показано, что присоединение слабых электрофильных агентов к этим бициклическим системам может привести к образованию продуктов *цис*-присоединения. Поэтому не представляется возможным сделать общие стереохимические выводы относительно реакции нитрохлорирования на основании данных о реакциях бициклических олефинов.

Как *цис*-присоединение с образованием димерных нитрохлоридов протекает взаимодействие хлористого нитрозила с 3,4,6-три-О-ацетил-D-глюкалем, 3,4-ди-О-ацетил-D-арабиналом, три-О-ацетил-D-глюкалем и ди-О-ацетил-D-ксилалем<sup>3,4</sup>.



Однако следует отметить, что стереохимическое направление реакций присоединения к D-глюкалю также может быть аномальным. Так, данные по оксимеркурированию D-глюкаля противоречивы: Инглис и Шварц<sup>109</sup> интерпретируют оксимеркурирование как *транс*-присоединение, тогда как, по данным Манолопулоса, Медника и Лихтина<sup>110</sup>, эта реакция протекает как *цис*-присоединение. Хлорирование D-глюкаля также протекает преимущественно как *цис*-присоединение<sup>3</sup>.

В связи с этим наиболее интересным представляется изучение стереохимии нитрохлорирования на простых моделях. Зефиров, Кадзяускас, Устынюк и Юрьев показали<sup>111</sup>, что при взаимодействии циклогексена с изоамилнитритом и соляной кислотой образуется димерный нитрохлорид, по данным ЯМР спектров имеющий *транс*-конфигурацию и существующий преимущественно в дизэкваториальной форме:



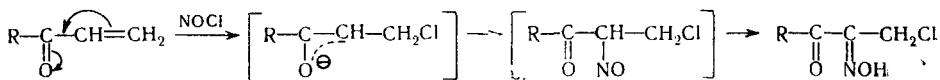
Одновременно Оно, Окамото и Нукада<sup>99</sup> показали, что реакция хлористого нитрозила с циклогексеном в жидком SO<sub>2</sub> дает нитрохлорид, являющийся *транс*-изомером. В хлороформе же эта реакция приводит к образованию димерного нитрохлорида, которому была приписана *цис*-конфигурация.

Таким образом, стереохимия реакции нитрозохлорирования существенно зависит не только от строения олефина, но и от метода получения нитрозохлорида и от применяемого растворителя. Наиболее вероятно предположение, что присоединение хлористого нитрозила в неполярных растворителях может идти через четырехцентровое переходное состояние. Однако в полярных растворителях возможно двухступенчатое *транс*-присоединение. Соотношение между этими направлениями может зависеть не только от растворителей, но и от природы олефина, температуры реакции и т. д. Теоретически можно ожидать, что существенное влияние на это соотношение будут оказывать катализаторы типа хлористого алюминия.

В 1963 г. Титов<sup>43</sup> сообщил об аномальном присоединении хлористого нитрозила к галогенэтиленам. Для гладкого и быстрого нитрозохлорирования в этом случае применяли растворы кислот Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{SnCl}_4$ ;  $\text{ZnCl}_2$ ;  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{SbCl}_5$ ) в избытке жидкого хлористого нитрозила при низких температурах. Как известно<sup>10</sup>, эти аprotонные кислоты образуют с хлористым нитрозилом комплексы типа  $\text{NO}^+[\text{MCl}_x]^-$ , сильно диссоциирующие на ионы  $\text{NO}^+$  и  $[\text{MCl}_x]^-$ . Применение комплексов хлористого нитрозила с кислотами Льюиса должно исключать возможность циклического четырехцентрового механизма присоединения хлористого нитрозила по двойной связи. Титовым предложен ионный механизм такого способа нитрозохлорирования, в сущности аналогичный предложенному ранее Ингольдом<sup>73</sup>.

Следует, однако, отметить, что данные по влиянию катализаторов на нитрозохлорирование противоречивы. Так, Байер, Хауткал и Притцков<sup>76</sup>, изучая кинетику нитрозохлорирования, нашли, что применение кислот Льюиса не приводит к увеличению скорости реакции. Напротив, Оглоблин и Семенов установили<sup>44</sup>, что реакция хлористого нитрозила с метиловым эфиром метакриловой кислоты в присутствии хлористого алюминия протекает во много раз быстрее. По-видимому, нужны дополнительные данные, которые позволили бы с полной ясностью судить о влиянии кислот Льюиса на реакцию нитрозохлорирования. Возможно, что ускоряющее действие таких кислот будет наблюдаться только в случае олефинов определенного строения и, в частности, имеющих электроноакцепторные группы.

Оглоблин и Потехин считают возможным в ряде случаев присоединение хлористого нитрозила по нуклеофильному механизму:

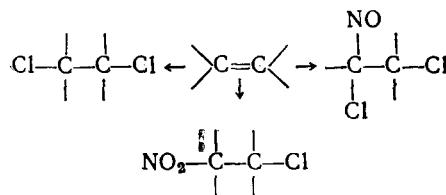


Так, ими было показано<sup>84</sup>, что  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные кетоны очень гладко образует  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -изонитрозокетоны, несмотря на то, что наличие сильной электроноакцепторной группы у двойной связи затрудняет электрофильное присоединение. Изучение реакции хлористого нитрозила с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными альдегидами также привело авторов к заключению о возможности такого нуклеофильного присоединения. Так, в сравниваемых условиях реакция хлористого нитрозила с непредельными альдегидами<sup>31</sup> протекает более энергично, чем с соответствующими кетонами<sup>84</sup>. В пользу нуклеофильного механизма нитрозохлорирования в этом случае говорит влияние электронодонорных заместителей у двойной углерод-углеродной связи, резко снижающих скорость реакции<sup>31, 84</sup>.

#### 4. Аномальные продукты реакции нитрозохлорирования

Хотя реакция нитрозохлорирования широко использовалась в практике синтеза для получения хлорнитрозо- и хлоризонитрозосоединений, тем не менее в ряде случаев не удается выделить продукты нормальной реакции. Основные побочные процессы в данной реакции обусловлены хлорирующим и окислительным действием хлористого нитрозила.

Наиболее распространенными продуктами аномального нитрозохлорирования являются дихлориды, дихлорнитрозосоединения и хлорнитрозосоединения, образующиеся по схеме:



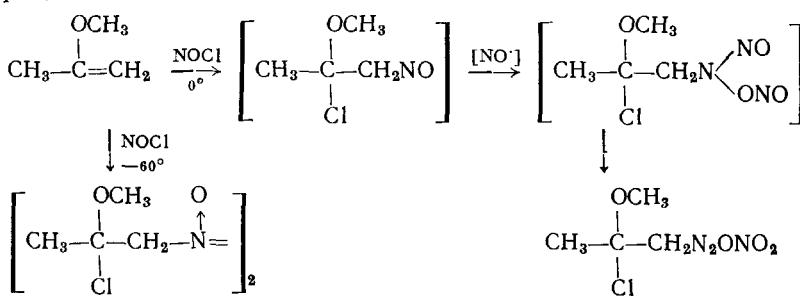
Факторы, определяющие соотношение продуктов реакции нормального и аномального нитрозохлорирования, чрезвычайно разнообразны и часто трудно поддаются строгому учету. На основании известных в литературе данных можно отметить существенное влияние соотношения применяемых реагентов, наличия кислотных примесей в хлористом нитрозиле, температуру реакции, а также строения олефина.

Исходя из литературных данных, можно считать, что при повышенных температурах<sup>33, 48, 81</sup> нитрование и хлорирование будут преобладать над нитрозохлорированием.

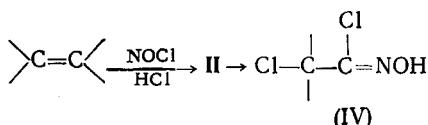
Поскольку почти во всех случаях мономерные нитрозохлориды димеризуются, то образование дихлор- и нитрохлорпроизводного Оглоблин и сотр.<sup>50</sup> объясняют с точки зрения устойчивости и растворимости димерных нитрозохлоридов.

Образование труднорастворимых и устойчивых димеров должно сильно снижать выход дихлор- и нитросоединений, и наоборот, хорошая растворимость димеров и легкая диссоциация на мономерные формы будут способствовать появлению продуктов аномального нитрозохлорирования. Эти соединения получаются при взаимодействии хлористого нитрозила с мономерным нитрозохлоридом олефина, протекающим по радикальному механизму, через неустойчивые алифатические диазонитраты<sup>50</sup>.

Повышение температуры иногда определенным образом влияет на образование других продуктов реакции. Так, например, взаимодействие хлористого нитрозила с метилизопропениловым эфирем при  $-60^\circ$  в эфире приводит к образованию нитрозохлорида, однако та же самая реакция при  $10-15^\circ$  протекает с образованием 2-хлор-2-метоксипропилдиазонитрата, по-видимому, за счет радикальной реакции с мономерным нитрозохлоридом<sup>30</sup>:



Как уже упоминалось выше, реакция хлористого нитрозила с олефинами при наличии следов хлористого водорода протекает с образованием хлоризонитрозосоединений<sup>13–15, 32, 41</sup>. Однако отмечены случаи, когда в этих условиях могут получаться хлорангидриды  $\alpha$ -хлорзамещенных гидроксамовых кислот<sup>12–14, 51, 52</sup> по схеме:

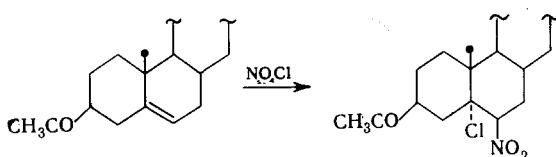


Образование дихлорнитрозосоединений, очевидно, связано с хлорирующим действием хлористого нитрозила. Как известно<sup>12, 113</sup>, взаимодействие оксимов с этим реагентом приводит к образованию геминальных хлорнитрозосоединений (IV). Поэтому образование дихлорнитрозопроизводных преимущественно облегчается, если реакцию проводят с избытком хлористого нитрозила. По-видимому, в ряде случаев существенную роль может играть порядок прибавления реагентов.

Для того чтобы нитрозохлорирование алифатических олефинов приводило к нормальным продуктам, необходима определенная нуклеофильность двойной связи, а также соблюдение условий реакции. В противном случае при реакции образуется сложная смесь различных продуктов присоединения.

В тех случаях, когда присоединение хлористого нитрозила к олефинам затруднено (т. е. при наличии нормальных  $\alpha$ -олефинов и олефинов, содержащих электроноакцепторные группы), скорость хлорирования и окисления, приводящих к образованию нитросоединений, превышает скорость реакции присоединения хлористого нитрозила и соответствующие дихлор- и нитрохлоросоединения являются основными продуктами реакций<sup>14, 19, 45, 50–52, 56, 114–118</sup>.

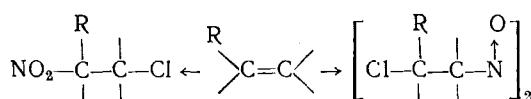
В литературе известны случаи, когда хлорнитросоединения образуются чрезвычайно легко и являются практически единственными продуктами реакции<sup>5–7</sup>. Так, например, взаимодействие хлористого нитрозила с холестерилацетатом, 3,17-диацетатом андростена-5 и 3-ацетоксиандростен-5-оном-17 привело к образованию соответствующих 5-хлор-6-нитро производных с высоким выходом<sup>5–7</sup>.



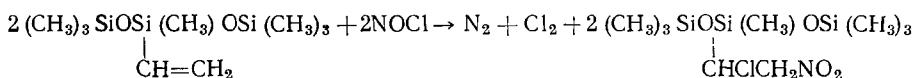
*Транс*-диаксиальное положение хлора и нитрогруппы установлено на основании изучения восстановительного элиминирования хлора при действии цинковой пыли в уксусной кислоте<sup>5</sup>, а также спектров ЯМР<sup>7</sup>.

Холестерилацетат очень медленно взаимодействует с чистым хлористым нитрозилом в эфире при  $-5^\circ$  (нитрохлорид через 2 месяца выделен с выходом 53%)<sup>7</sup>. В то же время, если применять неочищенный хлористый нитрозил, нитрохлорид образуется быстро (через 5 дней выход 92%<sup>5</sup>); в присутствии двуокиси азота в эфирном растворе реакция ускоряется настолько, что уже через 2 часа выход нитрохлорида составляет 74%. Это определенно указывает на возможность инициирования данной реакции двуокисью азота, и, вероятно, присоединение в этих случаях протекает как свободнорадикальное *транс*-присоединение хлористого нитрила, образующегося при окислении хлористого нитрозила<sup>12</sup>.

Такой механизм подтверждается также и тем, что в ряде случаев хлорнитросоединения имеют ориентацию нитрогруппы и атома хлора, противоположную ожидаемой для хлорнитрозосоединений, подчиняющейся правилу Марковникова. В то же время следует отметить, что ориентация в реакциях присоединения хлористого нитрила может быть обратной по сравнению с наблюдаемой в реакциях хлористого нитрозила. Таким образом, нитрозохлорид олефина не является предшественником нитрохлорида олефина. Так например, как показали Якубович и Лемке<sup>72</sup>, реакция хлористого нитрозила с изобутиленом наряду с нитрозохлоридом дает небольшое количество нитрохлорида, имеющего обратную ориентацию:



Аналогичное направление реакции, приводящее к нитрохлориду как единственному продукту реакции, отмечено и Андриановым, Сидоровым и Хананашвили<sup>119</sup> на примере 3-винилгентаметилсилоксана:



Таким образом, реакция образования нитросоединений является сложным процессом и, вероятно, не может служить источником информации о стереохимии нормального нитрозохлорирования.

\* \* \*

Как видно из настоящего обзора, нитрозохлорирование олефинов является уникальной реакцией как с точки зрения многообразия получающихся продуктов, так и с точки зрения ее механизма. Даже незначительное изменение условий может вызвать существенные изменения в механизме этой реакции и стереохимии образующихся продуктов. Это, вероятно, связано с тем, что реакция хлористого нитрозила с олефинами может протекать, по крайней мере, по двум механизмам: двухступенчатому присоединению или через четырехцентровое циклическое переходное состояние. Однако многие вопросы до сих пор остаются неясными. Особенно это касается влияния катализаторов на механизм и стереохимию данного процесса. Закономерности аномального нитрозохлорирования также изучены лишь в самом общем виде, а механизм этих процессов практически неизвестен. Совсем малоизученными являются родственные реакции нитрозогалоидирования. Здесь также можно ожидать существенных аномалий в структурном и стереохимическом протекании реакций, особенно для нитрозилфторида. Только недавно началось изучение сопряженных реакций присоединения, приводящих к образованию нитрозосоединений. Тем не менее, успехи, достигнутые за последние годы, позволяют надеяться на дальнейший прогресс в теоретической разработке самых различных аспектов этой важной и синтетически перспективной реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Tilden, W. A. Shewstone, J. Chem. Soc., 1877, 554.
2. G. L. Closs, S. I. Brois, J. Am. Chem. Soc., 82, 6068 (1960).
3. R. U. Lemienx, T. L. Nagubhusan, I. K. O'Neill, Tetrahedron Letters, 1964, 1909.

4. W. I. Servfontein, I. H. Jordaan, I. White, Там же, 1964, 1069.
5. K. Tanabe, R. Hayashi, Chem. Pharm. Bul. (Tokyo), 10, 1177 (1962).
6. A. Hassner, C. Heathcock, J. Org. Chem., 29, 1350 (1964).
7. W. A. Harison, E. R. Jones, S. D. Meakins, P. A. Wilkinson, J. Chem. Soc., 1964, 3210.
8. J. W. Mellor, A. Comprehensive Treatise an Inorganic and Thearetical Chemistry, v. 8, L.—N. Y.—Toronto, 612.
9. Gmelins Handbuch der anorganischenen Chemie, 8 aufl., 3, Verlag Chemie, GmbH., 1958.
10. Ч. Аддисон, Дж. Льюис, Усп. химии, 25, 1120 (1956).
11. E. V. Lypp, H. A. Shostack, J. Am. Pharm. Assoc., 15, 174 (1926).
12. L. J. Beckham, W. A. Fessler, M. A. Kise, Chem. Rev., 48, 319 (1951).
13. С. Н. Данилов, К. А. Оглоблин, ЖОХ, 22, 2113 (1952).
14. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 29, 264 (1952).
15. В. Н. Ипатьев, А. Солонина, ЖРФХО, 33, 496 (1901).
16. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 22, 2121 (1952).
17. J. Schmidt, Ber., 35, 3727 (1902).
18. B. Н. Ипатьев, ЖРФХО, 31, 426 (1899).
19. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОХ, 34, 2681 (1964).
20. B. Gowenlock, J. Trotman, J. Chem. Soc., 1955, 4190.
21. B. Gowenlock, J. Trotman, Там же, 1956, 1670.
22. B. Gowenlock, W. Lüttke, Quart. Revs., 12, 321 (1958).
23. B. Gowenlock, H. Spedding, J. Trotman, D. Whiffen, J. Chem. Soc., 1957, 3927.
24. J. W. Smith, Там же, 1957, 1124.
25. М. А. Самарцев, К. А. Оглоблин, ЖОРХ, 2, 1896 (1966).
26. P. Ciattoni, A. Lorenzini, E. Gallinella, Chim. e Ind., 46, 286 (1964).
27. К. А. Оглоблин, М. А. Самарцев, ЖОХ, 34, 1525 (1964).
28. К. А. Оглоблин, М. А. Самарцев, ЖОРХ, 1, 860 (1965).
29. М. А. Самарцев, К. А. Оглоблин, ЖОРХ, 1, 31 (1965).
30. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ДАН, 155, 148 (1964).
31. К. А. Оглоблин, А. А. Потехин, ЖОРХ, 1, 1352 (1965).
32. Н. С. Зефиров, П. П. Кадзяускас, В. Н. Базанова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 36, 614 (1966).
33. J. Schmidt, Ber., 36, 1763 (1903).
34. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, В. И. Скобликова, ЖОХ, 33, 883 (1964).
35. O. Wallach, Terpene und Campher, Leipzig, 2914.
36. К. А. Оглоблин, М. А. Самарцев, ЖОХ, 30, 805 (1960).
37. W. Pritzkow, H. Schaefer, P. Pabst, A. Ebeneroth, J. Begez, J. Prakt. Chem., 29, 123 (1965).
38. G. T. Youngblood, C. D. Trivette, P. Wilder, J. Org. Chem., 23, 684 (1958).
39. J. B. Miller, Там же, 26, 4905 (1961).
40. J. Meinwald, Y. C. Meinwald, T. N. Baker, J. Am. Chem. Soc., 85, 2513 (1963).
41. Н. С. Зефиров, П. П. Кадзяускас, В. Н. Базанова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 35, 752 (1965).
42. L. J. Beckham, Ам. пат. 2417675 (1947); С. А., 41 3478 (1947).
43. А. И. Титов, ДАН, 149, 619 (1963).
44. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОХ, 1, 27 (1965).
45. W. Tilden, J. Sudborough, J. Chem. Soc., 63, 479 (1893).
46. O. Wallach, Lieb. Ann., 245, 246 (1888).
47. O. Wallach, Там же, 347, 316 (1905).
48. К. А. Оглоблин, М. А. Самарцев, ЖОХ, 33, 3257 (1963).
49. К. А. Оглоблин, М. А. Самарцев, ЖОХ, 34, 1530 (1964).
50. К. А. Оглоблин, В. Н. Каляхевич, А. А. Потехин, В. П. Семенов, ЖОХ, 34, 170 (1964).
51. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 27, 2541 (1957).
52. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 28, 3245 (1958).
53. W. Tilden, M. O. Forster, J. Chem. Soc., 65, 324 (1894).
54. N. Thorpe, Там же, 1956, 4271.
55. A. Klages, Ber., 35, 2245 (1902).
56. R. Petter, C. r., 202, 494 (1936).
57. R. Perrot, C. r., 203, 329 (1936).
58. A. Bayer, Lieb. Ann., 278, 88 (1894).
59. O. Wallach, Там же, 343, 40 (1905).
60. R. K. Allison, Ам. пат. 2485180 (1949); С. А., 44, 5391 (1950).
61. O. V. Schickh, H. Metzger, Пат. ФРГ 1068708 (1959); С. А., 55, 14333 (1961).
62. H. Mertzger, Angew. Chem., 75, 980 (1963).
63. M. Genas, P. Aussudre, C. Bernier, C. Poulaing, T. Ruff, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 2833.

64. O. Masaji, O. Masaru, N. Norio, Tetrahedron Letters, **1965**, 1971.  
 65. W. G. Dauben, E. C. Martin, G. J. Fonken, J. Org. Chem., **23**, 1205 (1958).  
 66. A. S. Hussey, J. F. Sausage, R. H. Baker, Там же, **26**, 256 (1961).  
 67. J. Meinwald, Y. C. Meinwald, T. N. Baker, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4074 (1964).  
 68. K. Alder, G. Stein, Lieb. Ann., **485**, 223 (1931).  
 69. C. F. Culberson, I. H. Seward, P. Wilder, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2541 (1960).  
 70. J. A. Crowder, M. A. Kise, G. A. Nesty, Ам. пат. 2394430 (1946); С. А., **40**, 6093 (1946).  
 71. J. Thiele, Ber., **27**, 454 (1894).  
 72. А. Я. Якубович, А. Л. Лемке, ЖОХ, **19**, 649 (1949).  
 73. К. К. Ингольд, Механизм реакции и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 537.  
 74. R. Holbein, R. Perrigot, Ann. sci. Univ. Besancon Chim. (2) N 2, **13** (1956).  
 75. M. Tuot, C. r., **204**, 697 (1937).  
 76. T. Beier, H. G. Hauthal, W. Ritzkow, J. Prakt. Chem., **26**, 304 (1964).  
 77. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОрХ, **1**, 401 (1965).  
 78. К. А. Оглоблин, Д. М. Куновская, ЖОрХ, **1**, 1713 (1965).  
 79. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОХ, **34**, 1522 (1964).  
 80. Н. Р. Кауфман, Р. Рёвер, Fette u. Seifen, **47**, 103 (1940); С. А., **34**, 7633 (1940).  
 81. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОрХ, **1**, 1361 (1965).  
 82. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, ЖОХ, **24**, 2257 (1954).  
 83. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОрХ, **1**, 1356 (1965).  
 84. К. А. Оглоблин, А. А. Потехин, ЖОХ, **34**, 2688 (1964).  
 85. К. А. Оглоблин, А. А. Потехин, ЖОрХ, **1**, 408 (1965).  
 86. К. А. Оглоблин, А. А. Потехин, ЖОрХ, **1**, 865 (1965).  
 87. L. Claisen, O. Manasse, Ber., **22**, 526 (1889).  
 88. H. Rheinboldt, O. Schmitz-Dumont, Lieb. Ann., **444**, 113 (1925).  
 89. L. Kaplan, H. Kwart, P. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2341 (1960).  
 90. I. Hisatsune, R. Miller, J. Chem. Phys., **38**, 49 (1963).  
 91. A. B. Burg, D. E. McKenzie, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3143 (1952).  
 92. Ch. Addison, J. Levis, J. Chem. Soc., **1951**, 2843.  
 93. A. B. Burg, G. W. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1964 (1948).  
 94. Lewis, R. G. Wilkins, J. Chem. Soc., **1955**, 56.  
 95. J. Lewis, D. B. Sowerby, Там же, **1957**, 1617.  
 96. J. Lewis, D. B. Sowerby, Там же, **1963**, 1305.  
 97. J. Lewis, D. B. Sowerby, Rec. trav. chim., **75**, 615 (1956).  
 98. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, ИЛ, М., 1962, стр. 264.  
 99. M. Ohno, M. Okamoto, K. Nukada, Tetrahedron Letters, **1965**, 4047.  
 100. J. D. Roberts, E. R. Turnbull, W. Bennett, R. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3116 (1950).  
 101. C. D. VerNooy, C. S. Rondestvedt, Там же, **77**, 3584 (1955).  
 102. Н. С. Зефиров, Усп. химии, **34**, 1272 (1965).  
 103. M. Campos, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4480 (1954).  
 104. H. Kwart, R. Miller, Там же, **78**, 5678 (1956).  
 105. K. Alder, G. Stein, Lieb. Ann., **514**, 1 (1934).  
 106. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. Г. Бухаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 192.  
 107. H. C. Namapp, D. Swegle, Tetrahedron Letters, **1966**, 3303.  
 108. H. C. Зефиров, П. П. Кадзяускас, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, **36**, 1735 (1966).  
 109. G. Inglis, J. Schwarz, J. Chem. Soc., **1962**, 1014.  
 110. P. Manolopoulos, M. Mednick, N. Lichtin, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2203 (1962).  
 111. H. C. Зефиров, П. П. Кадзяускас, Ю. А. Устинюк, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, **36**, 764 (1966).  
 112. H. Rheinboldt, Lieb. Ann., **454—455**, 300 (1927).  
 113. H. Yale, Chem. Rev., **33**, 209 (1943).  
 114. W. W. Moyle, Ам. пат. 2152357 (1939); С. А., **33**, 5001 (1939).  
 115. I. I. Grebe, W. C. Vanman, H. A. Robinson, Ам. пат. 2366518 (1945); С. А., **39**, 1968 (1945).  
 116. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, 3, Изд. хим. лит., М.—Л., 1949.  
 117. К. А. Оглоблин, В. П. Семенов, ЖОХ, **29**, 2006 (1959).  
 118. К. А. Оглоблин, А. А. Потехин, ЖОХ, **31**, 2438 (1961).  
 119. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, ДАН, **167**, 571 (1966).

Вильнюсский государственный  
университет  
Московский государственный  
университет