

УДК 547.311.2; 547.317.2

НИТРОАЦЕТИЛЕНЬ

К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская и А. А. Петров

В обзоре рассматриваются способы получения, строение, ИК-, ПМР- и УФ-спектры, физические и химические свойства нового класса соединений — нитроацетиленов.

Библиография — 83 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	744
II. Получение нитроацетиленов	745
III. Строение и физические свойства	746
IV. Химические свойства	749

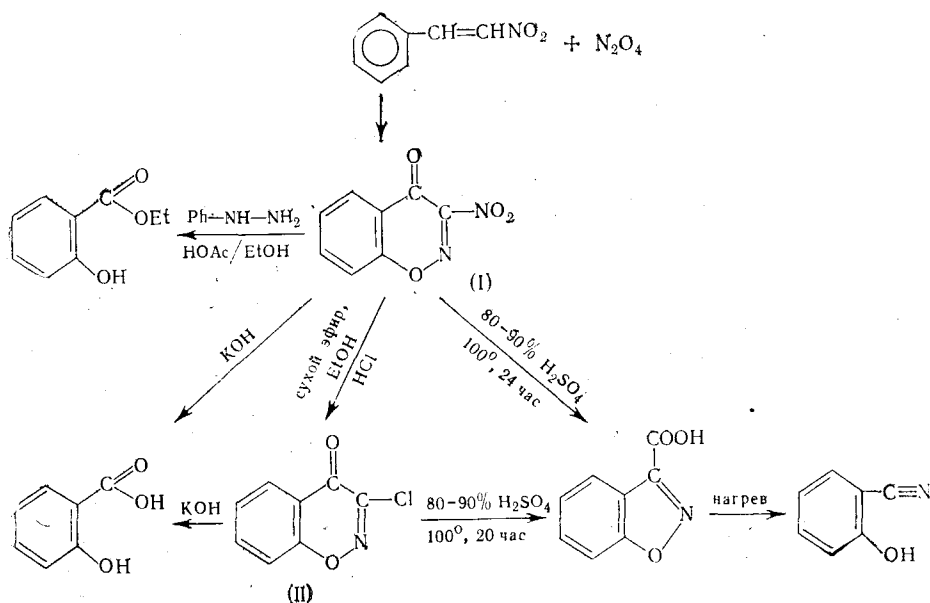
I. ВВЕДЕНИЕ

Нитроацетилены — новый, еще мало исследованный класс органических соединений, интересный сочетанием энергоемкой тройной связи с электроноакцепторной нитрогруппой. Особое внимание привлекают α -ацетиленовые нитросоединения, для которых сопряжение π -электронной системы с электрофильной нитрогруппой открывает широкие возможности использования в органическом синтезе.

Если по методам получения и разнообразным превращениям этиленовых нитросоединений уже к 1950 г. накопился обширный материал, то систематическое изучение ацетиленовых нитросоединений началось, по существу, только с 1969 г. В настоящей статье обобщены результаты работ, опубликованных до начала 1973 г.

Первое упоминание о нитроацетиленах относится к 1903 г.¹, когда Виланд реакцией окислов азота с коричневым альдегидом получил с небольшим выходом желтое кристаллическое вещество брутто-формулы $C_8H_4N_2O_4$. Этому соединению, на основании данных элементарного анализа и определения молекулярного веса, Виланд (ошибочно) приписал строение *p*-нитрофенилнитроацетилена. Правда, автор не исключал и другие возможные структуры.

p-Нитрофенилнитроацетилен, по-видимому, значительно позже впервые получил Новиков с соотр.² нитрованием β -нитростирола тетраокисью азота, однако попытки воспроизвести эту реакцию не увенчались успехом: вместо нитроацетилена был выделен (как, вероятно, и Виландом¹) 1-нитро-2-азахромон (3-нитро-4Н-1, 2-бензоксазин-4-он)³ (I), строение которого строго доказано химическим путем и данными спектров ПМР, ИК и УФ³⁻⁵.



Позднее дегидрогалогенированием с помощью аминов 1-нитро-1-бромалкенов⁶ и 1-нитро-1-бром-2-фенилэтилена⁷ были получены тяжелые темно-красные масла, которым авторы приписали строение α -нитроацетиленов.

Так, 1-нитро-1-бром-2-фенилэтилен при обработке диэтиламинем превращался в масло, которое при перегонке взрывалось, моментально реагировало с реактивом Байера и не обесцвечивало бромную воду. Молекулярный вес и содержание азота отвечали формуле фенилнитроацетилена. Однако и эти опыты воспроизвести не удалось³.

Лишь в 1969 г. Егер и Фие впервые описали надежный способ синтеза *трет.*-бутилнитроацетилена и его гомологов⁸. Эти исследования в дальнейшем были расширены³.

Из несопряженных нитроацетиленов до настоящего времени получены только гексанитропроизводные⁹.

Недавно были получены также 1,4-гексанитробутиин-2⁹, 1-нитроалкен-1-ины-3¹⁰⁻¹³ и ряд элементоорганических нитробутенинов — производных кремния и германия¹⁴.

Из функциональных производных нитроацетиленов известны только гликоли¹⁵⁻¹⁶.

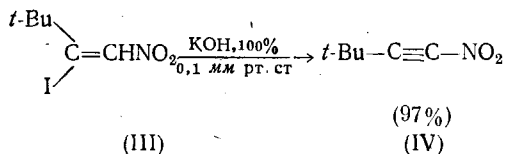
II. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОАЦЕТИЛЕНОВ

Простейшие α -нитроацетилены были получены (по аналогии с нитроалкенами) дегидрогалогенированием галогеннитроалкенов, образующихся в результате присоединения NO_2X [$\text{X}=\text{Cl}$ ¹⁷⁻²⁰, $\text{X}=\text{I}$ ²¹] к ацетиленовым соединениям.

Наиболее подходящим для этих целей оказалось нитроенирование. Трудности вызывал второй этап реакции — дегидроенирование, для осуществления которого применялись³ различные реагенты: третичные амины, ацетат натрия в диметилформамиде (ДМФ), окись серебра в эфире, *трет.*-бутилат калия; течение реакции контролировалось по интенсивности полосы тройной связи в ИК-спектрах конечных продуктов.

Наиболее эффективным дегидрогалогенирующим агентом оказалась гидроксид калия.

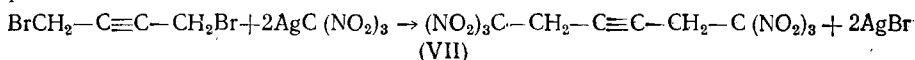
Так, пропусканием 1-нитро-2-иод-3,3-диметилбутена-1 (III) через трубку со щелочью, нагретую до 110—120°, был получен *трет.*-бутилнитроацетилен (IV) (выход 96—97%, чистота продукта по данным ГЖХ 98—100%).



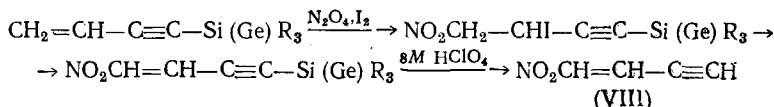
Аналогично были получены в чистом виде нитроацетилены с изопропильным (V, выход 74%) и *n*-пропильным (VI, выход 28%) радикалами. *n*-Бутил- α -нитроацетилен выделялся в смеси с исходным продуктом. Образование фенолнитроацетилена устанавливалось спектроскопически ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 2240 см^{-1}); малая летучесть осложняла его дальнейшую очистку³.

Дегидроиодированию обычно подвергались стереоизомерные смеси исходных йоднитроалкенов; использование индивидуальных *цис*- и *транс*-изомеров не приводило к увеличению выхода.

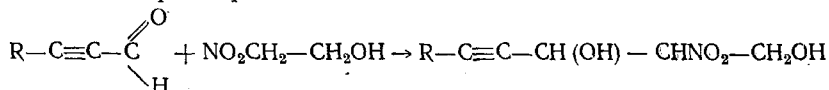
1,1,1,4,4,4-Гексанитробутин-2 (VII) был получен с 72%-ным выходом обменной реакцией 1,4-дибромбутина-2 с тринитрометановой солью серебра⁹:



4-Триалкилсилил (гермил)-1-нитробутен-1-ины-3 образуются при дегидроиодировании ацетатом свинца продуктов присоединения тетраоксида азота и иода к соответствующим элементоорганическим винилацетиленам¹²⁻¹⁴. Гидролитическое расщепление связи C—Эл в элементнитробутинах приводит к 1-нитробутен-1-ину-3¹¹ (VIII):



Ацетиленовые нитрогликоли получали конденсацией ацетиленовых альдегидов с нитроспиртами^{15, 16}:



III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Изучение физических свойств α -нитроацетиленов позволило сделать определенные выводы о сопряжении высокоэлектрофильной нитрогруппы с C \equiv C-связью.

α -Нитроацетилены — светлые желтовато-зеленые жидкости с сильным лакриматорным запахом, похожим на запах низших нитроолефинов.

УФ-спектры нитроацетиленов напоминают УФ-спектры *транс*-нитроолефинов. Коротковолновая полоса УФ-спектров нитроацетиленов bathochromно смещается по сравнению с нитроолефинами, а коэффициент экс-

ТАБЛИЦА 1

УФ-спектры α -нитроалкилацетиленов и их этиленовых аналогов³

№№ пп	Соединение	$\lambda_1(\pi-\pi^*)$ нм	$\lg \epsilon_1$	$\lambda_2(\pi-\pi^*)$ нм	$\lg \epsilon_2$	Растворитель
1	$t\text{-Bu}-\text{C}\equiv\text{CNO}_2$	238	3,90	290	1,5	<i>n</i> -Гексан
2	$i\text{-Pr}-\text{C}\equiv\text{CNO}_2$	239	3,81	290	2,2	Циклогексан
3	$n\text{-Pr}-\text{C}\equiv\text{CNO}_2$	235	3,88	290	2,7	<i>n</i> -Гексан
4	$t\text{-Bu}-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ (транс)	228	4,02	310—320	2,8	<i>n</i> -Гептан
5	$i\text{-Pr}-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ (транс)	227	3,70	—	—	<i>n</i> -Гептан
6	$\text{Me}-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ (транс)	225	4,01	295—310	2,9	<i>n</i> -Гептан

тинкции понижается, что характерно для ацетиленовых систем при сопоставлении их с этиленовыми аналогами²².

Предполагается, что поглощение при 290 нм (плечо) связано со слабым $\pi-\pi^*$ -переходом в нитрогруппе фрагментов $-\text{C}\equiv\text{CNO}_2$ ^{22, 23}.

В ИК-спектрах α -этиленовых нитросоединений полоса асимметричных валентных колебаний сопряженной нитрогруппы лежит в области 1517—1530 см^{-1} , а полоса симметричных валентных колебаний ~ 1340 —1350 см^{-1} . Разность частот асимметричного и симметричного валентных колебаний, являющаяся важной характеристикой для нитроолефинов, составляет, таким образом, $\Delta\nu \sim 180 \text{ см}^{-1}$. Замещение при β -углеродном атоме нитроалкенов атома водорода атомом брома приводит к увеличению частот асимметричного и уменьшению частоты симметричного колебаний и значительному увеличению разности этих частот ($\Delta\nu = 218 \pm \pm 7 \text{ см}^{-1}$)^{24, 25}.

В ИК-спектрах нитроацетиленов полосы симметричного и асимметричного колебаний нитрогруппы очень интенсивны, причем последние смещены в область более коротких волн (1510—1515 см^{-1}) по сравнению с нитроолефинами и галогеннитроолефинами^{3, 24, 25}; значение $\Delta\nu$ составляет $\sim 165 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, наиболее сильно сопряжение нитрогруппы с кратной связью сказывается на интенсивности полосы симметричных валентных колебаний нитрогруппы: в спектрах нитроацетиленов эта полоса намного интенсивнее полосы асимметричных колебаний, тогда как в спектрах нитроолефинов интенсивности этих полос приблизительно равны (в спектрах алифатических нитроалканов полосы симметричных колебаний нитрогруппы имеют среднюю интенсивность)²⁶.

В ИК-спектрах α -нитроацетиленов наблюдается расщепление полосы поглощения тройной связи (табл. 2), что характерно для дизамещен-

ТАБЛИЦА 2

Характеристические частоты нитроацетиленов в ИК-спектрах³

Соединение	$\nu_{\text{NO}_2}, \text{ см}^{-1}$		$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{C}-\text{N}}, \text{ см}^{-1}$
	асимм.	симм.		
$t\text{-Bu}-\text{C}\equiv\text{CNO}_2$	1515	1330	2235 (с) 2270 (сл)	730
$i\text{-Pr}-\text{C}\equiv\text{CNO}_2$	1510	1345	2245 (с) 2210 (сл)	730
$n\text{-Pr}-\text{C}\equiv\text{CNO}_2$	1515	1348	2260 (с) 2200 (сл)	730

ных ацетиленов. (Например, для трифторпропина и перфтордиметил-ацетилена^{3, 27}, см. также табл. 3.) Происхождение дополнительных полос объясняется механическими взаимодействиями; их считают также обертонами или составными полосами. Однако причина расщепления

ТАБЛИЦА 3

Соединения	$\nu_{C\equiv C}$, cm^{-1}	Ссылки на литературу
<i>t</i> -Bu—C≡CH	2105	28
<i>t</i> -Bu—C≡C—CONH ₂	2245 2230	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—COOEt	2260 2230	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—CN	2325 2270	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—NMe ₂	2260 2230	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—N(Ph)Me	2280 2245	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—NO ₂	2270 2235	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—Cl	2243 2170	27
<i>t</i> -Bu—C≡C—Br	2216	27
<i>t</i> -Bu—C≡C—I	2191	27
Me ₃ SiC≡C—NO ₂	2165	27
Me ₃ SiC≡C—Cl	2137	27
Me ₃ SiC≡C—Br	2126	27
Me ₃ SiC≡C—I	2100	27

полосы поглощения тройной связи до сих пор является объектом дискуссии^{22, 27, 28}.

Сравнение ИК-спектров галогензамещенных ацетиленов с *трет.*-бутильным и триметилсилильным радикалом показало, что в последнем случае наблюдается снижение $\nu_{C\equiv C}$ на 106—90 cm^{-1} .

Для триметилсилилнитроацетилена ($\nu_{C\equiv C}$ 2165 cm^{-1}) по сравнению с *трет.*-бутилнитроацетиленом наблюдается закономерное в этом ряду смещение полосы валентных колебаний C≡C-связи в низкоэнергетическую область на ~10 cm^{-1} , а также снижение ее интенсивности, что может быть следствием π — d -взаимодействия в группировке $\text{—Si—C}\equiv\text{C}$.

Полоса 730 cm^{-1} , относимая к валентным C—N-колебаниям, постоянная для всех нитроацетиленов³.

Сведения по спектрам ПМР нитроалкенов весьма ограничены^{29, 30}.

Спектры ПМР *трет.*-бутил-, изопропил- и *n*-пропилнитроацетиленов, как и следовало ожидать, оказались очень простыми и содержали только сигналы, отвечающие протонам алкильных радикалов.

ТАБЛИЦА 4

Соединение	δ , м. д.	$\Delta\delta$, м. д.	Ссылки на литературу
<i>t</i> -Bu—CH=CH ₂	1,00	—	31
<i>t</i> -Bu—CH=CHNO ₂	1,15	0,15	3
<i>t</i> -Bu—C≡CH	1,20	—	31
<i>t</i> -Bu—C≡CNO ₂	1,34	0,14	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—COOEt	1,32	0,12	3
<i>t</i> -Bu—C≡C—CN	1,32	0,12	3

Приведенное в табл. 4 смещение сигналов протонов радикала Me₃C, находящегося в α -положении к кратной связи, под влиянием различных электрофильных заместителей (все соединения взяты в виде растворов в CCl₄) иллюстрирует влияние нитрогруппы.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

α -Нитроацетилены — весьма неустойчивые соединения. Они изменяются при хранении или нагревании значительно быстрее, чем низшие нитроалкены^{32, 33}, 1-нитробутадиен-1,3³⁴, а также фторацетилены³⁵.

В условиях ГЖХ ($t=107-119^\circ$) *трет.*-бутилнитроацетилен (IV) не изменялся, изопропилнитроацетилен (V) подвергался разложению на 30—50%, а *n*-пропилнитроацетилен (VI) — на 80—90%.

С помощью ГЖХ и ИК-спектроскопии было найдено, что «период полураспада» при комнатной температуре соединения (IV) составляет 2—3 сут., для неочищенных образцов (V) 10 часов, а (VI) — 1—2 часа.

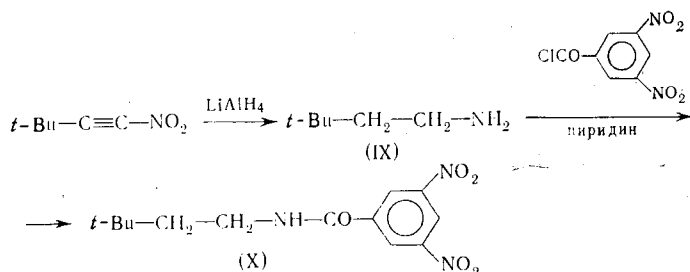
Наиболее подробно была исследована термическая устойчивость IV. Показано, что в 20%-ном растворе в толуоле IV разлагается при 80—85° на 50% за 30 мин. и почти полностью — за 10 час. Перегоняется IV при 55°/15 мм с частичным разложением; плавится при температуре около -3° .

В разбавленных растворах неполярных растворителей (IV) устойчив при 110—120°. Направление превращения нитроацетиленов при хранении и нагревании не установлено.

Индуктивный эффект нитрогруппы очень высок и сопоставим с индуктивным эффектом фтора³⁶. Поэтому можно было предполагать, что олигомеризация *трет.*-бутилнитроацетилена и *трет.*-бутилфторацетилена будет проходить аналогично. Трифторметилацетилен превращается при хранении в замещенные изомеры бензола и некоторые тетрамерные продукты^{37, 38}. Однако после месячного стояния при комнатной температуре продукты олигомеризации (IV), по данным ГЖХ, содержали наряду с исходным (IV) более 20 соединений, из которых удалось выделить лишь один аддукт (выход — 1%), отвечающий формуле $C_{12}H_{18}N_4O_8$ (две молекулы *трет.*-бутилнитроацетилена в сочетании с молекулой N_2O_4).

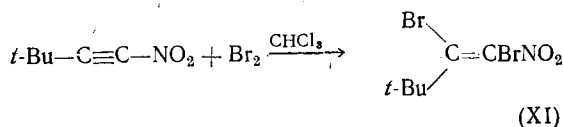
1. Гидрирование

Для доказательства строения (IV) было проведено его каталитическое гидрирование над окисью платины, при этом была получена смесь ожидаемого амина (IX) и, как показал спектр ПМР, димерного соединения — соответствующего симм. дизамещенного гидразина³. Восстановление IV литийалюминийгидридом в эфире привело к амину (IX), который выделяли в виде 3,5-динитробензойного производного (X)³⁹:



2. Бромирование

Реакция *трет.*-бутилнитроацетилена с бромом в хлороформе протекает с небольшим разогреванием и приводит к 1,2-дибром-1-нитроэтилену с почти количественным выходом:



ПМР-спектр последнего содержит синглет с $\delta = 1,5$ м. д., отвечающий протонам *трет.*-бутильной группы, смещенный в более слабое поле по сравнению с исходным нитроацетиленом³.

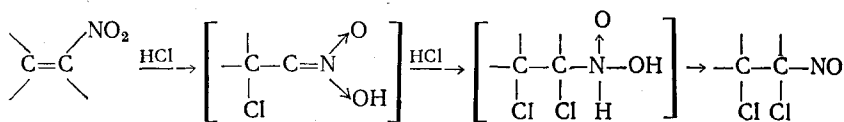
Механизм этой, казалось бы, элементарной реакции требует специального обсуждения. Реакция брома с олефинами и ацетиленами рассматривается как электрофильное присоединение⁴⁰.

Однако факт ускорения бромирования замещенных толанов (независимо от природы заместителей)⁴¹ позволил предположить, что первая стадия в этих некатализируемых реакциях — присоединение нуклеофила⁴². В случае нитроолефинов и нитроацетиленов картина еще более усложняется вследствие возможности кислотного катализа⁴³ следами HBr и HCl , присутствующими в хлороформе и обеспечивающими нуклеофильную атаку брома.

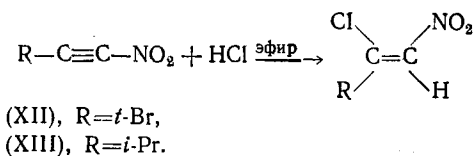
Недостаток экспериментальных данных не позволяет предсказать стереохимическую последовательность как катализируемого, так и некатализируемого присоединения к нитросоединениям, содержащим кратные связи.

3. Гидрохлорирование

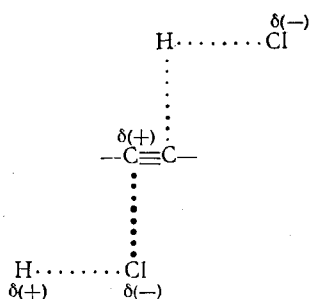
Известно, что взаимодействие нитроолефинов с безводным хлористым водородом представляет собой сложную последовательность реакций⁴⁴, приводящих с нитроолефинами, не имеющими α -водородного атома, к 1,2-дихлор-1-нитрозоалканам⁴⁵:



Гидрохлорирование нитроацетиленов (IV) и (V) даже при избытке HCl протекает по-иному — с количественным образованием исключительно *цис*-2-хлор-1-нитроолефинов³:



Таким образом, ожидаемое по аналогии с нитроолефинами 1,4-присоединение в случае нитроацетиленов не имело места. Вероятно, механизм присоединения хлористого водорода к нитроацетиленам иной, чем в случае нитроолефинов. *Транс*-присоединение хлористого водорода к тройной связи обычно рассматривают как реакцию электрофильного присоединения 3-го кинетического порядка (реакция типа Ad_3 3). При этом переходное состояние можно представить следующей схемой³:



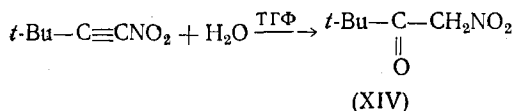
Известно, что присоединение HCl к активированным ацетиленовым системам, например, ацетилендикарбоксилатам, начинается нуклеофильной атакой⁴⁶⁻⁴⁸ и завершается быстрым протонированием. Так как нитроацетилены должны быть еще более электрофильными системами, то, по-видимому, в этом случае присоединение происходит по тому же механизму.

4. Гидратация

Вода вызывает полимеризацию низших нитроолефинов^{44, 49, 50}. Подбор условий, устраняющих полимеризацию, позволил провести присоединение воды по двойной связи с последующим расщеплением продукта присоединения на карбонильное соединение и нитроалкан. Эта реакция в щелочных условиях обратима. В результате реакции получается альдоль. Тип реакции — ретроальдовый^{51, 52}.

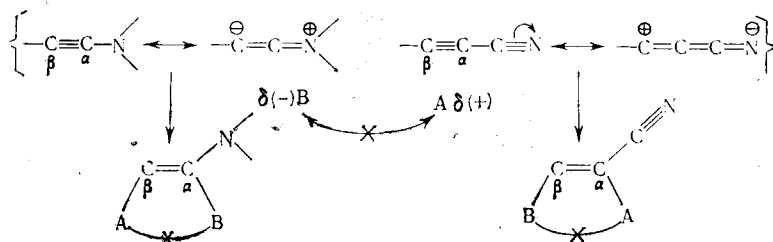
При обработке нитроэтилена холодным разбавленным раствором серной кислоты был выделен промежуточный нитроспирт⁵³.

Трет.-бутилнитроацетилен гидратируется намного легче нитроолефинов и в мягких условиях (ТГФ, 20°, 24 часа) гладко превращается в 3,3-диметил-1-нитробутанон-2 (XIV)³:



5. Нуклеофильное присоединение

По аналогии с нитроалкенами следовало ожидать, что нитроацетилены окажутся склонными к реакциям нуклеофильного присоединения. Замещенные ацетилены, сопряженные с нуклеофильными и электрофильными группировками, различаются порядком присоединения к ним нуклеофилов.



Аналогия в электрофильных свойствах нитрогруппы и фтора может быть распространена на химическое поведение нитро- и фторацетиленов⁵⁴. Близость электроотрицательностей нитрогруппы и фтора следует из сопоставления хим. сдвигов в спектрах ПМР систем $\text{Me}-\text{X}$, связанных с электроотрицательностью заместителя X (табл. 5), а также из

ТАБЛИЦА 5

Химические сдвиги протонов в $\text{Me}-\text{X}$ (растворитель CCl_4)³

X	NO_2	F	Cl	Me_2N^+	CN	H
δ м. д.	4,72	4,67	3,46	3,33 *	2,32	0,13 **

* в CF_3COOH

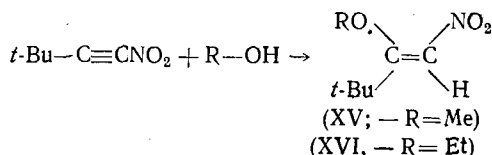
** газ

работы³⁷, в которой рассчитаны значения электроотрицательностей органических функциональных групп, исходя из химических сдвигов и констант спаривания в 5-эндозамещенных норборненах.

Присоединение спиртов и аминов. α -Нитроацетилены обладают высокой электрофильной реакционной способностью. Реакции с нуклеофильными реагентами самого устойчивого из изученных α -нитроацетиленов — трет.-бутилнитроацетилена (IV) — протекают без катализаторов при $-30 \div +20^\circ$. Электрофильность тройной связи в этом соединении значительно повышена по сравнению с тройной связью в аналогично построенных гетерозамещенных ацетиленов⁵⁵ и двойной связью в их этиленовых аналогах⁵⁶⁻⁵⁸.

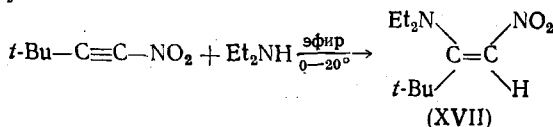
Показано, что IV в метаноле и этаноле в мягких условиях (комнатная температура, 24 часа; отсутствие катализатора) гладко превращается в соответствующие *цис*-нитровиниловые эфиры (выход 95%).

Повышенная интенсивность в ИК-спектрах полос двойной связи ($1615, 1618 \text{ см}^{-1}$) подтверждает беспрепятственное сопряжение двойной связи с нитрогруппой, что возможно только в *цис*-форме нитровинилового эфира³.



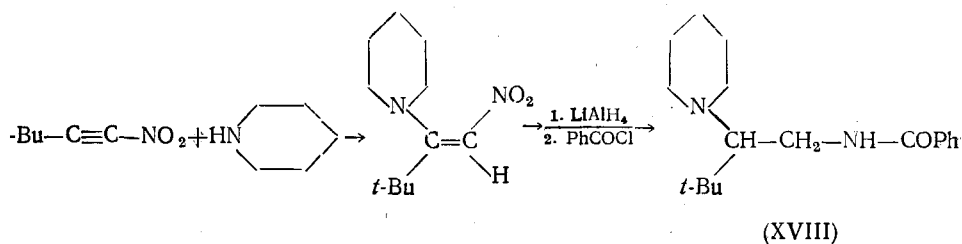
Известно, что аммиак, первичные и вторичные алифатические амины легко присоединяются к нитроолефинам⁴⁹, а также вызывают их полимеризацию⁵⁰.

Реакция IV с алифатическими аминами протекает экзотермично и завершается воспламенением. Однако в эфирном растворе в случае диэтиламина в контролируемых условиях с хорошим выходом образуются ожидаемые аддукты³:

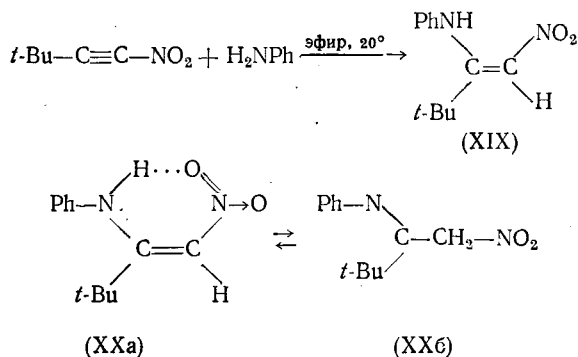


Продукт присоединения пиперидина к IV в чистом виде не выделялся, а идентифицировался в виде бензоильного производного продукта

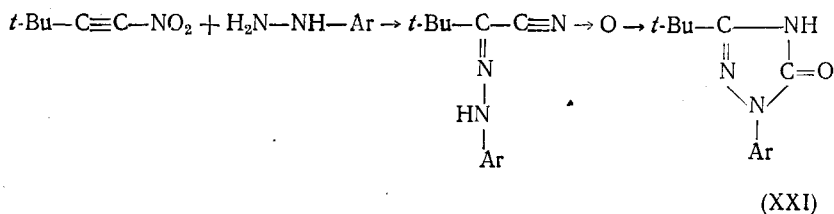
его гидрирования (XVIII):



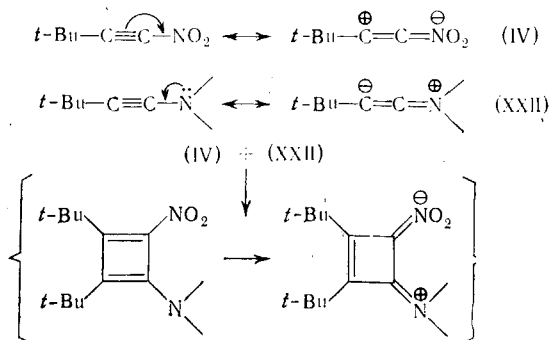
В случае анилина реакция протекает с образованием нормального продукта *транс*-присоединения (XXa), находящегося в равновесии с таутомером (XXб):



Недавно Фие с сотр.⁵⁹ показали, что при взаимодействии IV с арил-гидразинами образуются 1,3-дизамещенные 1,2,4-триазилины-5 (XXI):



Высокая и противоположная поляризация *трет*-бутилнитро- и амино-ацетиленов позволяла предположить возможность прямого сочетания этих соединений в цикlobутадиеновую систему по схеме:



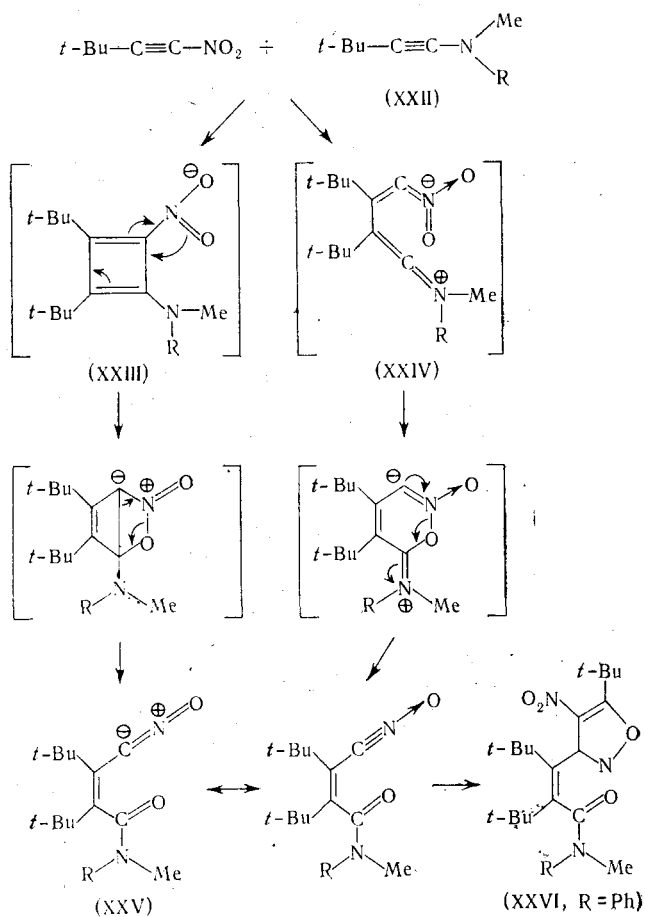
Попытки синтеза подобных систем на основе α -нитроенаминов, предложенные Бреслоу с сотр.⁶⁰, оказались неудачными.

В то же время, по данным ИК-спектроскопии реакция **IV** с **XXIIa** протекает количественно с образованием соединения (**XXVa**) (схема 1), которое, однако, удалось выделить лишь с 29%-ным выходом. Аналогично (с выходом 21%) было выделено соединение (**XXVb**); в этом случае, кроме того, протекает конкурирующая реакция 1,3-диполярного присоединения **IV** к **XXVb**, приводящая к образованию изоксазольного производного (**XXVI**)³.

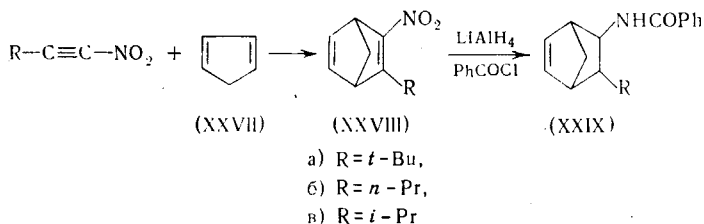
6. Реакции диенового синтеза

Известно, что скорость реакций диенового синтеза увеличивается при введении электронодонорных заместителей в диены и электроноакцепторных в диенофилы («правило Альдера») ^{61, 62}. На основании этого можно было предположить, что если *трет.*-бутильная группа в **IV** не создает пространственных затруднений, то реакция 1,4-циклоприсоединения **IV** будет облегчена в случае электрообогащенных алициклических диенов.

Схема 1³

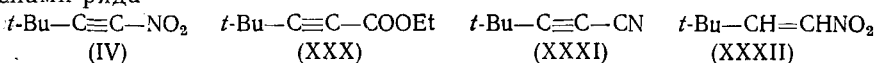


Однако из большого набора диенов (2,3-диметилбутадиен-1,3, циклопентадиен (ЦПД), циклогексадиен-1,3, циклогептадиен-1,3, циклооктотетраен, тетрациклон, фуран, 2,5-диметилфуран, дифенилизобензофуран) только ЦПД (XXVII) — один из самых реакционноспособных диенов^{61, 62} — легко вступает в реакцию с IV, а также V и VI с образованием соответствующих аддуктов (XXVIII). При этом скорость образования аддуктов превосходила скорость димеризации ЦПД.

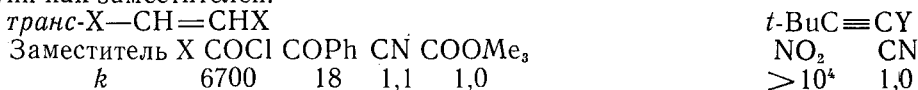


Разделение аддуктов (XXVIII) и димера ЦПД осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле. Соединение (XXVIIIа) получали с высоким выходом в виде желтой жидкости, окислявшейся при стоянии на воздухе. Аналогичные соединения (XXVIII, б, в) были еще более чувствительны к воздуху. Несмотря на трудности в очистке, продукт (XXVIIIб) удалось идентифицировать с помощью ГЖХ и спектроскопии ПМР³.

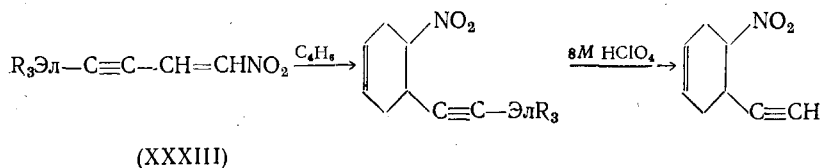
Известно, что по сравнению с другими диенофилами нитроолефины обладают наиболее высокой реакционной способностью по отношению к ЦПД^{63, 64}. Однако для получения информации об относительной реакционной способности — C≡C—NO₂-системы, следовало сравнить, например, IV с другими ацетиленовыми системами, высокая диенофильность которых уже известна. При этом стерические условия должны быть равными, поэтому были специально синтезированы XXX и XXXI. Показано³, что отношение констант скоростей реакций ЦПД с IV и другими членами ряда



превышает 10⁴. По-видимому, более показательным было бы сравнение реакционной способности IV и хлорангидрида *трет.*-бутилацетиленкарбоновой кислоты³, так как установленные значения констант скорости реакции диенового синтеза с ЦПД (*k*) для соединений *транс*-XCH=CHX⁶⁵ и *t*-BuC≡CY свидетельствуют о близости влияния COCl и NO₂-групп как заместителей.

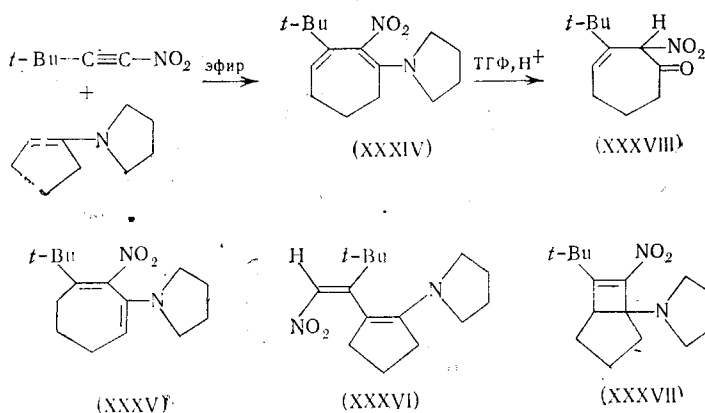


В качестве диенофилов использовались также 4-триалкилсилил- и 4-триалкилгермил-1-нитробутен-1-ины-3¹¹ (XXXIII). Однако конденсация указанных соединений с алкадиенами-1,3 (дивинилом, ЦПД) протекает только по олефиновой группировке, причем образующиеся аддукты легко расщепляются в кислой среде по связи Si—C или Ge—C:



Своеобразно протекает реакция IV с циклопентен-1-ил-N-пирролидином⁶⁶.

По аналогии с реакцией енаминов с нитроолефинами⁶⁷⁻⁷⁶ и с олефинами, содержащими другие электрофильные заместители^{67, 68, 77-80}, а также с ацетиленовыми системами^{66, 80-83}, в данном случае можно было бы ожидать образования четырех продуктов: производного циклогептадиена (XXXIV), его таутомера (XXXV), продукта алкилирования по Сторку (XXXVI), производного циклобутена (XXXVII):



Однако спектр ПМР. полученного аддукта показал присутствие только циклогептадиеновой структуры (XXXIV). Строение аддукта (XXXIV) подтверждено также мягким кислотным гидролизом, приводящим к α -нитрокетону (XXXVIII).

Присоединение енаминов к нитроацетиленам протекает сложно, многостадийно, что подтверждается отличием ИК-спектра, снятого немедленно после завершения реакции, от ИК-спектра продукта, полученного после перекристаллизации. В начале, по-видимому, образуется неустойчивый продукт (XXXVII) (ориентация присоединения определяется стерическими препятствиями *цис-трет.*-бутильной группы), который и перегруппировывается в выделенный XXXIV. Реакция нитроацетиленов с циклическими енаминами является удобным синтетическим методом расширения цикла на два углеродных атома⁶⁶.

Приведенные в настоящем обзоре данные свидетельствуют об отсутствии полной аналогии в поведении этиленовых и ацетиленовых нитросоединений. Изучение нитроацетиленов только начато, и можно ожидать, что в ближайшее время будут получены новые интересные доказательства взаимного влияния атомов в соединениях этого класса, связи между их электронной структурой и реакционной способностью, а также выявлены их разнообразные синтетические возможности.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Wieland, Lieb. Ann., 328, 154 (1903).
2. С. С. Новиков, В. М. Беликов, В. Ф. Демьяненко, Л. В. Лапшина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1295.
3. V. Jäger, Nitroacetylenes. Synthesis and Reactions of a New Class of Compounds, Das Doktorgrad Naturwiss. Fak. Friedrich — Alexander — Univ. Erlangen — Nürnberg, 1970.
4. E. G. Bishop, O. L. Brady, J. Chem. Soc., 1926, 810.
5. E. Liegler, E. Nolken, Monatsh. Chem., 92, 1062 (1962).

6. J. Loevenich, J. Koch, U. Pucknat, Ber., 63, 636 (1930).
7. J. Loevenich, H. Gerber, Ber., 63, 1707 (1930).
8. V. Jäger, H. G. Viehe, Angew. Chem., 81, 259 (1969).
9. P. O. Towney, Пат. США 3040105 (1962); C. A., 57, 13609 (1962).
10. А. А. Петров, К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская, ЖОХ, 34, 3513 (1964).
11. К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская, А. А. Петров, Там же, 42, 1064 (1972).
12. А. И. Вильдавская, К. Б. Ралль, А. А. Петров, ЖОХ, 3, 434 (1967).
13. А. И. Вильдавская, К. Б. Ралль, Там же, 4, 959 (1968).
14. А. И. Вильдавская, К. Б. Ралль, А. А. Петров, ЖОХ, 41, 1279 (1971).
15. C. A. Grob, F. Gadiant, Helv. chim. acta, 40, 1145 (1957).
16. E. F. Jenny, J. Druery, Там же, 42, 401 (1959).
17. W. Steinkopf, M. Kühnel, Ber., 75, 1323 (1942).
18. H. Britzinger, K. Pfannstiel, Ztschr. anorg. Chem., 255, 326 (1948).
19. H. H. Schlubach, A. Braun, Lieb. Ann., 627, 28 (1959).
20. J. Iwai, K. Tomita, J. Ide, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 13, 118 (1965); C. A., 62, 14541e (1965).
21. T. E. Stevens, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 80, 338 (1958).
22. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2nd Ed., J. Wiley and Sons, Inc., New York — London — Sidney, 1968.
23. E. A. Braude, E. R. H. Jones, G. G. Rose, J. Chem. Soc., 1947, 1104.
24. В. В. Перекалин, А. С. Сопова, Непредельные нитросоединения, «Химия», М.—Л., 1966.
25. Т. Я. Паперно, Кандид. диссерт., ЛГПИ им. А. И. Герцена, Л., 1972.
26. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1963.
27. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», М., 1971.
28. N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev., 6, 1 (1952).
29. Y. V. Baskov, T. Urbanski, M. Witanowski, L. Stefaniak, Tetrahedron, 20, 1519 (1964).
30. F. I. Carroll, C. Kerbow Sandra, E. Wall Monrol, Canad. J. Chem., 44, 2115 (1966).
31. W. D. Wilk, A. L. Allred, B. A. Koven, J. A. Marshall, J. Chem. Soc., (B), 1969, 565.
32. В. В. Перекалин, А. С. Сопова, Усп. химии, 24, 611 (1955).
33. В. В. Перекалин, А. С. Сопова, Непредельные нитросоединения, Госхимиздат, Л., 1961.
34. А. А. Петров, К. Б. Ралль, А. И. Вильдавская, ЖОХ, 1, 240 (1965).
35. H. G. Viehe, E. Franchimont, Chem. Ber., 95, 319 (1962).
36. P. Laszlo, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 85, 2709 (1963); D. H. McDaniel, A. Yingst, Там же, 86, 1334 (1964).
37. H. G. Viehe, R. Merelyi, J. E. Moth, Angew. Chem., 76, 922 (1964).
38. H. G. Viehe, Angew. Chem., 77, 768 (1965).
39. A. P. Howe, H. B. Hass, Ind. Eng. Chem., 38, 252 (1946).
40. П. Сайкс, Механизмы реакций в неорганической химии. «Химия», М., 1971.
41. H. Sinn, Angew. Chem., 69, 754 (1957).
42. H. Sinn, S. Hopperdietzel, P. Sauerman, Monatsh. Chem., 96, 1036 (1965).
43. E. S. Could, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1964.
44. R. L. Heath, J. D. Rose, J. Chem. Soc., 1947, 1485.
45. N. Levy, J. D. Rose, Quart. Rev., 2, 358 (1948).
46. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Вийе, «Химия», М., 1973, стр. 126.
47. Г. Ф. Дворко, ДАН УССР, 1959, 498.
48. Г. Ф. Дворко, Д. Ф. Миронова, Укр. хим. ж., 31, 195 (1965).
49. R. L. Heath, J. D. Rose, J. Chem. Soc., 1947, 1486.
50. H. Hopf, M. Capaul, Helv. chim. acta, 43, 1898 (1960).
51. B. Prieb, Lieb. Ann., 225, 319 (1884).
52. L. Haitinger, Там же, 193, 374 (1878).
53. H. Wieland, E. Sakellarios, Ber., 52, 899 (1919).
54. H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, M. Dekker, Inc. New York — London, 1969, гл. 9.
55. См.⁴⁶, стр. 88.
56. G. Hesse, R. Hatz, H. König, Ann., 709, 79 (1967).
57. P. A. S. Smith, Open-Chain Nitrogen Compounds, New York — Amsterdam, 1966, т. 2, гл. 14.
58. А. В. Топчиев, Нитрование углеводов и других органических соединений, Изд. АН СССР, М., 1956.
59. G. Derycke, V. Jäger, J. P. Putzeys, M. van Meerssche, H. G. Viehe, Angew. Chem., 10, 447 (1973).
60. R. Breslow, D. Kiselevich, M. J. Mitchell, W. Fabian, K. Wendel, J. Am. Chem. Soc., 87, 5132 (1965).
61. J. Sauer, Angew. Chem., 78, 233 (1966), Inter. Ed., 5, 211 (1966).
62. J. Sauer, Angew. Chem., 79, 76 (1967).
63. С. С. Новиков, Г. А. Швахгеймер, А. А. Дудинская, Усп. химии, 29, 187 (1960).

64. H. L. Holmes, *Org. Reactions*, 4, 60 (1948).
65. J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Naturforsch.*, 17b, 203 (1962).
66. E. Yoshii, S. Kimoto, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 17, 629 (1969).
67. J. Smuszkowicz, *Adv. Org. Chem.*, 4, 1 (1963).
68. G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Smuszkowicz, R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 207 (1963).
69. K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt, C. A. Kelly, *J. Org. Chem.*, 29, 801 (1964).
70. M. E. Kuehne, L. Foley, Там же, 30, 4280 (1965).
71. A. Risaliti, L. Marchetti, *Bull. Sci. Fac. chim. Ing. Bologna*, 22, 61 (1964); *C. A.*, 61, 10619 (1964).
72. A. Risaliti, S. Tattuta, M. Forschiassin, E. Valentin, *Tetrahedron Letters*, 1966, 1821.
73. A. Risaliti, M. Forschiassin, E. Valentin, Там же, 1966, 6331.
74. A. Risaliti, L. Marchetti, M. Forschiassin, *Ann. chim. (Roma)*, 56, 317 (1966); *C. A.*, 65, 8901 (1966).
75. A. Risaliti, M. Forschiassin, E. Valentin, *Tetrahedron*, 23, 1451 (1967); 24, 1889 (1968).
76. H. Feuer, A. Hirschfeld, E. D. Bergmann, Там же, 24, 1187 (1968).
77. K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt, C. A. Kelly, *J. Org. Chem.*, 26, 625 (1961).
78. K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Coodlett, J. G. Tweatt, Там же, 29, 813, 818 (1964).
79. A. Risaliti, E. Valentin, M. Forschiassin, *Chem. Commun.*, 1969, 233.
80. G. A. Berchotold, G. E. Uhlig, *J. Org. Chem.*, 28, 1459 (1963).
81. K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Tweatt, Там же, 28, 1462 (1963).
82. K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Coodlett, J. G. Tweatt, Там же, 28, 1464 (1963).
83. G. F. Huebner, I. Dorfmann, M. M. Robinson, E. Donoghue, W. G. Pierson, P. Strachman, Там же, 28, 3134 (1963).

Ленинградский технологический ин-т
им. Ленсовета